



**DÜZCE
ÜNİVERSİTESİ**

**BİLİM ve TEKNOLOJİ
DERGİSİ**

Düzce University
Journal of
Science & Technology

e-ISSN: 2148-2446

Cilt
Volume

10

Sayı
Issue

1

Ocak / January
2022

Düzce Üniversitesi
BİLİM ve TEKNOLOJİ DERGİSİ
DÜBİTED

<http://dergipark.org.tr/dubited>



Düzce University
JOURNAL of SCIENCE & TECHNOLOGY
DUBITED

<http://dergipark.org.tr/dubited>

Sahibi

Owner

Zafer AKBAŞ (Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü)

(D. Ü. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü adına)

(On behalf of D. U. Institute of Graduate Programs)

Editör

Editor

Uğur GÜVENÇ
Resul KARA
Pınar GÜLTEKİN
Ahmet DEMİR
Suat SARIDEMİR
Ümit AĞBULUT

Yardımcı Editörler

Assistant Editors

Keziban GEGİN
Ufuk ÇİFCİ
Vesile YALÇIN
Gamze ÇOBAN
Özlem ÖZKAN ÖNÜR

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

Publishing Manager

Zafer AKBAŞ

Yayın Kurulu

Editorial Board

Ahmet Bora KIRKLIKÇI, Karamanoğlu Mehmet Bey
Üniversitesi, Türkiye
Ahmet DEMİR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Ali ÇALHAN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Ali Etem GÜREL, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Ahmet DEMİR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Arif ÖZKAN, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye
Aytaç AYDIN, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Türkiye
Emre ÇELİK, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Engin EROĞLU, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Fatih TAŞPINAR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Fatih YILMAZ, Bayburt Üniversitesi, Türkiye

Fuat KARA, Düzce Üniversitesi, Türkiye
G. Alev ÖZKÖK, Hacettepe Üniversitesi, Türkiye
Hakan ARSLAN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Harun BAYRAKDAR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Hüseyin BUDAK, Düzce Üniversitesi, Türkiye
İrem DÜZDAR ARGUN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Koray ŞARKAYA, Pamukkale Üniversitesi, Türkiye
Mecit AKSU, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Mehmet ŞİMŞEK, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Melike ERDOĞAN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Mert YILDIRIM, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Metin TOZ, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi,
Türkiye
Mevlüt ERSOY, Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye
Muhammet GÜL, Munzur Üniversitesi, Türkiye
Murat EYVAZ, Gebze Teknik Üniversitesi, Türkiye
Murat Kadir YEŞİLYURT, Bozok Üniversitesi, Türkiye
Mustafa KARAGÖZ, Karabük Üniversitesi, Türkiye
Mustafa DAYI, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Nuray Benli YILDIZ, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Nuri ŞEN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Pınar GÜLTEKİN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Resul KARA, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Revna ACAR VURAL, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye
Salih Tunç KAYA, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Semih ÖZDEN, Milli Savunma Üniversitesi, Türkiye
Sercan SERİN, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi,
Türkiye
Serhat DUMAN, Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi,
Türkiye
Sinan TOKLU, Gazi Üniversitesi, Türkiye
Suat SARIDEMİR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Şerife Gülsün KIRANKAYA, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Tikendra Nath VERMA, Maulana Azad National
Institute of Technology, Hindistan
Turgay BİRTÜRK, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Uğur GÜVENÇ, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Ümit AĞBULUT, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Ümit ERGUN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Ümit YURT, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Yasin ŞALE, Gebze Teknik Üniversitesi, Türkiye
Yaşar Selman GÜLTEKİN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Yusuf ALTUN, Düzce Üniversitesi, Türkiye

Ulusal Danışma Kurulu
National Advisory Board

Adem ACIR, Gazi Üniversitesi, Türkiye
Adem ÇİÇEK, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Türkiye
Arif ÖZKAN, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye
Devrim AKGÜN, Sakarya Üniversitesi, Türkiye
Elif UZ, Uludağ Üniversitesi, Türkiye
Ercan ÖZGAN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Erol BURDURLU, Gazi Üniversitesi, Türkiye
Ethem TOKLU, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Fahri VATANSEVER, Uludağ Üniversitesi, Türkiye
Fatih TAŞPINAR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
H.Hüseyin CİRİTCİOĞLU, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Hakan AKTAŞ, Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye
Hakan ALTINÇEKİÇ, İstanbul Üniversitesi, Türkiye
Hakan HOCAOĞLU, Gebze Teknik Üniversitesi, Türkiye
İbrahim YÜCEDAĞ, Düzce Üniversitesi, Türkiye
İlyas UYGUR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
İsmail TORÖZ, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye
İsmet YILDIZ, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Mehmet BUDAKÇI, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Memiş IŞIK, Karabük Üniversitesi, Türkiye
Meral KEKEÇOĞLU, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Muharrem GÖKÇEN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Murat KALE, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Murat SİPAHİOĞLU, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Türkiye
Mustafa OKUTAN, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye
Raşit TURAN, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Türkiye
Salih TOSUN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Selçuk ÖZMEN, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Seyhan FIRAT, Gazi Üniversitesi, Türkiye
Suat SARIDEMİR, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Şerife Gülsün KIRANKAYA, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Uğur GÜVENÇ, Düzce Üniversitesi, Türkiye
Yasin KIŞIOĞLU, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye
Yusuf AVCI, Bahçeşehir Üniversitesi, Türkiye
Zeki DEMİR, Düzce Üniversitesi, Türkiye

Uluslararası Danışma Kurulu
International Advisory Board

Abdelilah SLAOUI, Universite de Strasbourg, France
Clay S. GLOSTER, North Carolina A&T University,
USA
Daniel BREAZ, University of Alba Lulia, Romania
Luis ROSEIRO, Coimbra Institute of Engineering,
Portugual
Marwan BIKDASH, North Carolina A & T State
University, USA

Sadık ARTUNÇ, Mississippi State University, USA
Salim HIZIROĞLU, Oklahoma State University, USA
Thomas C. CULBRETH, North Carolina State
University, USA

Cilt
Volume

10

Sayı
Issue

1

Ocak / January
2022

Ürün Bilgisi

Product Information

Yayıncı

Publisher

Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Düzce University Institute of Graduate Programs

Sahibi

Owner

Zafer AKBAŞ (Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü)

(D. Ü. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü adına)

(On behalf of D. U. Institute of Graduate Programs)

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

Publishing Manager

Zafer AKBAŞ

Web Sayfası

Web Page

<http://dergipark.org.tr/dubited>

Basım Tarihi

Date of Publication

Ocak 2022

January 2022

Yayın Dili

Language

Türkçe / İngilizce

Turkish / English

Yayın Aralığı

Frequency

Yılda dört kez yayınlanır

Published four times in a year

Yayın Türü

Type of Publication

Sürelî yayın

Periodical

e-ISSN Numarası

e-ISSN Number

2148-2446

Yazışma Adresi

Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim
Enstitüsü Rektörlük Binası 3. Kat 81620
Düzce/TÜRKİYE

Telefon: +90 380 542 12 08

Fax: +90 380 542 12 38

E-posta: dubitedyayin@duzce.edu.tr

<http://dergipark.org.tr/dubited>
adresinden dergiye ilişkin bilgilere ve
makalelerin tam metnine ulaşılabilir.

Correspondence Address

*Düzce University Institute of
Graduate Programs Rectorship
Building 3rd Floor 81620
Düzce/TURKEY*

Phone: +90 380 542 12 08

Fax: +90 380 542 12 38

E-mail: dubitedyayin@duzce.edu.tr

*Instructions for authors and all
articles in this journal can be
reached at*

<http://dergipark.org.tr/dubited>

İÇİNDEKİLER

Sayfa

Makale

BİYOLOJİ/BİYOKİMYA/MOLEKÜLER BİYOLOJİ VE GENETİK/SU ÜRÜNLERİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 416-433 Kızılcasu (Kastamonu) Orman Planlama Birimi'nin Floristik Kompozisyonu, Hayat Formu ve Korotip Özellikleri
Floristic Composition, Life Form and Chorotype Features of Kızılcasu (Kastamonu) Forest Planning Unit
Mustafa KARAKÖSE

Derleme Makale / Review Article

- 109-116 Geleneksel Arıcılık Faaliyetleri Kapsamında Türkiye'de Yapılmış Etnobotanik Çalışmaların Değerlendirilmesi
A Review on Traditional Apicultural Activities in Terms of Ethnobotanical Studies in Turkey
Çağla ATSAY, Ernaz ALTUNDAĞ ÇAKIR

BİLGİSAYAR / YAZILIM MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 27-38 A Comprehensive Comparison of Binary Archimedes Optimization Algorithms on Uncapacitated Facility Location Problem
Kapasitesiz Tesis Yerleşim Problemleri Üzerinde İkili Arşimet Optimizasyon Algoritmalarının Kapsamlı Bir Karşılaştırması
Ahmet Cevahir CINAR
- 255-274 Operating Room Scheduling by Using Hybrid Genetic Algorithm
Hibrit Genetik Algoritma Kullanarak Ameliyat Odası Çizelgeleme
Tunahan TİMUÇİN, Serdar BİROĞUL
- 275-284 3B Yazıcılarda Kullanılan Farklı Tip Ekstüderlerin ANSYS Programı ile Termal Analizlerinin Gerçekleştirilmesi
Performing Thermal Analysis of Different Types of Extruders Used in 3D Printers with ANSYS Program
Hasan DEMİR, Atıl Emre COŞGUN
- 309-324 Discovering Sequential Source Code Patterns in Software Engineering

Derleme Makale / Review Article

- 465-475 Artificial Intelligence (AI) Studies in The TR Index: A Systematic Review
TR Dizin’de Yapay Zekâ (YZ) Araştırmaları: Bir Sistematik İnceleme Çalışması
Abdullah ORMAN, Özel SEBETCİ

ÇEVRE/ZİRAAT/JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 186-197 Tetrasiklin Antibiyotiğinin Zeolitte Adsorpsiyonu
Sorption of Tetracycline Antibiotic on Zeolite
Ashlı Şükriye ŞALCIOĞLU
- 216-232 Maxilon Blue GRL Boyar Maddesinin İllit Kil Minerali İle Gideriminin Optimizasyonu
Optimization of Maxilon Blue GRL Dye Removal By Illite Clay Mineral
Nilgün VOLKAN, Elif ÖZMETİN
- 300- 308 Sulu Çözeltilerden Organik Boyaların Giderimi İçin Selüloz Nanokristal Katkılı Aljinat Adsorbantın Üretilmesi ve Boya Giderim Veriminin Araştırılması
Production of Cellulose Nanocrystalline Additive Alginate Adsorbent for the Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions and Investigation of Dye Removal Efficiency
Çiğdem BALÇIK CANBOLAT, Bahar ÖZBEY ÜNAL

ELEKTRİK/ELEKTRONİK / ELEKTRİK ELEKTRONİK/ ENERJİ/ /BİOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 39-50 Tooth Instance Segmentation on Panoramic Dental Radiographs Using U-Nets and Morphological Processing
U-Net ve Morfolojik İşlemler Kullanılarak Panoramik Radyografiler Üzerinde Diş Örneği Bölütleme
Selahattin Serdar HELLİ, Andaç HAMAMCI
- 51-60 Femur Transvers Kırıklarında Plak ve İntramedüller Çivi Kullanımının Mekanik Yönden Değerlendirilmesi

Mechanical Evaluation of the Use of Plate and Intramedullary Nails in Femur Transverse Fractures

Ayberk DİZDAR, Talip ÇELİK, Arif ÖZKAN

85-95 Fuzzy Logic Based Control of a Fuel Cell/Battery/Ultra-capacitor Hybrid Power System via a Multi-Phase Multi-Input Converter
Çok-Fazlı Çok-Girişli Bir Dönüştürücü ile Yakıt Hücresi/Batarya/Ultra-kapasitör Hibrit Güç Sisteminin Bulanık Mantık Temelli Yönetimi
Aykut CAN, Furkan AKAR

356-366 IoT Tabanlı Enstrümantasyon Sistemi ile Farklı Frekansların Kurşun Asit Akülerin Desülfasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi
Investigation of the Effect of Different Frequencies on Desulphation of Lead Acid Batteries by IoT Based Instrumentation System
Murat KÖSEOĞLU, Özgür Fırat AYDIN

ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ/ENDÜSTRİYEL TASARIM MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

96-108 Belediyelerde İş Sağlığı ve Güvenliği Eğitimleri ile İşgörenler Tarafından Algılanma Düzeyi
Occupational Health and Safety Trainings in Municipalities and Perception Level of Employees
Hasan ERDOĞAN, Mehmet GÜMÜŞ, Hacer YUMURTACI AYDOĞMUŞ

434-447 Konfeksiyon İşletmelerinde Endüstri 4.0 Perspektifinde Akıllı Üretim Sistemleri Entegrasyonu İçin Bir Model Önerisi
A Model Proposal for Intelligent Production Systems Integration in the Context of Industry 4.0 in Apparel Enterprises
Aysun SAĞBAŞ, Hilal ÖZDİL

Düzeltilme Makalesi/ Erratum Article

516-521 Düzeltme: Mersin İlindeki Küçük ve Orta Ölçekli Mobilya İşletmelerinde Hammadde Sorunu Üzerine Bir Araştırma
Erratum: An Investigation on Problem of Raw Material at Small and Medium Sized Furniture Firms in Mersin Province, Turkey
Hasan SERİN, Mehmet CEYHAN

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ / MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 61-74 Changes in the Level of Compliance with Construction Workers' Occupational Health and Safety Legal Legislation (2013-2018) in the Five-Year Period
İnşaat İşçilerinin İş Sağlığı ve Güvenliği Yasal Mevzuatına Uyum Düzeyindeki Beş Yıllık Değişim (2013-2018)
Şahin Tolga GÜVEL
- 233-243 Endüstriyel Kenevir Sapı Atığının Farklı Bağlayıcılar ile Kenevir Betonunu Üretiminde Değerlendirilmesi
Utilization of Industrial Hemp Stems Waste in the Production of Hemp Concrete Using Different Binders
Murat ŞAHİN
- 448-464 Kaplama Malzemelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda Tahribatsız Kimyasal Analizleri
Non-Destructive Chemical Analyzes of Coating Materials in the Scanning Electron Microscope
Sinem BAŞKUT, Servet TURAN

KİMYA / FİZİK / MATEMATİK

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 14-26 Synthesis and Biological Evaluation of Imidazole-2-thione Fused Furazan as a New Biheterocyclic Scaffold
Yeni İki Hetero halkalı Bir Yapı Olarak İmidazol-2-tiyon ile Kaynaşmış Furazan Sentezi ve Biyolojik Değerlendirmesi
Gülşah KURT,, Fatih SEVGİ
- 75-84 Çan Linyiti ile Kayın Ağacı Odununun Sabit Yatakta Birlikte Yakılması
Co-combustion of Çan Lignite and Beech Wood in Fixed Bed
Melek YILGIN, Neslihan DURANAY, Dursun PEHLİVAN
- 117-127 Biosynthesis of Gold Nanoparticles (AuNPs) with Dimrit Raisin Extract and Their Degradation Activity for Water Contaminants
Altın Nanopartiküllerin (AuNP) Dimrit Kuru Üzüm Özütü İle Biyosentezi ve Su Kirleticileri İçin Bozunma Aktiviteleri
Diğdem TRAK, Yasin ARSLAN
- 128-138 1-(4-klorofenil)-3-metil-5-{4-[(2-metilfenil)metoksi]fenil}-1H-pirazol'ün Kristal Yapısı ve Hirshfeld Yüzey Analizi

Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 1-(4-chlorophenyl)-3-methyl-5-{4-[(2-methylphenyl)methoxy]phenyl}-1H-pyrazole

Abdullah AYDIN, Sümeyye TURANLI, Mehmet AKKURT, Erden BANOĞLU Nefise ÖZÇELİK

- 154-169 Preparation, Characterization and Investigation of Swelling Behavior of HEMA-Based Amphiphilic Semi-IPN Cryogels Containing Polymeric Linoleic Acid
Polimerik Linoleik Asit İçeren HEMA Bazlı Amfifilik Yarı IPN Kriyojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Şişme Davranışının Araştırılması
Cansu Meltem GÜREL, Koray ŞARKAYA, Abdülkadir ALLI
- 207-215 Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of Pyridine Based Ruthenium Complexes
Piridin İçeren Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özellikleri
Cigdem SAHİN
- 285-299 *De novo* transcriptome assembly reveals three alternative oxidase encoding genes in *Nymphaea alba* L.
De Novo Transkriptom Birleştirme Analizi *Nymphaea alba* L. Türünde Üç Alternatif Oksidaz Kodlayan Gen Olduğunu Göstermektedir
Ercan Selçuk ÜNLÜ, Gülgez Gökçe YILDIZ
- 379-384 AB Tipi Nikel(II) Ftalosiyanın Türevinin Sentezi, Agregasyon Özelliği ve Floresan Kuantum Verimi
Synthesis, Aggregation and Fluorescent Quantum Yield of AB TypeNickel(II) Phthalocyanine Derivative
Ömer GÜNGÖR
- 385-397 Application of PCR and PLS Tools for the Simultaneous Quantification of Praziquantel and Ivermectin Binary Mixtures in Veterinary Tablets
Veteriner Tabletlerinde Prazikuantel ve İvermektinin Eş Zamanlı Ölçümü için PCR ve PLS Yöntemlerinin Uygulanması
Eda BÜKER, Erdal DİNÇ, Nagihan YAŞAR
- 398-415 2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin Monomerlerinin Ultrases Destekli Sentezi, İletken Polimerlerinin Hazırlanması ve Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi
Ultrasound Assisted Synthesis of 2,3-di(thiophene-3-yl)piperazine Monomers, Preparation of Their Conducting Polymers and Investigation of Their Supercapacitor Behaviors
Deniz YİĞİT

476-482 Cofinitely (Weak) G-Supplemented Lattices
Eşsonlu (Zayıf) G-Tümlenmiş Kafesler
Sultan Eylem TOKSOY

MAKİNE / MEKATRONİK / MALZEME / İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 1-13 Sürücülü Kendi Kendini Dengeleyen Bir Robotun Bulanık Mantıklı PID Kontrolü
Fuzzy Logic-PID Control of a Segway Robot with Its Rider
Ömür Can ÖZGÜNEY,Nuray KORKMAZ CAN,Hüseyin YILDIZ
- 139-153 Single-phase Boost-type Active Tracking AC-AC Voltage Regulator with an Improved Hybrid Control Technique
İyileştirilmiş Hibrit Kontrol Tekniği ile Tek Faz Yükseltici Tip Aktif İzleyen AA-AA Gerilim Regülatörü
Faruk YALÇIN,Felix A. HIMMELSTOSS
- 244-254 Deri Endüstrisi Atık Yağlarından Üretilen Biyodizelin Dizel Motor Yanma Performans ve Emisyonlarına Etkisinin İncelenmesi
Investigation of the Effect of Biodiesel Produced from Leather Industry Waste Oils on Diesel Engine Combustion Performance and Emissions
Oğulcan Mustafa İNAL, Ahmet KESKİN, Alaattin Osman EMİROĞLU, Mehmet ŞEN
- 367-378 Elektro Galvaniz İşleminin St37 Ankraj Elemanın Korozyon Mekanizmasına Etkisinin Araştırılması
Investigation of the Effect of Electro Galvanizing Process on Corrosion Mechanism of St37 Anchorage Element
Muhammed MARAŞLI, Volkan AKMAZ, Menderes KAM, Kader DİKMEN, Hüsnü GERENGİ

MİMARLIK / PEYZAJ MİMARLIĞI / ŞEHİR VE BÖLGE PLANLAMA

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 325- 341 Mevcut Bir Eğitim Yapısında Enerji Verimliliğini İyileştirmeye Yönelik Bir Analiz
An Analysis to Improve Energy Efficiency in an Existing Education Structure

Özlem GÜLAÇMAZ, Hüseyin BAŞDEMİR, Erdem GÜLAÇMAZ

- 483-496 Rekreasyon Amaçlı Mekânların Kullanımı Üzerine Bir Araştırma:
"Düzce Üniversitesi Konuralp Kampüsü Örneği"
A Study on the Use of Recreational Spaces: "The Case of Düzce
University Konuralp Campus"
Serir UZUN
- 497-515 Su Mimarisi ve Sarnıçlar; Ula Bozyer Sarnıcının Yeniden
İşlevlendirilmesi
Water Architecture and Cisterns; Reuse of Ula Bozyer Cistern
Murat Erdal DERE

Derleme Makalesi/ Review Article

- 342-355 Dikey Bahçelerin Kentsel Biyoçeşitliliğe Etkisi
Effect of Vertical Gardens on Urban Biodiversity
Necmettin GÜR, Özgür KAHRAMAN

ORMAN/ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ

Araştırma Makalesi/ Research Article

- 170-185 Polimerik Malzeme Kaplı Atık Kâğıtlardan Üretilen Kompozitlerin
Mekanik Özelliklerinin İstatistiksel Yöntemlerle İncelenmesi
Investigation of Mechanical Properties of Composites Produced
from Polymeric Material Coated Waste Papers by Statistical
Methods
Birol ÜNER, Zübeyde BÜLBÜL
- 198-206 Düzce-Kaynaşlı Yöresi Yapraklı ve İğne Yapraklı Ormanlarında
Tespit Edilen Bazı Böcek Türleri
Some Insect Species in Deciduous and Coniferous Forests of
Düzce-Kaynaşlı Region
Fatma TEFEK, Beşir YÜKSEL, Nuray ÖZTÜRK



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Sürücülü Kendi Kendini Dengeleyen Bir Robotun Bulanık Mantıklı PID Kontrolü

 Ömür Can ÖZGÜNEY^a  Nuray KORKMAZ CAN^{a,*}  Hüseyin YILDIZ^b

^a Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa, İstanbul, TÜRKİYE

^b Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Teknik Bilimler MYO, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa, İstanbul, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: nkorkmaz@iuc.edu.tr
DOI: 10.29130/dubited.854786

ÖZ

Endüstri ve tıp alanında, kendi kendini dengeleyen robotlar hakkında tüm dünyada yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Bu tip robotların kullanım alanının genişlemesiyle birlikte karşılaşılan en büyük sorunun, robotların kontrol mekanizmaları olduğu anlaşılmaktadır. Yapıları gereği kontrol edilmesi zor olan bu robotlar için literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde klasik kontrol metotlarının, bu tip robotları kontrol etmekte yetersiz kaldığı görülmektedir. Fakat klasik kontrolcüler kullanılarak geliştirilen yeni nesil karma kontrol metotlarının robotlara uygulanmasıyla birlikte robotların istenilen hareketleri daha hızlı ve kararlı bir şekilde gerçekleştirdiği gözlemlenmektedir. Bu nedenle, klasik kontrol metotlarından PID kontrolcü parametrelerinin, bulanık mantıklı kontrol metodu ile belirlenerek oluşturulan karma bir kontrol metodu bu çalışmada önerilmekte ve kendi kendini dengeleyen robota uygulanmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar incelendiğinde, sadece kendi kendini dengeleyen robotların analizinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Yapılan bu çalışmada sürücü de sisteme dahil edilerek analiz edilmiştir. İlk olarak iki tekerlekli kendi kendini dengeleyen robot modellenmiş ve bu sistem için sadece PID (oransal, integral ve türevsel) kontrolcü ve Bulanık Mantık-PID (Fuzzy Logic-PID) kontrolcü tasarlanmıştır. Bulanık Mantık-PID kontrolcünün değişken kazanım katsayılarına sahip olması klasik kontrolcülerden daha hızlı tepki vermesini sağlamaktadır. PID ve Bulanık Mantık-PID kontrolcüler ile elde edilen benzetim sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonunda Bulanık Mantık-PID kontrolcünün, kontrolcü kazanımlarını kendi kendine ayarlayabildiği ve istenilen hız ve pozisyona ulaşmakta başarılı bir performansa sahip olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kendi kendini dengeleyen robot, Bulanık mantıklı kontrol, PID kontrol

Fuzzy Logic-PID Control of a Segway Robot with Its Rider

ABSTRACT

The research on self-balancing robot has expanded in recent years at industrial and medical etc. areas around the world. The main problem of modelling these robots is the complexity of the control mechanisms. There are many studies in the literature for these robots which are difficult to control due to their structure. It is clear that classical control methods are insufficient to control such robots when the previous studies are investigated. However, the classical controllers combined with new generation control methods such as fuzzy logic are efficient to perform the desired movements of robots in a faster and more stable manner. Therefore, the conventional control methods, PID controller parameters are determined by fuzzy logic control and a new hybrid

controller is proposed then applied to self-balancing robot. In addition, when the previous studies are examined, it is seen that only self-balancing robots are analyzed. In this study, the driver was also included in the system and analyzed. This study is presented the modeling of two-wheeled self-balancing robot and the design of PID (proportional, integral and derivative) and Fuzzy-PID control for the system. These variable gains make the Fuzzy-PID controller stable with rapid response time than the conventional control methods. The simulation results with PID and Fuzzy-PID controller are compared. It is figured out that Fuzzy-PID controller has self-tuning capacities and satisfactory performance to achieve desired velocity and position.

Keywords: Segway robot, Fuzzy logic control, PID control

I. GİRİŞ

Çağımızın en önemli buluşlarından biri olan robotlar, üretim [1], sağlık [2-3], teknoloji [4], eğitim [5] vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanım alanının genişlemesiyle birlikte, robotlardan daha verimli bir şekilde fayda sağlanması için robotların modellenmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Belirli görevler için üretilmiş olan klasik robotlar, üretim süreçlerine uygun olarak verilen görevleri hızlı ve hassas olarak yerine getirebilmektedir. Ancak birden fazla görevin verilmesi halinde görev süreleri uzamakta, işlem hassasiyeti düşmektedir. Buna karşılık kendi kendini dengeleyen robotlar klasik robot yapılarına göre daha esnek hareket sağlayabilmekte ve değişen ortam şartlarına daha hızlı uyum sağlayabilmektedir. Bu nedenle son yıllarda kendi kendini dengeleyen robotların üretimine başlanmış ve yakın zamanda bu robotların, klasik robotların yerini almaları hedeflenmektedir.

Johnson vd. [6] çalışmalarında, nesne taşıyan, kendi kendini dengeleyen iki tekerlekli robot tasarlamış ve bu robotu geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri robotla, nesne taşıyan bir robotun düşmeden hareket edebilmesini amaçlamışlardır. Modeli oluşturmak için ters sarkaç sisteminin çalışma prensibini dikkate almışlardır. İstenilen hareketi gerçekleştiremeyen modelin, düzgün bir şekilde çalışması için PID ve LQR (doğrusal kvadratik kontrol) benzeri kontrol yöntemlerini modele uygulamışlardır. Benzetim sonuçlarını incelediklerinde, LQR kontrolcünün en iyi sonucu verdiğini gözlemlemişlerdir. Efe vd. [7]'nin yayınlamış oldukları çalışmalarında, model olarak iki tekerlekli kendi kendini dengeleyen robot kullanmışlardır. Lagrange metoduyla hareket denklemlerini elde edip, köklerini inceleyerek sistemi kararlı hale getirmişlerdir. Kararlılığı sağlanan sistemi mikro denetleyicilerle kontrol etmişlerdir. Tomasic vd. [8]'nin 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada uzaktan kumandalı, kendi kendini dengeleyen bir robot tasarlamış, üretimini gerçekleştirmiş ve kontrol etmişlerdir. Projelerindeki yazılımla birlikte, robot hareketini cep telefonu kullanarak kolay bir şekilde gerçekleştirebilmişlerdir. Birkaç farklı kontrol metodu uygulamışlar ve sonuçları karşılaştırdıklarında LQR kontrolcünün en iyi sonucu verdiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada da kendi kendini dengeleyen robota, aynı anda hız kontrolü ve dengeleme kontrolü gerçekleştirebilmek için kayan kipli kontrol yöntemi uygulanmıştır. Sistem Lyapunov fonksiyonu kullanılarak asimptotik kararlı hale getirilmiştir. Simülasyon sonuçları, önerilen kontrolcünün, parametre değişikliklerine ve dış bozuculara karşı hızlı ve üstün hız izleme ve kendi kendini dengeleme performansına sahip olduğunu göstermektedir [9]. An ve Li [10] çalışmalarında, Lagrange metodu kullanarak hareket denklemlerini elde ettikleri kendi kendini dengeleyen robota PID ve LQR kontrolcülerini uygulamışlardır. Simülasyon sonuçlarını incelediklerinde LQR kontrol yönteminin daha iyi sonuçlar verdiğini görmüşler ve sonraki çalışmalarında bu kontrol yöntemini kullanmaya karar vermişlerdir. Şen vd. [11]'nin hazırladıkları çalışmada iki tekerlekli kendi kendini dengeleyen robot için yapay sinir ağı ve bulanık mantık tabanlı bir yaklaşım geliştirmişlerdir. LQR kontrol verilerini iyileştirerek, yapay sinir ağı ve bulanık mantık tabanlı kontrolcü tasarlamışlardır. LQR kontrolcüyü ve yeni geliştirdikleri kontrol yöntemini karşılaştırmışlar ve sonuçta geliştirdikleri kontrol metodunun daha iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir. Wu ve Zhang, [12], 2011 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, kendi kendini dengeleyen robotun hızını kararlı hale getirmek için, kutup yerleştirme ve bulanık mantıklı kontrol yöntemlerini tasarlamışlardır. Tasarımın gerçekliğini ve uygulanabilirliğini test etmek için prototip üretim gerçekleştirmişlerdir. Test sonuçları her iki kontrolcünün de etkin ve verimli bir şekilde çalıştığını göstermiştir. Huang vd. [13]'nin çalışmalarında, dış bozucular ve belirsizlikleri barındıran iki tekerlekli ters sarkaç modeline tip-2 bulanık mantıklı kontrol sistemini uygulamışlardır. Çalışmanın

amacı, ters sarkacın denge durumunda istenilen hareketi yapmasıdır. Önerilen kontrol yaklaşımını, tip-1 bulanık mantıklı kontrol yöntemiyle karşılaştırmışlardır. Simülasyonlar, özellikle dış bozucu etkisi altındaki modelin, tip-2 yaklaşımıyla daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Ali ve Kadhim [14], H₂ kayan kipli kontrolcüyü ters sarkaç sistemine uygulamışlardır. Ters sarkacın dik durumda ve istenilen hareketi yapması için H₂ kontrol metodunu, kayan kipli kontrolcüyle birleştirmişlerdir. Geliştirdikleri kontrolcünün dış etkenlerden etkilenmediğini yaptıkları simülasyonlarla ispatlamışlardır. Kovacs vd. [15] ise iki tekerlekli kendi kendini dengeleyen robotun üzerine bir ters sarkaç yerleştirilmiş küçük boyutta deney sistemi kullanarak analizler yapmışlardır. Modelin kontrolünde geleneksel PID kontrolcü kullanılmıştır ve ters sarkacı sıfır derecede tutmaya çalışmışlardır. Yapılan denemeler sonucunda kontrolcü parametrelerinin ve örnekleme süresinin doğru seçimi ile sistemin dik konumunun stabilize edilebileceği gösterilmiştir.

Prabhakar vd.[16], hem simülasyon hem de gerçek zamanlı olarak doğrusal olmayan segway (kendi kendini dengeleyen robot) sisteminin modellenmesini, kontrolünü ve gerçekçi uygulamasını araştırmışlardır. Aracın kontrolünde PID, Genetik Algoritma tabanlı PID ve Model tahminli kontrolcü kullanmışlardır. Model tabanlı kontrolcünün, sistemi kontrol etmekte diğer iki kontrolcüye göre daha başarılı olduğu sonucuna varmışlardır. Bahsi geçen yayınlarda iki tekerlekli kendi kendine dengelenen robot modellerinde insan etkileşimini dikkate almamışlardır. Ciezkoski [17] kendi kendine dengelenen robot modeline sürücüyü de ekleyerek modellemiş ve deneyini yapmıştır. Aracın motor kontrolünde geri beslemeli bir kontrolcü kullanmıştır. Bu geri beslemeli kontrolcü ölçülen durum değişkenlerinin lineer bir fonksiyonu olacak şekilde seçilmiştir. Çalışmasında farklı kontrolcülerin performansını incelememiştir. Raheem vd.[18] çalışmalarında iki tekerlekli dengeleme robotunun konum kontrolünü ve stabilizasyon sorununu ele almışlardır. Robotun konum ve açıları kullanarak matematiksel modeli elde etmişlerdir. Bulanık Mantıklı Kontrol yöntemini de robotu dengelemek için tasarlamışlardır. Bulanık Mantıklı Kontrolcü ile elde edilen sonuçları, geleneksel PID kontrol ile karşılaştırarak, önerilen kontrolcünün etkinliğini göstermeye çalışmışlardır. Simülasyonlar, Bulanık Mantıklı kontrol yönteminin özellikle robotun stabilizasyonu açısından daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Mai vd. [19] iki tekerlekli dengeleme robotunun hareketini ve dengelenmesini, bulanık mantıklı- PID kontrolcü kullanarak düzenlemeye çalışmışlardır. Robotun dengelenmesi için bulanık mantıklı kontrol yöntemi geliştirilirken, PID kontrol robotun hareketini kontrol etmektedir. Geliştirilen hibrit kontrolcü, STM32F4 Keşif Kiti kullanılarak çalıştırılmıştır. Sonuçlar önerilen kontrol yönteminin başarılı olduğunu göstermektedir. Iwendi vd.[20] gelişmiş mobil ters sarkaç robotuna, 32 bit mikro denetleyiciye dayalı PD ve PI tipi gürbüz kontrolcüler uygulayarak, yeni bir tasarım robotu elde etmişlerdir. Robot, navigasyon işlemi sırasında Kalman filtre algoritmasına dayalı olarak iki tekerlek ve bir PD-PI denetleyicisi ile dengesini korumaktadır. Yapılan simülasyonlar, önerilen kontrol yönteminin dış etkenler dahilinde iyi sonuç verdiğini göstermektedir.

Literatür incelendiğinde, daha önceden yapılan çalışmaların çoğunda, kendi kendini dengeleyen robotun modellenmesinde sürücü etkisinin göz ardı edildiği görülmektedir. Yaptığımız çalışmada ise modelleme kısmında sürücünün varlığı dikkate alınmıştır. Ayrıca PID ve Bulanık Mantıklı kontrol yöntemi diğer çalışmalarda ayrı ayrı kullanılmış ama gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada, PID katsayıları Bulanık Mantıklı Kontrol yöntemiyle belirlenerek, sistem adaptif (uyarlamalı) hale getirilmiştir.

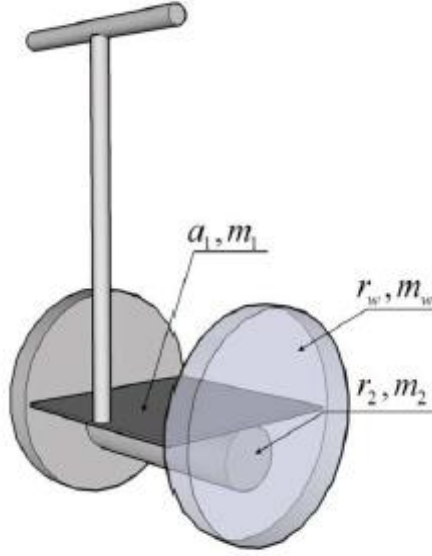
Bu çalışmanın amacı, kendi kendini dengeleyen robot ile sürücü etkileşiminin analiz edilmesidir. Günlük hayatta, kendi kendini dengeleyen robotlar insanların ulaşımını sağlamakta olup sürücü ile modellenmesi daha gerçekçi bir model elde edilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada amaç sürücünün yer ile yaptığı açının en hızlı şekilde azaltılmasıdır. Bunu durumun sağlanması için geleneksel PID kontrolcü ve Bulanık mantıklı kontrolcü ile kontrolcü katsayıları değiştirilen Bulanık Mantık-PID kontrolcülerini kullanılmıştır. Bu iki modelin performansları kıyaslanmıştır.

Bu çalışmanın ilk kısmında daha önce yapılan çalışmalara ve bu çalışmanın amacına yer verilmiştir. II. bölümde ise sürücülü kendi kendini dengeleyen robotun hareket denklemlerine değinilmiştir. Çalışmanın amacı olan PID kontrol ve Bulanık Mantıklı Kontrol yöntemleri III. Bölümde detaylı bir şekilde anlatılmıştır. IV. Bölümde ise yapılan simülasyon sonuçlarına yer verilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Son bölüm ise sonuçlar bölümüdür.

II. SÜRÜCÜLÜ KENDİ KENDİNİ DENGELİYEN ROBOTUN MODELLENMESİ

Bu bölümde genel olarak sürücülü kendi kendini dengeleyen robotun hareket denklemlerinin elde edilmesinden bahsedilmiştir. Şekil 1’de robotun fiziksel modeli gösterilmiş, Şekil 2 ve Şekil 3’te sürücünün sisteme eklenmesiyle elde edilen fiziksel görünümüne yer verilmiştir. Bu bölümde sistem parametreleri tanımlanmış, literatürden yararlanılan çalışmalara değinilmiştir. Modelin kinetik, potansiyel enerji tanımlamaları yapılmış, Lagrange denklemi kullanılarak elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

Sistem üç ana birleşenden oluşmaktadır; gövde, motorlar ve sürücü. Şekil 1’de modelin gövde kısmı görülmektedir. Gövde, platform ve tekerleklerden oluşmaktadır.



Şekil 1. Robot gövdesinin fiziksel modeli [17].

Gövdenin kütlesi m_1 ve m_2 'nin toplamına eşittir. Gövdenin atalet momenti denklem 1'deki gibi tanımlanmaktadır. (m_1 , modelin tabanındaki kare rijit parça, m_2 ise platformun geriye kalan parçalarının toplam kütlesi olarak ifade edilmektedir. a_1 ise platformun yan uzunluğunu ifade etmektedir.) [17]

$$J_p = \frac{1}{2} m_2 r_2^2 + m_2 r_2^2 + \frac{1}{12} m_1 a_1^2 \quad (1)$$

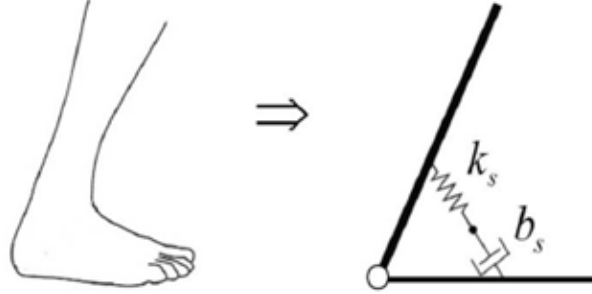
$$u = IR + nk_e \dot{\theta} \quad (2)$$

$$M_m = k_m \frac{(u + k_e (\dot{\alpha} - n\dot{\theta}))}{R} - k_w \dot{\theta} \quad (3)$$

Burada u ; motor voltajı, $\dot{\theta}$; motor dönüş hızı, I ; motor akımı, k_e ; geri EMF sabiti, k_w ; motor sürtünme katsayısı, n ; dişli oranı, R ; bobin direnci, J_p ; kendi kendini dengeleyen robotun toplam atalet momentini, $\dot{\alpha}$: platformun dönme hızını göstermektedir.

Bu modeldeki sürüş sistemi, iki DC motora sahip olup, motor parametre değerleri [21]'deki değerlere göre alınmıştır. Motor endüktansı ihmal edilmiş ve motorların yeterince küçük olduğu varsayımı yapılmıştır. Motorun toplam torku Denklem 3'teki gibi yazılabilir. [17]

Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran özelliklerinden biri, kendi kendini dengeleyen robotun sürücü ile birlikte modellenmesidir. Bu modelde sürücü, robotu öne ve arkaya doğru eğilerek hareket ettirdiği için platforma sabitlenmiş bir çubuk ile sistem modellenmiştir. Sürücülü segway tarzı robotlar incelendiğinde ilk dikkat çeken ayrıntı, sürücülerin ayak bileklerini bükmesidir. Bu çalışmada bu özellik dikkate alınmaktadır. (Winter vd. [22]), (Loram vd. [23]) yaptıkları çalışmada ayak bileği eklemine Şekil 2'deki gibi tanımlamışlardır.

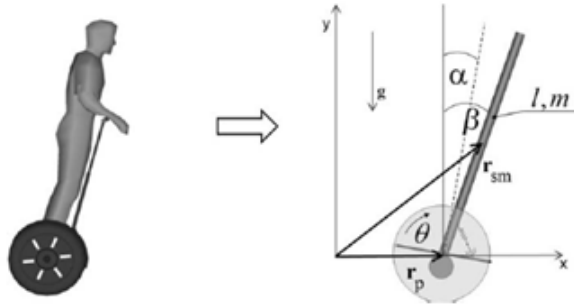


Şekil 2. Ayak bileği fiziksel modeli [24].

Şekil 2'de de görüldüğü gibi ayak bileği, birbirine eklemle bağlanan iki rijit çubuk ve çubuklar arasında bulunan yay ve sönüm elemanından oluşmaktadır. Sürücünün ayaklarının platformdan ayrılmadığı varsayılarak, ayak bileği tarafından üretilen toplam moment denklem 4'te verilmiştir [17].

$$M_s = T_u - k_s \phi - b_s \dot{\phi} \quad (4)$$

Denklem 4'te ifade edilen T_u ; ayak bileği momenti, k_s ; yay sabiti, b_s ; sönüm elemanı sabiti ve Φ ; ise eklem sapma açısını ifade eder. Sürücü, motorlar ve gövdeye sahip olan sistemin fiziksel modeli Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Sistemin fiziksel modeli [24].

Gövdenin konumu vektörel olarak Denklem 4 ile tanımlanır [17];

$$r_p = (\theta r_w, 0) \quad (5)$$

Burada θ tekerleklerin dönme açısını ifade etmektedir. Sürücünün kütle merkezinin konumu ise [17];

$$r_{sm} = r_p + \frac{1}{2}l(\sin(\beta), \cos(\beta)) = (\theta r_w + \frac{1}{2}l(\sin(\beta), \frac{1}{2}l(\cos(\beta))) \quad (6)$$

olarak ifade edilir.

B; y eksenine göre eğim açısını ifade etmektedir. Sürücünün kinetik enerjisi denklem 7'de tanımlanmıştır [17].

$$T_1 = \frac{1}{2} m \dot{r}_{sm}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{12} m l^2 \dot{\beta}^2 = \frac{1}{6} \dot{\beta}^2 l^2 m \cos(\beta) r_w + \frac{1}{2} \dot{\theta}^2 m r_w^2 \quad (7)$$

Platformun kinetik enerjisi;

$$T_2 = \frac{1}{2} J_p \dot{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \dot{\theta}^2 m_p r_w^2 \quad (8)$$

Motorun ve tekerleklerin kinetik enerjisi;

$$T_3 = \dot{\theta}^2 n^2 J_s + \frac{3}{2} \dot{\theta}^2 m_w r_w^2 \quad (9)$$

Sistemin toplam potansiyel enerjisi;

$$V = \frac{1}{2} g l m \cos(\beta) - g r_2 m_2 \cos(\alpha) + \frac{1}{2} k_s (\beta - \alpha)^2 \quad (10)$$

olarak tanımlanmaktadır. Potansiyel ve kinetik enerjileri tanımlanan sistemin Lagrange denklemleri kullanılarak dinamik denklemleri elde edilmiştir [17]. Hareket denklemlerinin elde edilmesinde Lagrange metodu kullanılmıştır. Lagrange metodu α , β ve θ bağımsız değişkenleri için uygulanarak sistemin dinamik davranışını yöneten ifadeler elde edilmiştir (Denklem 11). Bilgisayar hesapları α , β ve θ açılarının ikinci türevleri ile sistemin fiziksel parametreleri arasındaki bağıntıyı veren Denklem 11 kullanılarak yapılmıştır.

$$\ddot{\alpha} = -\frac{1}{J_p} \left\{ \begin{array}{l} \dot{\alpha} b_s - \dot{\beta} b_s + c_1 (\dot{\theta}_{SET} - \dot{\theta}) + g m_2 r_2 \sin(\alpha) + \alpha k_s - \beta k_s \\ + (2\dot{\theta} (k_m (k_3 - n k_e) - R k_w) - 2k_m (\dot{\alpha} (k_2 - k_e) + \alpha k_1)) / R \end{array} \right\}$$

$$\ddot{\theta} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} R r_w \left(12 \cos(\beta) ((\dot{\beta} - \dot{\alpha}) b_s + C_1 (\dot{\theta} - \dot{\theta}_{SET}) + (\beta - \alpha) k_s) - 3 g l m \sin(2\beta) + 4 \dot{\beta}^2 l^2 m \sin(\beta) \right) \\ - 8 l k_m (\dot{\alpha} (k_2 - k_e) + \alpha k_1) + 8 \dot{\theta} l (k_m (k_3 - n k_e) - R k_w) \end{array} \right\}$$

$$/ 1 \left\{ R \left(8 n^2 J_m + r_w^2 (-3 m \cos^2(\beta) + 4 m_p + 12 m_w + 4 m) \right) \right\}$$

$$\ddot{\beta} = \frac{3}{2 l^2} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\cos(\beta) r_w 16 l (k_m (\dot{\alpha} (k_2 - k_e) + \alpha k_1) + \dot{\theta} (k_m (n k_e - k_3) + R k_w))}{16 n^2 R J_m + R r_w^2 (-3 m \cos(2\beta) + 8 m_p + 24 m_w + 5 m)} + \\ \frac{\cos(\beta) r_w R r_w 12 \cos(\beta) ((\dot{\alpha} - \dot{\beta}) b_s + c_1 (\dot{\theta}_{set} - \dot{\theta}) + (\alpha - \beta) k_s)}{16 n^2 R J_m + R r_w^2 (-3 m \cos(2\beta) + 8 m_p + 24 m_w + 5 m)} + \\ \frac{\cos(\beta) r_w R r_w (3 g l m \sin(2\beta) - 4 \dot{\beta}^2 l^2 m \sin(\beta))}{16 n^2 R J_m + R r_w^2 (-3 m \cos(2\beta) + 8 m_p + 24 m_w + 5 m)} + \\ \frac{2(\dot{\alpha} - \dot{\beta}) b_s + 2 c_1 (\dot{\theta}_{set} - \dot{\theta}) + g l m \sin(\beta) + 2(\alpha - \beta) k_s}{m} \end{array} \right\} \quad (11)$$

III. KENDİ KENDİNİ DENGELİYEN ROBOTUN KONTROLÜ

A. PID KONTROL

PID kontrol, geleneksel kontrol yöntemlerinden biri olup, günümüzde kullanılan kontrol metotlarının temelini oluşturmaktadır. PID kontrol aslında bir geri bildirim mekanizmasıdır. Arzu edilen durum ile var olan durum arasında bir hata değeri hesaplanır ve bu hata değerini minimize etmek PID kontrolcünün temel amacıdır. Teorik olarak hata değerinin düşürülmesi kontrol yapısının içinde mevcut olarak bulunan oransal, türevsel ve integral denetçileri ile sağlanır.

$$u(t) = K \left[e(t) + \frac{1}{T_i} \int e(t) dt + T_d \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (12)$$

PID denetleyicinin transfer fonksiyonu denklem 12'de gösterilmiştir. $u(t)$; kontrol değişkeni, e ; hata terimi, K ; oransal kazanç, T_i ; oransal zaman sabiti, T_d ; türev zaman sabiti ifadelerini içermektedir. Bu sabit katsayılarının bulunmasında birkaç farklı yöntem vardır. Bu çalışmada Ziegler-Nichols metodu kullanılarak denetleyici katsayıları hesaplanmıştır.

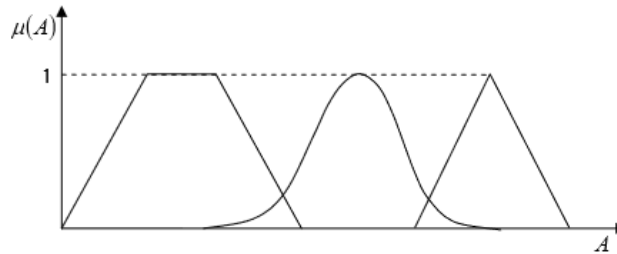
Tablo 1. Ziegler-Nichols kontrol parametreleri.

| Kontrolcü | K | T_i | T_d |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| P | $0,5 K_c$ | - | - |
| PI | $0,4 K_c$ | $0,8 T_c$ | - |
| PID | $0,6 K_c$ | $0,5 T_c$ | $0,12 T_c$ |

Tablo 1'de Ziegler-Nichols metoduna göre kazanç parametrelerini hesaplama yöntemi verilmiştir. K_c katsayısı sistemin salınım hareketi yapmaya başladığı değerdir. T_c katsayısı ise salınım anında ölçülen periyottur.

B. BULANIK MANTIKLI KONTROL

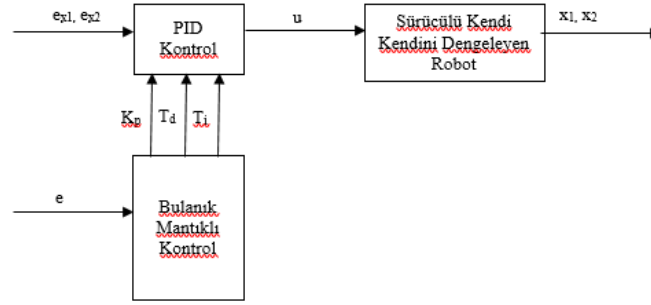
Zadeh, 1965 yılında bulanık küme teorisi adı altında bir çalışma sunmuştur [25]. Bu çalışmada klasik kontrol yöntemlerinden farklı olarak, kontrol yöntemlerinde mutlak sonuçlar dışında ara sonuçların da olması gerektiğini savunmuştur. Bu doğrultuda bulanık mantık teorisi ortaya atılmış ve daha sonra diğer araştırmacılar sayesinde bu teori geliştirilmiştir. Bulanık mantık sayesinde ara değerler üyelik fonksiyonları ile ifade edilir. Üyelik fonksiyonları üçgen, çan ve trapez gibi geometrik şekillerle ifade edilebilir (Şekil 4).



Şekil 4. Üyelik fonksiyonlarının çeşitli şekilleri [26].

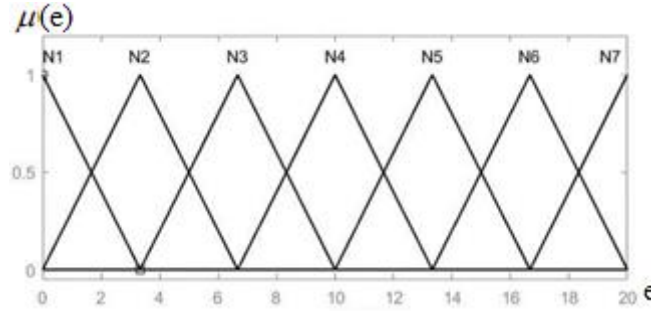
Bulanık mantıklı kontrol üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; bulanıklaştırma, sonuç çıkarma ve durulaştırma. İlk aşamada kullanılan değişkenler için sisteme giriş üyelik fonksiyonları tanımlanır. Diğer aşamada oluşturulan kural tablosuyla birlikte giriş üyelik fonksiyonlarına karşılık gelen çıkış üyelik fonksiyonlarına karar verilir. Son aşamada ise çıkış üyelik fonksiyonu bulanık değerlerden kesin değerlere dönüştürülür.

Bu çalışmada iki farklı kontrol kuralının avantajlarından yararlanarak yeni bir kontrol yöntemi tasarlanmıştır. PID kontrol gibi geleneksel ve hemen hemen her türlü sisteme uygulanabilen bir kontrolcüyle, bulanık mantıklı kontrolcü birlikte kullanılmıştır. PID kontrolün katsayıları bulanık mantıklı kontrol yöntemiyle bulunarak, geleneksel PID kontrol ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5'te bulanık mantıklı kontrolcüye ait blok diyagramı gösterilmiştir. PID kontrol kuralı için sistem hatası dikkate alınarak kontrolcü tasarlanmıştır. Bulanık mantıklı kontrolcü de ise giriş parametresi sistem hatası olarak belirlenmiş, çıkış parametreleri de PID kontrolde kullanılan kontrol parametreleri (K_p , T_d ve T_i) olarak belirlenmiştir. Böylece kontrol katsayıları adaptif hale getirilerek, sistemin daha az hata ile çalışması hedeflenmiştir.



Şekil 5. Bulanık mantıklı kontrolcünün blok diyagramı.

Kontrolcünün amacı insan ayağı ile hareket eden robotun dengede kalmasını sağlamaktır. Bu doğrultuda ilk aşamada bulanık mantıklı kontrol için giriş fonksiyonlarının belirlenmesi gerekir. Bu çalışmada, giriş fonksiyonu olarak sistem hatası seçilmiş ve üyelik fonksiyonları Şekil 6'da gösterilmiştir.



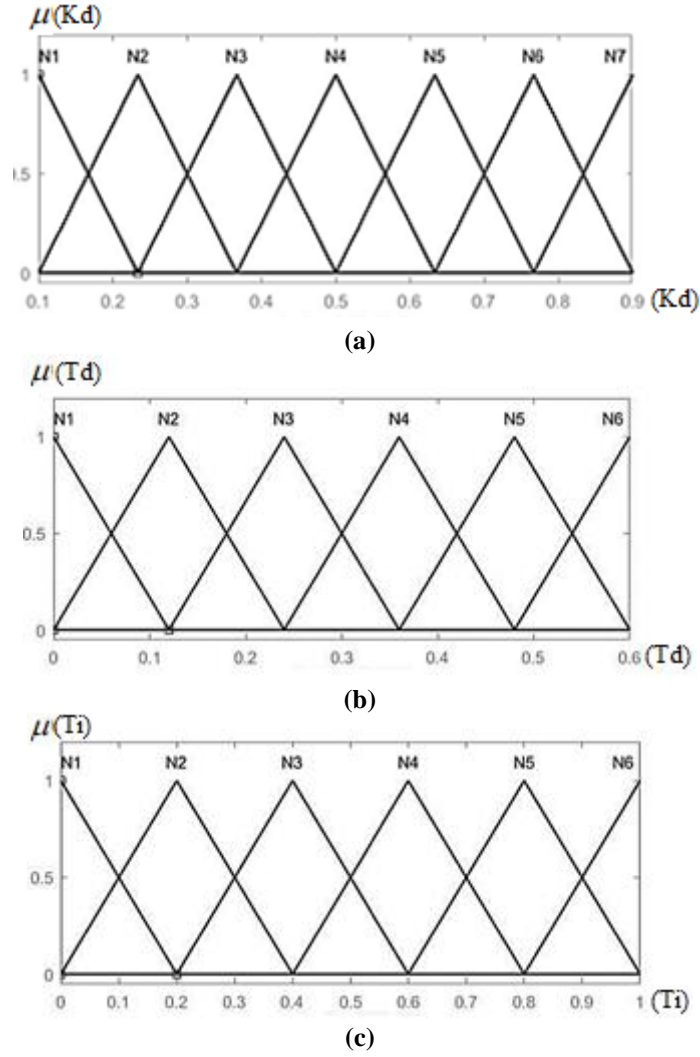
Şekil 6. Sistemin giriş üyelik fonksiyonu.

Kontrol kural tablosu, deneme yanılma yöntemiyle hazırlanmış olup Tablo 2'de gösterilmiştir. Kural tablosu literatürde var olan çalışmalardan referans alınabilir. Ancak Segway sistemlerinde literatürde Bulanık Mantıklı-PID çalışması olmadığı için kural tablosu deneme yanılma metodu ile belirlenmiştir. Örnek olarak; Eğer hata N1 ise K_p N4, T_d N3 ve T_i N4 değerlerini almaktadır. Hata N2 ise K_p N3, T_d N2 ve T_i N5 değerlerini almaktadır.

Tablo 2. Kontrol kural tablosu.

| e_1 | K_p | T_d | T_i |
|-------|-------|-------|-------|
| N1 | N4 | N3 | N4 |
| N2 | N3 | N2 | N5 |
| N3 | N7 | N1 | N3 |
| N4 | N5 | N2 | N3 |
| N5 | N6 | N3 | N4 |
| N6 | N3 | N3 | N4 |
| N7 | N2 | N2 | N2 |

Çıkış üyelik fonksiyonu olarak PID seçilmiş (K_p , T_d , T_i) ve üyelik fonksiyonları Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Sistemin çıkış üyelik fonksiyonları (a) K_p katsayısı, (b) T_d katsayısı, (c) T_i katsayısı.

IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tüm simülasyonlar için aynı üyelik fonksiyonları ve kural tablosu kullanılmıştır. Simülasyonda kullanılan parametre değerleri Tablo 3 ile verilmiştir.

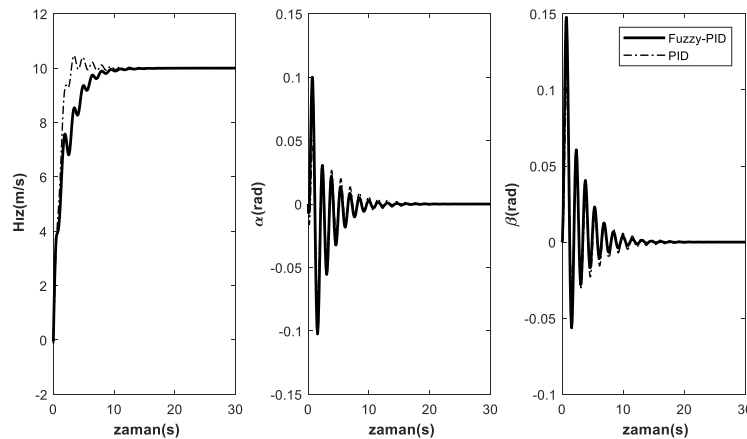
Tablo 3. Simülasyonda kullanılan model ve kontrolcü parametreleri [17].

| | | Parametre | Değeri | Birimi |
|---------------------|--|-------------------------------------|--------|----------------|
| Model Parametreleri | | Platformun kütlesi (m_p) | 26.7 | Kg |
| | | Platformun atalet momenti (J_p) | 0.712 | kgm^2 |
| | | Tekerleğin kütlesi (m_w) | 5.18 | Kg |
| | | Tekerleğin atalet momenti (J_w) | 0.096 | kgm^2 |
| | | Sürücünün kütlesi (m_u) | 80 | Kg |
| | | Sürücünün atalet momenti (J_u) | 13.1 | kgm^2 |

| | | | |
|------------------------|---------------------------------------|-------|----------|
| | Tekerlek yarıçapı (r_w) | 0.215 | M |
| | Sürücünün ağırlık merkezi (l_u) | 0.98 | M |
| | Ayak bileği yay katsayısı (k_s) | 850 | Nm/rad |
| | Ayak bileği sönüm katsayısı (b_s) | 350 | Nms/rad |
| | Motor momenti katsayısı (k_m) | 0.53 | Nm/A |
| | Motor SEM katsayısı (k_e) | 0.53 | Vs/rad |
| | Motor viskozitesi katsayısı (k_w) | 0.018 | Nms/rad |
| | Motor bobin direnci (R) | 0.21 | Ω |
| | Motor dişli oranı (n) | 7.27 | |
| PID Katsayıları | K_p | 0.6 | |
| | T_i | 1 | |
| | T_d | 0.25 | |

Simülasyonlar yapılırken ana gövdenin hareketini temsil eden β ve sürücünün üzerinde durduğu platformun açısını temsil eden α açılarının değişimi sürücünün dengesini direkt etkileyen faktörlerden olduğu için bu iki açının kontrolü sürücünün araç üzerinde dengesini koruması için çok önemlidir. Kontrolcülerin başarısını sınamak için kendi kendini dengelen robotlar için yüksek hızlara denk gelen $V=20$ m/s, $V=15$ m/s ve $V=10$ m/s olmak üzere üç hızda simülasyonlar yapılmıştır.

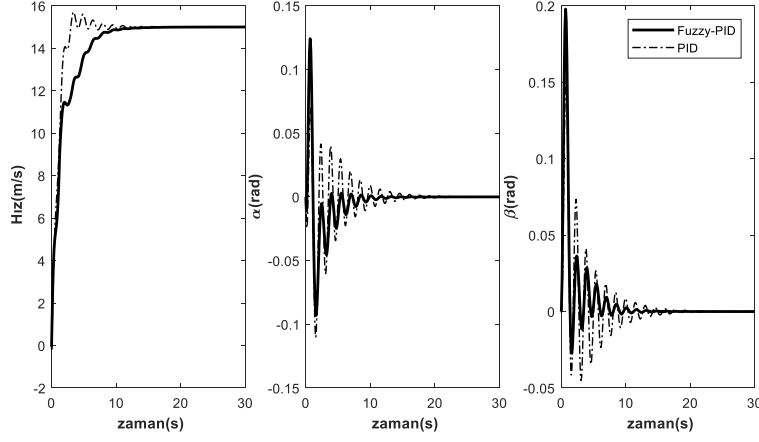
Şekil 7, 8 ve 9'da görüldüğü gibi Fuzzy-PID simülasyonlarında başlangıçta α ve β değerleri için yüksek açı değerleri almıştır. Sonrasında kayda değer bir azalma gözlenmektedir. Özellikle $V=20$ m/s ve $V=15$ m/s değerleri için yapılan simülasyonlarda gözle görülür iyileşmeler mevcuttur. Fuzzy-PID kontrolcünün performansı hız arttıkça artmıştır. PID kontrolcü kullanıldığında sürücünün maksimum gövde eğilmesi hızın 20m/s olduğu durumda 0.247 rad (14.15°) olmaktadır. Buna karşılık Fuzzy- PID kontrolcü kullanılarak bu açı 0.22 rad (12.6°) olmuştur. Bu durumda maksimum sürücü gövdesinin eğimi 1.547° azalmıştır. Fuzzy- PID kontrolcü kullanılarak sürücünün gövdenin salınımı 12. saniyede dengeye ulaşırken PID kontrolcünde 20. saniye civarında dengeye ulaşmıştır (Şekil 9). Hızın 15m/s olduğu durum için ise PID kontrolcü kullanıldığında sürücünün gövdesi 0.2 rad (11.46°) maksimum değişim göstermiştir. Fuzzy-PID kontrolcü ile sürücünün gövdesinin açısal değişimini 0.15 rad (8.59°) indirilmiştir (Şekil 9). 10 m/s hızda ise iki kontrolcünü de kullanılması sonucu önemli ölçüde değiştirmemiştir (Şekil 8).



Şekil 8. Sistemin 10 m/s hızdaki zaman cevapları.

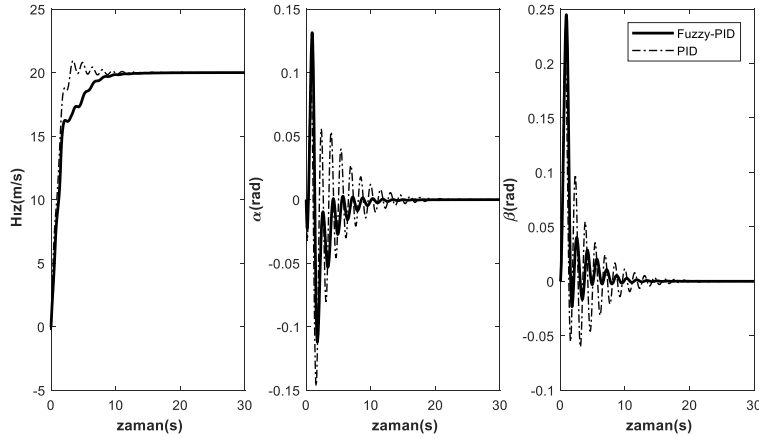
Şekil 9'de görüldüğü gibi sistem hedeflenen hıza daha kısa sürede ulaşmış olup α değeri PID kontrolcü ile yapılan simülasyonda 2 ile 10 saniye arasında 0,04148- 0,008 rad civarında değişirken aynı zaman diliminde Fuzzy-PID ile yapılan simülasyonlarda α açısı -0,005-0,0004 rad arasında

değişmektedir. Fuzzy-PID kontrolcü ile yapılan simülasyonlarda görülmektedir ki PID kontrolcüyeye göre daha hızlı ve kararlı bir şekilde istenilen hıza ulaşmıştır.



Şekil 9. Sistemin 15 m/s hızdaki zaman cevapları.

Şekil 10'da görüldüğü gibi sistem hedeflenen hıza daha kısa sürede ulaşmış olup α ve β değerleri Fuzzy-PID kontrolcü kullanarak hareket aralığı daha az değişip daha konforlu bir yolculuk sunmaktadır.



Şekil 10. Sistemin 20 m/s hızdaki zaman cevapları.

V. SONUÇ

Bu çalışmada, kendi kendini dengeleyen robot yapısı sürücü etkileşimi ile birlikte modellenmiş, geleneksel kontrol metotlarından PID ve Bulanık mantık (Fuzzy logic) kontrol metodu bir arada kullanılarak uyarlamalı (adaptif) bir kontrol algoritması oluşturularak kontrolcü performansı incelenmiştir. Aracın 10 m/s, 15m/s ve 20m/s olmak üzere 3 farklı hareket hızı için simülasyon çalışmaları yapılmıştır. 10m/s hız için yapılan simülasyon sonuçlarında PID ve Fuzzy-PID kontrolcülerinin sürücü gövde eğimi hareketleri birbirine çok yakındır. 15m/s ve 20m/s hızlarda kontrolcü performansları kıyaslandığında Fuzzy-PID kontrol algoritmasının geleneksel PID kontrol metodu sonuçlarına göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir (Şekil 9-10). Fuzzy-PID kontrolcü kullanarak yapılan hesaplamalarda gövdenin maksimum eğimi sırasıyla 8.59^0 ve 1.547^0 azalmıştır. Gövde eğiminin azalması sürücüye daha konforlu ve düşme riskini azaltan bir yolculuk sağlamaktadır.

Yapılan simülasyonlar, PID kontrolcü yapısı kullanılarak geliştirilen yeni nesil kontrol algoritmaları sayesinde daha hızlı cevap veren ve daha kararlı kontrol sistemleri oluşturulabildiğini göstermiştir.

Bu çalışmada sistem üzerinde bozucu etki oluşumları incelenmemiştir. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda kullanıcı nedeni ile veya sürüş esnasında oluşabilecek dış etkenler sisteme dâhil edilip sistemin çalışması tekrar incelenebilir.

VI. KAYNAKLAR

- [1] M. L. Nicora, R. Ambrosetti, G. J. Wiens ve I. Fassi, "Human–Robot Collaboration in Smart Manufacturing: Robot Reactive Behavior Intelligence," *J. Manuf. Sci. Eng.* vol. 143, no. 3, pp. 31009-31018, 2021.
- [2] T. T. Lewis, H. Kim, A. Darcy-Mahoney, M. Waldron, W. H. Lee ve C. H. Park, "Robotic uses in pediatric care: A comprehensive review," *J. Pediatr. Nurs.* vol. 58, pp.65-75, 2021
- [3] D. Giansanti, "The Social Robot in Rehabilitation and Assistance: What Is the Future?," *Healthcare*, vol. 9, no. 3, pp. 244, 2021.
- [4] H. Go, M. Kang, ve S. C. Suh, "Machine learning of robots in tourism and hos-pitality: Interactive technology acceptance model (iTAM)–cutting edge.," *Tourism Review.* vol.75, no.4, pp. 625-636, 2020.
- [5] D. Özdemir ve S. Karaman, "Investigating interactions between students with mild mental retardation and humanoid robot in terms of feedback types," *Egitim ve Bilim*, vol. 42, no.191, pp. 109-138, 2017.
- [6] A. M. Johnson, ve A. Nasar, "Design and development of a two wheeled self balancing robot for an application of object carrying," *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, vol. 6, no. 7, pp. 580-585, 2017.
- [7] A. Efe, O. Şencan, M. H. Cılasun, ve H. Temeltaş, "Ters sarkaç kendini dengeleyen robot," *Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı (TOK2016)*, Eskişehir, Türkiye, 2016, pp. 796-801.
- [8] T. Tomasic, A. Demetlika, ve M. Crnekovic, "Self-balancing mobile robot tilter," *Transactions of FAMENA Academic Journal*, vol. 36, pp. 23-32, 2012.
- [9] H. Ping, W. Hai, L. Linfeng, K. Huifang, Y. Ming, J. Canghau, ve M. Zhihong, "A novel hierarchical sliding mode control strategy for a two-wheeled self-balancing vehicle," *2017 36th Chinese Control Conference (CCC)*, Dalian, China, 2017, pp. 3731-3736.
- [10] W. An, ve Y. Li , "Simulation and control of a two-wheeled self-balancing robot," *2013 IEEE International Conference on Robotics and Biomimetics (ROBIO)*, Shenzhen, China, 2013, pp. 456-461.
- [11] M. A. Şen, M. Kalyoncu, ve M. Tinkır, "İki tekerlekli kendi kendini dengeleyebilen bir araç için yapay sinir ağı ve bulanık mantık kontrol tabanlı kontrolcü tasarımı," *Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı (TOK2014)*, Kocaeli, Türkiye, 2014, pp. 682-687.



- [12] J. Wu ve W. Zhang, "Design of fuzzy logic controller for two-wheeled self-balancing robot," *Proceedings of 2011 6th International Forum on Strategic Technology*, Harbin, China, 2011, pp. 1266-1270.
- [13] J. Huang, M. Ri, D. Wu, ve S. Ri, "Interval type-2 fuzzy logic modelling and control of a mobile two-wheeled inverted pendulum," *IEEE Transaction of Fuzzy Systems*, vol. 26, no. 4, pp. 2030-2038, 2018.
- [14] H. I. Ali ve M. J. Kadhim, "Sliding mode controller design for mobile inverted pendulum system," *Iraq Journal of Computers, Communications, Control of System Engineering (IJCCE)*, vol. 18, no. 2, pp. 17-29, 2018.
- [15] B. A. Kovacs, G. Stepan, Z. Wang ve T. Insperger, "Electro-mechanical model of a two-wheeled vehicle balancing a passive human subject," *2019 IEEE International Conference on Mechatronics (ICM)*, Ilmenau, Germany, 2019, pp.678-683.
- [16] G. Prabhakar S. Selvaperumal, P. N. Pugazhenthii, K. Umamaheswari ve P. Elamurugan "Online optimization based model predictive control on two wheel Segway system," *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 3846-3853, 2020
- [17] M. Ciezkowski, "Modelling the interaction between two wheeled self balancing vehicle and its rider," *Int. J. of Applied Mechanics and Engineering*, vol. 18, no. 2, pp. 341-351, 2013.
- [18] F. A. Raheem, B. F. Midhat ve H. S. Mohammed "PID and fuzzy logic controller design for balancing robot stabilization," *Iraqi Journal of Computers, Communications, Control & Systems Engineering (IJCCCE)*, vol.18, no. 1, pp.1-10, 2017.
- [19] T. A. Mai, D. T. Son, D N. Anisimov ve E. Fedorova, "Fuzzy-pid controller for two wheels balancing robot based on stm32 microcontroller," *In: 2019 International Conference on Engineering Technologies and Computer Science (EnT). IEEE*, Moscow, Russia, 2019, pp. 20-24.
- [20] C. Iwendi, M. A. Algarni, J. H. Anajemba, A. S. Alkaheef, Z. Zhang ve A. K. Bashir, "Robust navigational control of a two-wheeled self-balancing robot in a sensed environment," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 82337-82348, 2019.
- [21] M. A. Meggiolaro (2009, 29 Ağustos), *Riobotz compat robot tutorial*. [Online]. Erişim: <https://www.riobotz.com/riobotz-combot-tutorial>.
- [22] D. A. Winter, A. E. Patla, F. Prince, M. Ishac, ve K. Gielo-Perczak, "Stiffness Control of Balance In Quiet Standing," *Journal of Neurophysiology*, vol. 80, pp. 1211-1221, 1998.
- [23] I. D. Loram, S. M. Kelly, ve M. Lakie, "Human balancing of an inverted pendulum: is sway size controlled by ankle impedance," *Journal of Physiology*, vol. 532, no. 3, pp. 879-891, 2001.
- [24] M. Ciezkowski, "Method for determination of interaction between a two-wheeled self-balancing vehicle and its rider," *Mechanika*, vol. 22, no. 5, pp. 416-424, 2016.
- [25] L. A. Zadeh, "Fuzzy sets," *Information and Control*, vol. 8, no 3, pp. 338-353, 1965.
- [26] Y. Hacıoğlu, "Bir robotun bulanık mantıklı kayan kipli kontrolü," Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2004.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Synthesis and Biological Evaluation of Imidazole-2-thione Fused Furazan as a New Biheterocyclic Scaffold

 Gülşah KURT ^{a,*},  Fatih SEVGİ ^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Aksaray University, Aksaray, TURKEY

^b Department of Medical Services and Techniques, Program of Medical Laboratory, Vocational School of Health Services, Selcuk University, Konya, Turkey

* Corresponding author e-mail: gkurt@aksaray.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.880667

ABSTRACT

A new imidazole-2-thione fused furazan biheterocyclic group was synthesized and its biological activity was investigated. Nitrogen rich heterocycles, imidazole-2-thione and 1,2,5-oxadiazole (furazan) have been conveniently fused. To accomplish this, we have improved a new strategy that silica gel supported solvent free micro wave dehydration of vicinal dioximes. The target furazan "*N,N'*-diphenyl-4H-imidazo[4,5-c]furazan-5(6H)-thione" [II] (DFTFrz) was obtained from (4*E*,5*Z*)-4,5-bis(hydroxyimino)-*N,N'*-diphenylimidazolidine-2-thione [I] (DFTD) with acceptable yield and characterized by LC-MS/MS, FT-IR and NMR spectroscopy. The biological evaluation of the obtained thiourea furazan and its precursor dioxime were investigated by antibacterial effect studies using broth microdilution and disc diffusion methods. It was observed that thiourea furazan was more effective on the tested pathogenic bacteria than its precursor dioxime. The compounds did not show any effect on gram negative bacteria, while they exhibited a moderate effect on gram positive bacteria, especially *Staphylococcus* spp.

Keywords: Thiourea, Furazan, Imidazole-2-thione, Biheterocyclic, Antibacterial

Yeni İki Hetero halkalı Bir Yapı Olarak İmidazol-2-tiyon ile Kaynaşmış Furazan Sentezi ve Biyolojik Değerlendirmesi

ÖZ

İmidazole-2-tiyon grubunun furazan halkasıyla birleşmesinden oluşan iki heterohalkalı yeni bir bileşik sentezlenmiş ve biyolojik aktivitesi araştırılmıştır. Vic-dioksimlerin silikajel destekli mikrodalga dehidrasyonunu içeren yeni bir stratejiyle, azot bakımından zengin heterohalkalar olan imidazol-2-tiyon ve 1,2,5-oksadiazol (furazan) uygun bir şekilde kaynaştırılmıştır. Hedeflenen furazan bileşiği olan "*N,N'*-difenil-4H-imidazo[4,5-c]furazan-5(6H)-tiyon" [II] (DFTFrz), kabul edilebilir bir verimle "(4*E*,5*Z*)-4,5-bis(hidroksimino)-*N,N'*-difenil imidazolidin-2-tiyon" [I] (DFTD) bileşiğinden sentezlendi ve LC-MS/MS, FT-IR ve NMR spektroskopisi metotlarıyla karakterize edildi. Elde edilen tiyoürefurazan ve çıkış maddesi dioksimin biyolojik değerlendirilmesi, broth mikro dilüsyon ve disk difüzyon yöntemlerini içeren antibakteriyel etki çalışmalarlarıyla araştırıldı. Tiyöüre furazanın test edilen patojenik bakteriler üzerinde öncülü olan dioksime göre daha etkili olduğu bulunmuştur. Bileşikler gram negatif bakteriler üzerinde herhangi bir etki göstermezken gram pozitif bakteriler özellikle de stafillakok türleri üzerinde orta derecede etki göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Tiyöüre, Furazan, İmidazol-2-tiyon, İki heterohalka, Antibakteriyel

I. INTRODUCTION

The compounds containing furazan ring (1,2,5-oxadiazole) have found utility in many different areas with interesting properties. Furazans are heterocyclic compounds generally obtained by dehydration of glyoximes [1],[2]. The aromaticity of the furazan ring strengthens the bonds and yielding very stable compounds. At the same time, the planar formation of the ring has led to smooth and tight crystal stacking, allowing the synthesis of high-density compounds. Since the oxygen atom in the ring is not bound to any carbon and hydrogen, it combines with carbons in high temperature decomposition and exhibits advanced oxidation and redox properties. Such causes have included furazans among the materials used to improve the properties of rocket fuels and explosives [3],[4]. Furazans also attract attention with their biological activity properties. For example; combretastatin A-4 (CA-4) is a potent cytotoxic agent isolated from a kind of African willow tree with an anti-tubulin effect. The furazan analogue of CA-4, combretafurazan, was synthesized and found to be more effective than combretastatin [5]. Furazabol, a steroid used in the clinic with its androgenic effect [6], is an example of biological active furazans (Figure 1). However, a wide variety of bioactive furazan derivatives have been synthesized. Some of those; COX-1 and COX-2 inhibitor [7], antimicrobial and antibiofilm activity [8],[9], anticancer activity [10],[11], antimitotic activity [12]. Thioureas are of great importance due to their wide application in chemical and pharmaceutical industry. These compounds exhibit a diverse range of bioactivities associated with antimicrobial, antitumor, antiviral, antithyroidal and have been fully reviewed [13]-[15]. Imidazole-2-thiones; cyclic analogs of thiourea, which are of importance for application in pharmaceutical and synthetic chemistry as well as other fields [16], [17]. Some of their applications comprise drugs treating hyperthyroidism like Carbimazol or Methimazol [18],[19] (Figure 1). L-(+)- Ergothioneine, a rare natural amino acid, is an imidazole-2-thione derivative discovered in the fungus *claviceps purpurea* and proven to act as an antioxidant in vivo [20]. The imidazoline-2-thione moiety fused with cyclic compounds were also used as a two-photon fluorescent probe for the selective detection of mitochondrial OCl^- [21],[22]. Although imidazole-2-thiones are widely used, their fused cyclic derivatives are very rare. To our knowledge, there is no derivative of imidazole-2-thione fused with furazan ring. Keeping this in mind, a new compound starting from dioxime of N,N'-Diphenylimidazole-2-thione have been synthesized and subjected to antibacterial tests.

Nitrogen, oxygen, sulfur alone or together are the most common hetero atoms in a cyclic structure. The electronic configuration of the heteroatom and the ring tension of the heterocyclic perform an important role in physicochemical and biological properties. Fused cyclic systems, of which at least one heterocycle is a furazan ring, deserve close attention both from the theoretical view point and due to the possible application of these compounds as intermediates in synthesis and have been considered in several reviews [23]-[26].

In this paper; a new nitrogen-rich, sulfur and oxygen containing ring was synthesized by fusing the imidazole-2-thione ring with furazan ring. To accomplish this, we have improved a new strategy that silica gel supported solvent free microwave dehydration of vicinal dioximes. The synthesis of the new biheterocycle group is shown in scheme 1. The biological activities of the obtained thiourea furazan and its precursor dioxime were investigated by in vitro antibacterial effect studies against some nasocomial pathogens, using broth microdilution and disc diffusion methods.

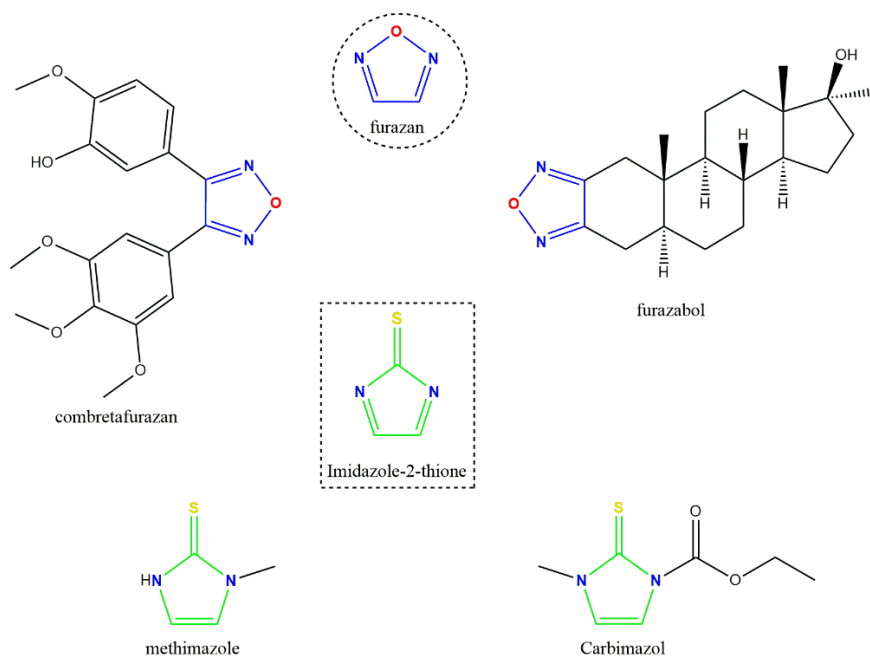


Figure 1. The Structure of furazan, Imidazole-2-thione and related pharmaceuticals.

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. EXPERIMENTAL

A.1. Materials and Physical Measurements

All chemical reagents were supplied from Sigma and Merck and were used without further purification. Melting points were measured on Stuart Melting Point SMP10. ¹H-NMR (400MHz) spectra were recorded with a Varian 400-MR. FT-IR spectrum were recorded in Bruker Vertex 70FT-IR Spectrometer. The LC-MS-MS analysis was performed using an Ulti Mate 3000 HPLC (Thermo Fisher Scientific) system coupled to TSQ Quantum Access Max mass spectrometer. Dichloroglyoxime [27] and cyanogen-di-N-oxide [28] were prepared according to the referenced procedures.

A.2. Synthesis

A.2.1. Synthesis of (4Z,5E)-4,5-bis(hydroxyimino)-N,N'-diphenylimidazoline-2-thione [I] (DFTD)

The *amphi* isomer of 4,5-bis(hydroxyimino)-*N,N'*-diphenylimidazoline-2-thione was prepared following protocol [29]. 1.14 g (5 mmol) of *N,N'*-Diphenylthiourea was dissolved in 50 ml dichloromethane at -10 °C. The cyanogen-di-N-oxide solution obtained by treatment with sodium carbonate and (1.18 g 7.5 mmol) dichloroglyoxime in 50 ml dichloromethane was quickly added to the solution. The color of the solution immediately turned yellow. The solution was stirred at -10°C for 10 hours and stirred at room temperature for 3 hours. The yellow precipitates were filtered. Washed with cold dichloromethane and diethyl ether. The crude material was dissolved in 10 ml ethanol and refluxed on a water bath for 5 hours. Then crystalline *amphi* isomer of DFTD filtered, washed with cold ethanol and dried. Yield; 0.75 g, (48%), m.p. 205 °C (dec.) ¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆) (ppm): 13.07 (s, 1H, N-OH), 11.26 (s, 1H, N-OH), 7.29-7.50 (m, 7H, Ar-H), 7.09 (t, 1H, Ar-H), 6.87 (t, 2H, Ar-H). FT-IR: 3503, 3249, 3058, 2250-1712, 1590, 1300, 999, 967 LC-MS: (M+1, %100) 313.

A.2.2. Synthesis of *N,N'*-diphenyl-4H-imidazo[4,5-c]fuzazan-5(6H)-thione [II] (DFTFrz)

0.15 g (0.5 mmol) of *amphi* DFTD compound is mixed with 1.5 g of dry powder SiO₂ and thoroughly mixed in mortar. The mixture, which was taken to the glass vial, was heated with 800 W microwave rays (Samsung) at 4-minute intervals. The maximum temperature reached 185 °C at the end of the irradiations. From the results of TLC (n-hexane/Ethyl acetate, 2/1) of the irradiated material for 20 minutes, the starting material appears to be present in the medium, but new transformation products are also observed. The mixture extracted from the medium with chloroform and solvent is evaporated to dryness. The crude matter was recrystallized with ethanol/water (9:4). Yield; 0.033 g (23.6%), m.p. 123-125 °C (dec.) ¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃): 7.80 (d, 2H, Ar-H), 7.56 (t, 2H, Ar-H), 7.22-7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.01 (t, 2H, Ar-H). FT-IR: 3058, 3049, 2920, 2850, 2250-1712, 1585, 1276. LC-MS: (M+1, % 100) 295,09.

A.3. Biological Activity Research

A.3.1. Bacterial Strains and Growth Media

For determining the antibacterial potential of the synthesized compounds, disc diffusion and broth microdilution assay was applied. The bacterial strains used were six Gram positive strains (*Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Staphylococcus epidermidis* ATCC 35984, *Bacillus cereus* ATCC 11778 and *Enterococcus faecalis* ATCC 29212) and four Gram negative strains (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* JM109, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603). Overnight cultures were grown routinely in Tryptic Soy Broth (TSB, Sigma-Aldrich) medium with shaking at 37°C. Mueller-Hinton Agar (MHA, Merck) and Mueller Hinton Broth (MHB, Merck) was used for the Disc Diffusion and broth microdilution assay respectively.

A.3.2. Determination of Antibacterial Activity by Disc Diffusion Method

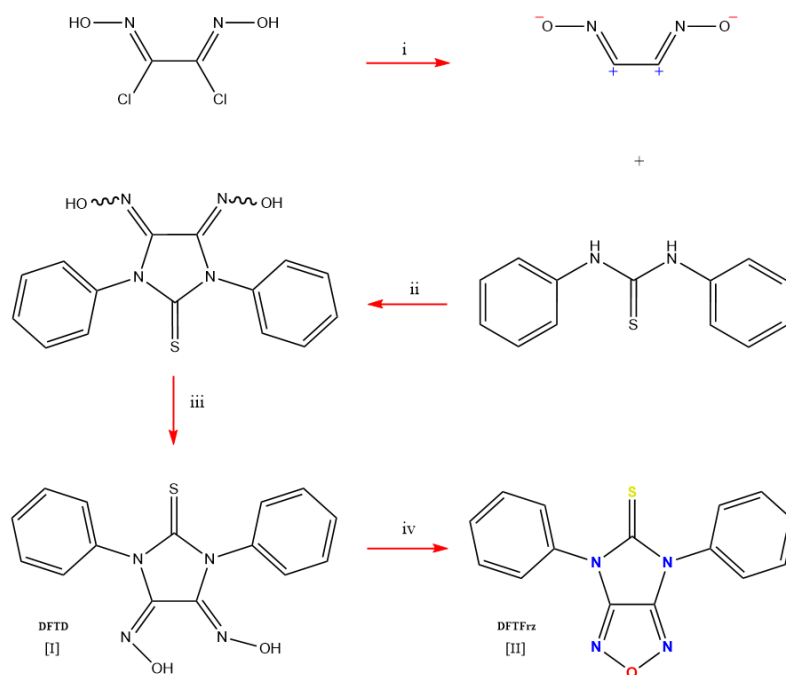
The modified Kirby-Bauer disc diffusion method was used to determine the antibacterial effects of the synthesized compounds [30]. Stock solutions of the synthesized compounds were prepared with DMSO at a concentration of 10 mg mL⁻¹. After the MHA was prepared and sterilized, it was poured into sterile petri dishes in a thickness of 4 mm. Then turbidity of bacterial suspension was adjusted to 0.5 McFarland (≈10⁸cfumL⁻¹), and swabbed homogeneously on the plates using sterile cotton swabs. 15 µL solution of each compound was added to antibiotic-free paper discs. Clarithromycin (CLR, 15 mcg, Bioanalyse) was used as a positive control antibiotic, DMSO impregnated paper discs were used as negative control. The petries were incubated at 37°C overnight and the zone diameters were determined carefully. The values are reported as the average of three measurements at Table 1.

A.3.3. Determination of Antibacterial Activity by Broth Microdilution Method

The antibacterial effects of the synthesized compounds were evaluated by finding the minimum inhibitory concentration (MIC). MIC values were determined spectrophotometrically at 600 nm [31]. Briefly, bacterial cells were grown overnight to obtain single colonies and resuspended in isotonic solution to give a turbidity equivalent to 0.5 Mc Farland. The cells were then diluted to 100-fold in MHB and were added to 96-well microtiter plates (100 µl/well) containing same volumes of 1/2 serial dilutions of synthesized compounds were prepared in MHB with stock solution of compounds (4,096 mgmL⁻¹ DMSO). As a result final concentration of compounds range from 1024,512, 256, ... to 2 µgmL⁻¹ and 5x10⁵cfumL⁻¹ bacteria in each well (last wells are MHB control well). The same procedures were applied to Clarithromycin (Klacid, Abbott) which was used as the control standard (control standard adjusted to 128 µgmL⁻¹ H₂O in the first well). Then, the prepared plates were incubated at 37°C for overnight and the growths were measured at 600 nm by using a microplate reader (µQuant, BioTek). The MIC values were determined as the minimum concentration of

compounds whose Optical Density (OD) values were comparable to the negative control wells. The experiments are three replicates and the results are given in Table 2.

III. RESULTS AND DISCUSSION



Scheme 1. Synthesis of compounds. Reagent and conditions: (i) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$, -10°C ; (ii) CH_2Cl_2 , -10°C 10 hours, room temp. 3 hours; (iii) EtOH , reflux, 5 hours; (iv) SiO_2 , microwave, 20 minutes.

The designed thiourea group condensed with furazan (1,2,5-oxadiazole) ring system was prepared as illustrated in scheme 1. The key intermediate highly reactive cyanogen-di-N-oxide was obtained by treatment dichloroglyoxime with sodium carbonate [28],[32]. 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis (hydroxy imino)-Imidazoline was synthesized from the reaction of cyanogen-di-N-oxide with N,N'-Diphenyl thiourea as *anti*- and *amphi*- isomer mixtures and converted into pure *amphi*- isomer [26]. The intra molecular hydrogen bond in the *amphi*-isomer fixes both oxime groups on the same side of the C—C bond, which is favorable for cyclization of dioxime to target furazan [33]-[34]. The structure of *amphi*- isomer (DFTD) was confirmed in $^1\text{H-NMR}$ by presence of characteristic two singlets ($\delta = 11.26$ ppm and $\delta = 13.07$ ppm) of oxime peaks. The phenyl and hydroxyl protons are at the expected values in accordance with the literature [29], as can be seen in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum given in Figure 2. In the IR spectrum of DFTD (Figure 3), the stretching vibrations at 3249 , 1647 and 967 cm^{-1} are assigned to the oxime O—H, C=N and N—O groups, respectively. The (O—H) deformation vibration has shifted to 1300 cm^{-1} . These values are consistent with previously reported dioxime [29]. This was also supported by the presence of the characteristic molecular ion peak $m/z = 313.03$ $[\text{M}+1]^+$ at mass spectrum, supporting the proposed formulation (Figure 4).

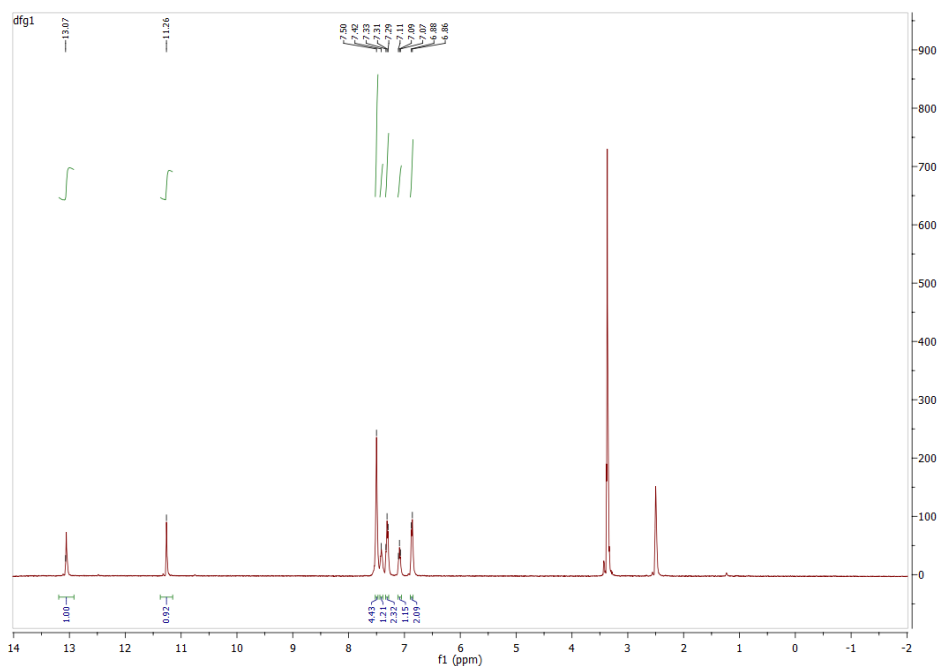
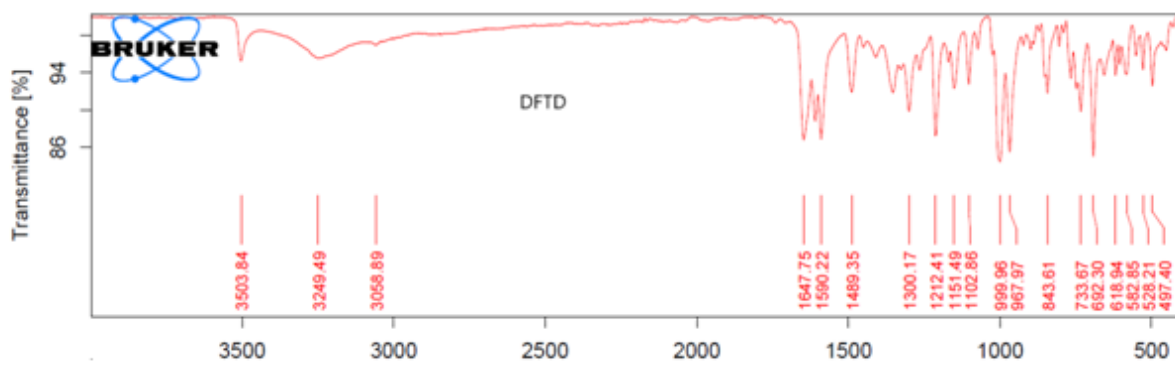
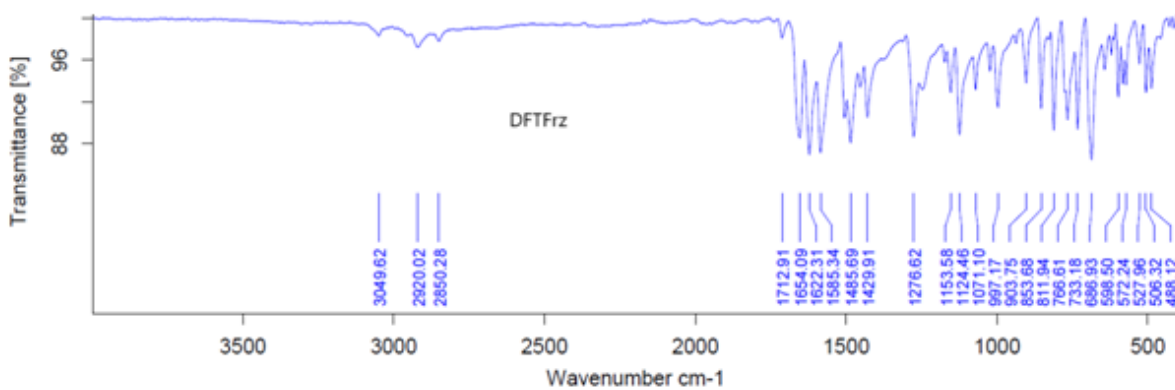


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of DFTD in DMSO-d_6 .



(a)



(b)

Figure 3. Comparison of FT-IR spectrum of (a) DFTD and (b) DFTFrz.

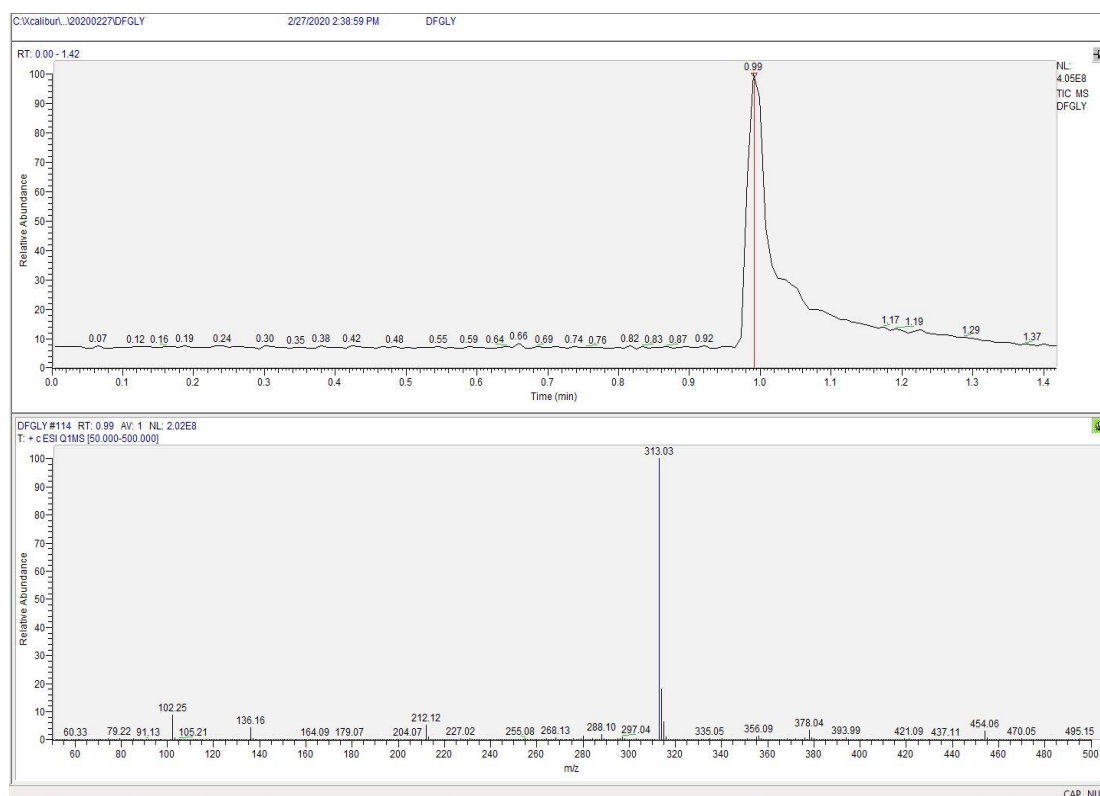


Figure 4. LC-MS results of the DFTD compound.

The reactions of commercial thioureas containing electron donating side groups such as *N,N'*-Dibutyl thiourea, *N,N'*-Diethylthiourea, *N,N'*-Diisopropylthiourea with cyanogen-di-*N*-oxide have been tried, but the targeted dioximes could not be obtained. We then attempted to close the synthesized *amphi*-dioxime to furazan for construction a new biheterocyclic scaffold. A more generalized route for the construction of furazan ring that have been improved in the literature contain in the dehydration of vicinal dioximes in acidic or basic medium [1],[5],[24],[35]. We tried these methods, which require high temperatures and long reaction times in basic media, resulted in mixtures containing degradation products. Although these methods have been the classical in furazan synthesis, it possesses hard reaction conditions and is applied only on unfunctionalized or poorly functionalized dioximes [5]. Perhaps the acidic and basic conditions and long reaction times required preclude the formation of furazan from the presence highly strained five membered 1,3-Diphenyl-2-thioxo Imidazoline in the molecule. As a result of this, microwave synthesis techniques were used, which have been successfully applied for difficult reactions that require high temperatures and short reaction times for a long time. Firstly, microwave basic dehydration method was tried in closed vessel at high temperature but no results were obtained. Then, the synthesis of silica gel-supported furazan method made by Kamitori [36] was examined and adapted to the microwave conditions. In this method, silica gel is used both as a solid support and as a catalyst, however, the use of microwave irradiation has also attracted attention as an effective method for providing the high temperature and short time required for this conversion reaction. After all, the target compound *N,N'*-diphenyl-4*H*-imidazo[4,5-*c*]furazan-5(6*H*)-thione has been synthesized with satisfactory yield via silica gel supported new microwave method.

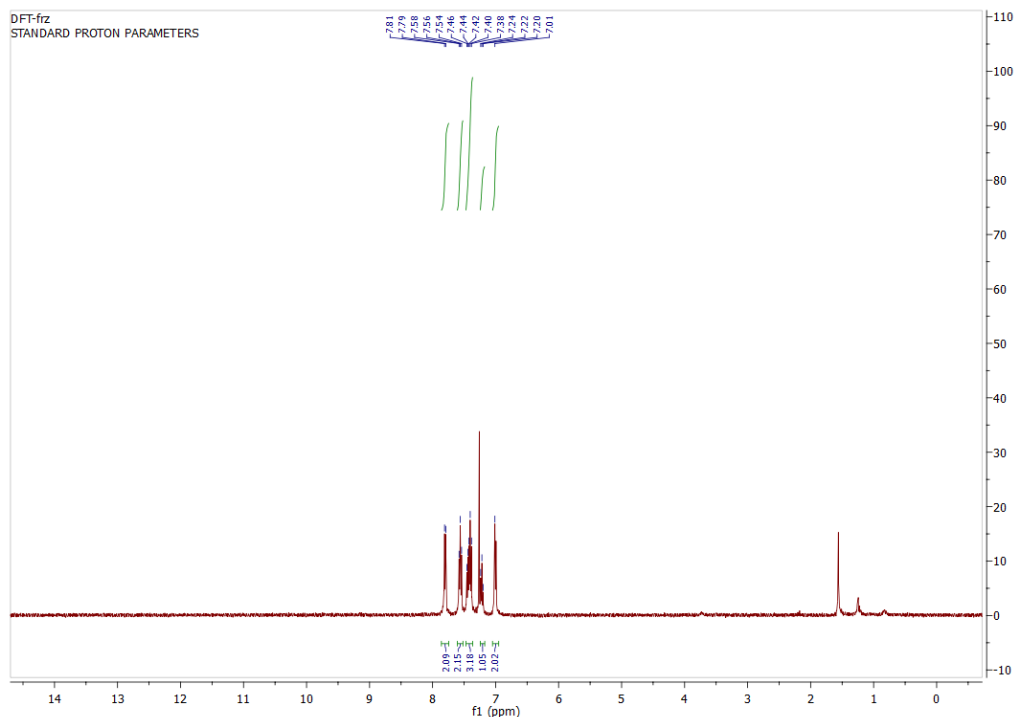


Figure 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DFTFrz in CDCl_3 .

$^1\text{H-NMR}$ results of DFTD and DFTFrz are given in Figures 2 and 5 respectively. The structure of the new furazan was confirmed in $^1\text{H-NMR}$ by loss of oxime protons signals and presence of only phenyl protons at (7.01-7.81) ppm. The furazan ring system is an aromatic heterocycle. The field of this aromatic ring creates a deshielding effect for the protons on the phenyl skeletons. Comparing the chemical shifts of new established furazan ring with dioxime it is notable that all chemical shifts are shifted downfield. This also confirms that an aromatic furazan ring constructed to the structure. When the FT-IR spectra (Figure 3) of the compounds are examined; $\nu(\text{O-H})$ vibration bands ($3249\text{-}3503\text{ cm}^{-1}$) of the dioxime disappeared with the formation of furazan. In addition, the strong (N-O) stretching vibration seen in the dioxime (967 cm^{-1}) disappeared with the formation of furazan. This was also supported by the presence of the characteristic molecular ion peak $m/z = 295.09$ $[\text{M}+1]^+$ at mass spectrum (Figure 6), supporting the proposed furazan formulation.

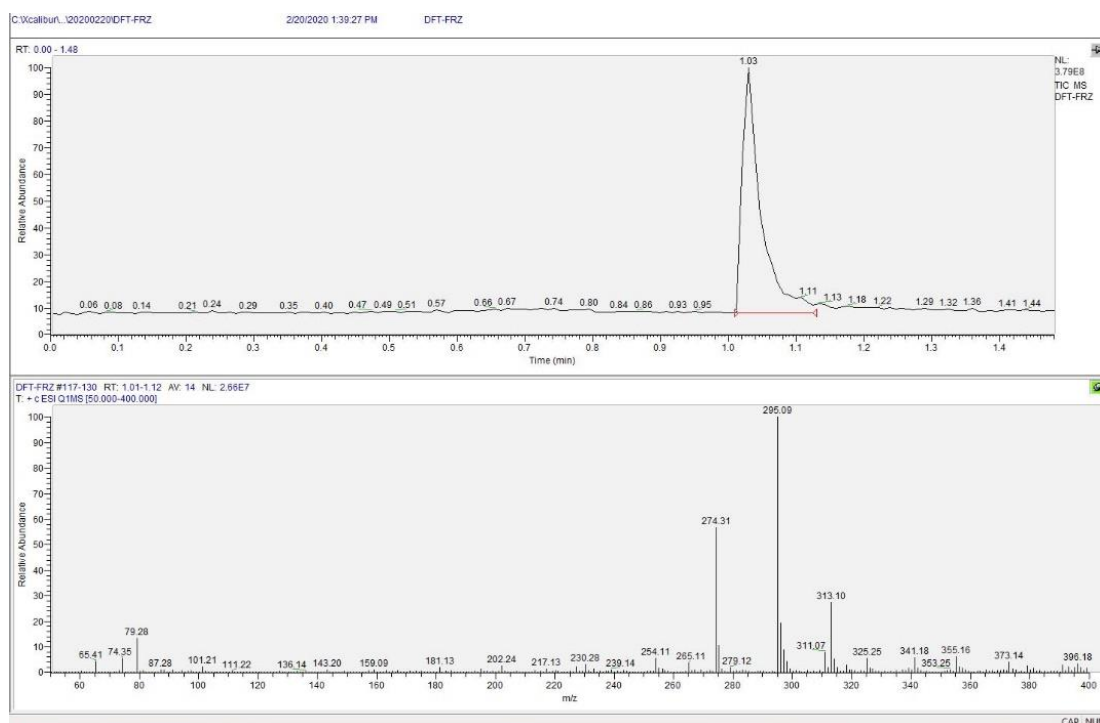


Figure 6. LC-MS results of the DFTFrz compound.

The biological activity of the obtained thiourea-furazan compound was demonstrated by antibacterial effect studies using disc diffusion method and broth microdilution method. For this purpose, six Gram positive strains and four Gram negative strains, total of ten microorganisms were studied.

The results obtained are given in Table 1 for disc diffusion assay and Table 2 for micro dilution assay. When the results are examined, it is seen that the substances are sensitive to gram positive bacteria especially *Staphylococcus aureus* than gram negative bacteria. The effect of DFTFrz on staphylococcal bacteria is remarkable with its 12-13 mm zone diameter and 32-64 $\mu\text{g mL}^{-1}$ inhibitor concentration. We extended the study on *Staphylococcus aureus* ATCC 43300 and *Staphylococcus epidermidis* ATCC 35984, which are known to be resistant to methicillin and responsible of nosocomial infections [37],[38]. DFTFrz also showed noteworthy effect on these resistant bacteria with zone diameters of 8-13 mm and 128 $\mu\text{g mL}^{-1}$ MIC values. DFTFrz has no effect on other gram-positive bacteria *Enterococcus faecalis* and *Bacillus cereus*. Furazan compound had slightly more effect on bacteria than its precursor dioxime (DFTD). We found that compounds did not show any antibacterial effect against the Gram-negative strains evaluated in Table 1-2. Many antibacterial drugs inhibit gram-negative bacteria less effectively than gram-positive bacteria, since the permeability barrier of the outer membrane allows only slow drug entry [39]. The cell wall composition of Gram-positive and Gram-negative differs considerably, as Gram-negative bacteria have two membranes, and also the lipopolysaccharide-coated outer membrane is very forcing for small molecules to cross [40].

Table 1. Antibacterial activities of compounds according to disc diffusion method[†]

| Compounds | <i>S.a</i> | <i>S.a</i> * | MRSA | <i>S.e</i> | <i>B.c</i> | <i>E.f</i> | <i>E.c</i> | <i>E.c</i> * | <i>P.a</i> | <i>K.p</i> |
|-----------|------------|--------------|------|------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------|
| DFTD | 11 | 10 | 12 | 8 | 8 | - | - | - | - | - |
| DFTFrz | 13 | 12 | 13 | 8 | - | - | - | - | - | - |
| CLR | 27 | 23 | - | - | 25 | 23 | 11 | 7 | 14 | 21 |
| DMSO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Table 2. Antibacterial activities of the compounds by Microdilution Broth Method (MIC, µg /mL)

| Compounds | <i>S. a</i> | <i>S.a*</i> | MRSA | <i>S.e</i> | <i>B.c</i> | <i>E.f</i> | <i>E.c</i> | <i>E.c*</i> | <i>P.a</i> | <i>K.p</i> |
|---------------|-------------|-------------|------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| DFTD | 256 | 256 | 256 | 128 | 512 | 512 | 512 | 512 | 512 | 512 |
| DFTFrz | 64 | 128 | 128 | 128 | 256 | 512 | 512 | 512 | 512 | 512 |
| CLR | 0,5 | 0,5 | >128 | >128 | <0,25 | 1 | 32 | 64 | 64 | 64 |

S.a: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *S.a**: *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, **MRSA**: Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *S.e*: *Staphylococcus epidermidis* ATCC 35984, *B.c*: *Bacillus cereus* ATCC 11778, *E.f*: *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *E.c*: *Escherichia coli* ATCC 25922, *E.c**: *Escherichia coli* JM109, *P.a*: *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *K.p*: *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, **CLR**: Clarithromycin, **DMSO**: Dimethyl sulfoxide.

- : No inhibition

†: The values indicate the diameters (mm) of the inhibition zones.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we designed and synthesized new 1,2,5-oxadiazole (furazan) fused imidazole-2-thione heterocyclic group for the first time; this process involved the reaction of highly reactive cyanogen-dinitrogen-oxide intermediate with *N,N'*-Diphenylthiourea. Formed dioxime; (4*Z*,5*E*)-4,5-bis(hydroxyimino)-*N,N'*-diphenylimidazoline-2-thione was converted to new furazan; "*N,N'*-diphenyl-4*H*-imidazo[4,5-*c*]furazan-5(6*H*)-thione", via silica gel supported solvent-free microwave dehydration method. The structures were characterized and biological activity studies were performed. Furazan compound had slightly more effect on bacteria than its precursor dioxime. The effect of compounds on staphylococcal bacteria including methicillin resistant counterpart are remarkable. However, the compounds did not show any antibacterial effects on gram negative bacteria.

ACKNOWLEDGEMENTS: This work is supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (Project No: 114Z693)

V. REFERENCES

- [1] R.A.Olofson, and J.S.Michelman, "Furazan," 1, 2. *The Journal of Organic Chemistry*, vol.30, no.6, pp.1854-1859, 1965.
- [2] L.F.Leonid and N.M.Nina, "Advances in the synthesis of non-annelated polynuclear heterocyclic systems comprising the 1,2,5-oxadiazole ring," *Russian Chemical Reviews*, vol. 85, no.10, pp. 1097-1145, 2016
- [3] R.W.Beal and T.B.Brill, "Thermal Decomposition of Energetic Materials 77. Behavior of *N-N* Bridged Bifurazan Compounds on Slow and Fast Heating," *Propellants Explosives Pyrotechnics*, vol, 25, no. 5, pp. 241-246, 2000.
- [4] D. Fischer, T.M.Klapötke, M.Reymann, J.Stierstorfer, and M. B. R. Völkl, "Energetic alliance of tetrazole-1-oxides and 1,2,5-oxadiazoles," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no.3, pp. 1619-1627, 2015.
- [5] G.C.Trone, F.Pagliai, E.Del Grosso, A.A.Genazzani, and G.Sorba, "Synthesis and cytotoxic evaluation of combretafurazans," *Journal of medicinal chemistry*, vol. 48, no. 9, pp.3260-3268, 2005.

- [6] G.Ohta, T.Takegoshi, K.Ueno, and M.Shimizu, "Investigations on Steroids. IV. Syntheses of Androstano [2, 3-c]-furazans and Related Compounds," *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, vol. 13, no.12, pp.1445-1459, 1965.
- [7] C.Velázquez, P.P.Rao, R.McDonald, and E.E.Knaus, "Synthesis and biological evaluation of 3,4- diphenyl-1, 2, 5-oxadiazole-2-oxides and 3, 4-diphenyl-1, 2, 5-oxadiazoles as potential hybrid COX-2 inhibitor/nitric oxide donor agents," *Bioorganic & medicinal chemistry*, vol. 13, no.8, pp. 2749-2757, 2005.
- [8] R.Calvino, A.Serafino, B.Ferrarotti, A.Gasco, and A.Sanfilippo, "Syntheses, Structures and Antimicrobial Properties of Some Halogenofuroxans and Related Furazans," *Archivder Pharmazie*, vol. 317, no. 8, pp.695-701, 1984
- [9] M.C.Das, S.Paul, P.Gupta, P.Tribedi, S.Sarkar, D.Manna, et al., "3-Amino-4-aminoximido furazan derivatives: small molecules possessing antimicrobial and antibiofilm activity against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*," *Journal of Applied Microbiology*, vol.120, no. 4, pp. 842-859, 2016
- [10] W.S.Li, S.V.More, C.H.Wang, Y.C.Jen, C.F.Yao, T.F. Wang, et al., "Synthesis and structure–activity relationships of novel furazan-3,4-diamide analogs as potent anti-cancer agents," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol.20, no. 3, pp.1148-1152, 2010.
- [11] A.Gelain, M.Mori, F.Meneghetti, F.Porta, L.Basile, G.Marverti, et al., "Exploring the Biological Activity of a Library of 1,2,5-Oxadiazole Derivatives Endowed with Antiproliferative Activity," *Anticancer Research*, vol. 39, no.1, pp. 135-144, 2019.
- [12] A.B.Sheremetev, D.E.Dmitriev, N.K.Lagutina, M.M.Raihstat, A.S.Kiselyov, M.N. Semenova, et al., " New functionalized aminofurazans as potential antimitotic agents in the sea urchin embryo assay," *Mendeleev Communications*, vol. 20, no. 3, pp. 132-134, 2010.
- [13] D.C.Schroeder, "Thioureas," *Chemical Reviews*, vol.55, no. 1, pp. 181-228, 1955.
- [14] A.Saeed, U.Flörke, and M.F.Erben, "A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aroyle)-3-(substituted) thioureas," *Journal of Sulfur Chemistry*, vol. 35, no. 3, pp. 318-355, 2014.
- [15] I.L.Goncalves, G.O.de Azambuja, D.F.Kawano, and V.L.Eifler-Lima, "Thioureas as building blocks for the generation of heterocycles and compounds with pharmacological activity: an overview," *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, vol.15, no.1, pp.28-35, 2018.
- [16] B.V.Trzhtsinskaya, and N.D.Abramova, "Imidazole-2-Thiones: Synthesis, Structure, Properties. *Sulfur Reports*," vol.10, no.4, pp.389-421, 1991.
- [17] A.Beheshti, E.Sadat Mousavifard, M.Kubicki, A.Grześkiewicz, and S.Elham Rezatofghi, "Tuning the structure of mercury (II) complexes as antibacterial agents by varying the halogen atoms (Cl and Br) and extending the spacer length of the imidazole-2-thione ligands," *Inorganica Chimica Acta*, vol.514, no. 120010, 2021.
- [18] D.Manna, G.Roy, and G.Mugesh, "Antithyroid Drugs and Their Analogues: Synthesis, Structure, and Mechanism of Action," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no.11, pp. 2706-2715, 2013.
- [19] H.B.Burch, and D.S.Cooper, "Antithyroid drug therapy: 70 years later," *European journal of endocrinology*, vol.179, no.5, pp. R261-R274, 2018.

- [20] J. Xu, and J.C.Yadan, "Synthesis of L-(+)-Ergothioneine," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 606296, pp. 6301, 1995.
- [21] Q.Xu, C.H.Heo, G.Kim, H.W. Lee, H.M. Kim, and J.Yoon, "Development of imidazoline-2 Thiones Based Two-Photon Fluorescence Probes for Imaging Hypochlorite Generation in a Co-Culture System," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, pp. 4890-4894, 2015
- [22] Q.Xu, C.H.Heo, J.A.Kim, H.S.Lee, Y.Hu, D.Kim, K.M.K.Swamy, G.Kim, S.J.Nam, H.M.Kim and J. Yoon, "A Selective Imidazoline-2-thione-Bearing Two-Photon Fluorescent Probe for Hypochlorous Acid in Mitochondria," *Analytical Chemistry*, vol. 88, pp. 6615-6620, 2016.
- [23] A.B.Sheremetev, "Chemistry of furazans fused to five-membered rings," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 32, no. 2, pp. 371-385, 1995.
- [24] B.S.Aleksei, "The chemistry of furazans fused to six- and seven-membered heterocycles with one heteroatom," *Russian Chemical Reviews*, vol. 68, no.2, pp. 137-148, 1999.
- [25] B.S.Aleksei, and L.Y.Igor, "Advances in the chemistry of furazano[3,4 -b]pyrazines and their analogues," *Russian Chemical Reviews*, vol.72, no.1, pp.87-100, 2003.
- [26] H.Gao, Q.Zhang, and J.N.M. Shreeve, "Fused heterocycle-based energetic materials," *Journal of Materials Chemistry A*, vol.8, no.8, pp. 4193-4216, 2020.
- [27] P.L, Vander Peet, T.U.Connell, C.Gunawan, J.M.White, P.S.Donnely, and S.J.Williams, "A click chemistry approach to 5,5'-disubstituted-3,3'-bisoxazoles from dichloroglyoxime and alkynes: luminescent organometallic iridium and rhenium bisoxazole complexes," *J.Org Chem*, vol.78, no.14, pp.7298-7304. 2013
- [28] C.Grundmann, V.Mini, J.M. Dean, and H.D. Frommeld, "Über Nitriloxyl, IV. Dicyan-di-N-oxyl," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 687, no.1, pp. 191-214, 1965.
- [29] S.Serin, and Ö.Bekaroğlu, "Synthesis and complex formation of stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-Imidazoline," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 496, no.1, pp. 197-204, 1983.
- [30] A.W.Bauer, W.M.M.Kirby, J.C.Sherris, and M.Turck, "Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method," *American Journal of Clinical Pathology*, vol. 45, no. 4, pp. 493-496, 1966.
- [31] A.N. Kursunlu, E.Guler, F.Sevgi, and B.Ozkalp, "Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromo-salicylaldehyde," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1048, pp. 476-481, 2013.
- [32] B.Mercimek, M.A.Ozler, G.Irez, and Ö.Bekaroğlu, "Synthesis of a Novel Heterocyclic Dioxime and Its Mononuclear Complexes with Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II)," *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, vol. 29, no. 3, pp. 513-524, 1999.
- [33] A.B.Sheremetev, Y.L.Shamshina, and D.E.Dmitriev, "Synthesis of 3-alkyl-4-amino furazans." *Russian Chemical Bulletin*, vol. 54, no.4, pp. 1032-1037, 2005.
- [34] A.I.Stepanov, D.V.Dashko, and A.A.Astrat'ev, "1,2-Di(4-R-furazan-3-yl)glyoximes: Synthesis by the Reduction of 3,4-Bis(4-R-furazan-3-yl)furoxans and Study of the Reactivity of these Compounds," *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 49, no.5, pp. 776-790, 2013


- [35] M.Yadav, S.Shirude, D.Puntambekar, P.Patel, H.Prajapati, A.Parmar, et al., "Studies in 3, 4-diaryl-1,2,5-oxadiazoles and their N-oxides: Search for better COX-2 inhibitors," *Acta pharmaceutica*, vol. 57, no.1, pp. 13-30, 2007.
- [36] Y.Kamitori, "A convenient and facile synthesis of 3-trifluoromethyl-1,2,5-oxadiazoles with the use of silica gel as an effective catalyst," *Heterocycles*, vol. 51, no.3, pp. 627-630, 1999.
- [37] S.R.Martínez, D.M.Rocca, V.Aiassa, and M.C.Becerra, "Linezolid as an eradication agent against assembled methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* biofilms," *RSC Advances*, vol. 6, no.103, pp. 101023-101028, 2016.
- [38] M.Boce, M.Tasse, S.Mallet-Ladeira, F.Pillet, C.Da Silva, P.Vicendo, et al., "Effect of trans (NO,OH)-[RuFT(Cl)(OH)NO](PF₆) ruthenium nitrosyl complex on methicillin-resistant *Staphylococcus epidermidis*," *Scientific Reports*, vol.9, no.1, pp. 15162, 2019.
- [39] H.Nikaido, "The role of outer membrane and efflux pumps in the resistance of gram-negative bacteria. Can we improve drug access," *Drug Resistance Updates*, vol.1, no. 2, pp. 93-98, 1998.
- [40] M.F.Richter, B.S.Drown, A.P.Riley, A.Garcia, T.Shirai, R.L.Svec, et al., "Predictive composition and accumulation rules yield a broad-spectrum antibiotic," *Nature*, vol. 545, no.7654, pp. 299-304, 2017.



Düzce Üniversitesi Journal of Science & Technology

Research Article

A Comprehensive Comparison of Binary Archimedes Optimization Algorithms on Uncapacitated Facility Location Problems

 Ahmet Cevahir CINAR^{a,*}

^a Department of Computer Engineering, Faculty of Technology, Selçuk University, Konya, TÜRKİYE

* Corresponding author's e-mail address: accinar@selcuk.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.876284

ABSTRACT

Metaheuristic optimization algorithms are widely used in solving NP-hard continuous optimization problems. Whereas, in the real world, many optimization problems are discrete. The uncapacitated facility location problem (UFLP) is a pure discrete binary optimization problem. Archimedes optimization algorithm (AOA) is a recently developed metaheuristic optimization algorithm and there is no binary variant of AOA. In this work, 17 transfer functions (TF1-TF17) are used for mapping continuous values to binary values. 17 binary variants of AOA (BAOA1-BAOA17) are proposed for solving UFLPs. 16 to 100-dimensional UFLPs were solved with binary variants of AOA. Stationary and non-stationary transfer functions were compared in terms of solution quality. The non-stationary transfer functions were produced better solutions than stationary transfer functions. Peculiar parameter analyzes for binary optimization problems were performed in the best variant (BAOA9) produced with TF9 transfer function.

Keywords: Binary optimization, Uncapacitated facility location problem, Archimedes optimization algorithm

Kapasitesiz Tesis Yerleşim Problemleri Üzerinde İkili Arşimet Optimizasyon Algoritmalarının Kapsamlı Bir Karşılaştırması

ÖZ

Meta-sezgisel optimizasyon algoritmaları, NP-zor sürekli optimizasyon problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Oysa gerçek dünyada pek çok optimizasyon problemi ayrıktır. Kapasitesiz tesis yerleşimi problemi, saf bir ayrık ikili optimizasyon problemidir. Arşimet optimizasyon algoritması (AOA), yakın zamanda geliştirilmiş bir meta-sezgisel optimizasyon algoritmasıdır ve AOA'nın ikili bir varyantı yoktur. Bu çalışmada, sürekli değerleri ikili değerlere eşlemek için 17 transfer fonksiyonu (TF1-TF17) kullanılmıştır. UFLP'leri çözmek için AOA'nın (BAOA1-BAOA17) 17 ikili varyantı önerilmiştir. 16 ila 100 boyutlu UFLP'ler, AOA'nın ikili varyantları ile çözülmüştür. Durağan ve durağan olmayan transfer fonksiyonları çözüm kalitesi açısından karşılaştırılmıştır. Durağan olmayan transfer fonksiyonları, sabit transfer fonksiyonlarından daha iyi çözümler üretmiştir. İkili optimizasyon problemleri için özel parametre analizleri, TF9 transfer fonksiyonu ile üretilmiş olan en iyi varyantta (BAOA9) gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İkili optimizasyon, Kapasitesiz tesis yerleşimi problemi, Arşimet optimizasyon algoritması

I. INTRODUCTION

Metaheuristic optimization algorithms are widely used in solving NP-hard problems. In literature, there are many metaheuristic optimization algorithms are existed, such as, Multi-Centered Vortex Search Algorithm [1], Tree-Seed Algorithm [2, 3], Artificial Algae Algorithm [4], Bull Optimization Algorithm [5], Bat Algorithm [6], Roulette Electromagnetic Field Optimization Algorithm [7], Boosting Galactic Swarm Optimization [8]. Metaheuristics are used for solving the various problem, such as, increase the driving safety for autonomous vehicles [9], training the artificial neural network [10], spectrum handoff [11].

Archimedes optimization algorithm (AOA) is a metaheuristic optimization algorithm proposed by Hashim et al. [12] in 2020. The main inspiration source of AOA is Archimedes' Principle. Archimedes' Principle is a law of physics that related to the immersion of objects in the fluid. The buoyant force, the immersion of the object in the fluid, the weight of the displaced fluid are mathematically modeled for solving optimization problems.

The aforementioned algorithms are only solving continuous optimization problems. Whereas, in the real world, many optimization problems are discrete. Traveling salesman problem [13, 14], uncapacitated facility location problem [15] are some of the well-known discrete optimization problems. The uncapacitated facility location problem is a pure binary optimization problem [16]. In literature, there are many binary metaheuristics are existed for solving UFLPs.

Kiran and Gündüz [16] used XOR-based artificial bee colony algorithm for solving UFLPs. A clustering based Genetic Algorithm is used for solving UFLPs by Çelikkbilek [17]. Sahman et al. [18] used binary differential search algorithm for solving UFLPs. 8 different binary TSAs with S-shaped and V-shaped transfer functions are proposed for solving UFLPs by Sahman and Cinar [19]. Two binary variants of AAA [20, 21] are proposed for solving UFLPs. Aslan et al. [22] proposed a XOR-based Jaya algorithm for solving UFLPs. 3 binary variants of TSA [23] are proposed for solving UFLPs. Logic gates (LogicTSA), similarity measurement techniques (SimTSA) and a hybrid variant (SimLogicTSA) produced competitive solutions for UFLP.

According to the literature review, there is no binary variant of AOA. In this work, 17 transfer functions (TF1-TF17) are used for mapping continuous values to binary values. 17 binary variants of AOA (BAOA1- BAOA17) are proposed for solving UFLPs. 16 to 100-dimensional UFLPs were solved with binary variants of AOA. Stationary and non-stationary transfer functions were compared in terms of solution quality. The non-stationary transfer functions were produced better solutions than stationary transfer functions. Peculiar parameter analyzes for binary optimization problems were performed in the best variant (BAOA9) produced with TF9 transfer function.

The main contributions of the study are,

- (i) the first binarization for AOA was conducted with transfer functions,
- (ii) 17 new binary variant of AOA were proposed,
- (iii) 15 well-known UFLPs were solved with these binary AOA variants,
- (iv) the peculiar parameter analysis were conducted firstly for binary optimization problems,
- (v) the non-stationary transfer functions were produced better solutions than stationary transfer functions.

The remainder of the paper is organized as follows. Archimedes optimization algorithm and binary variants of Archimedes optimization algorithm are explained in Section 2 and Section 3, respectively. In Section 4, the experimental setup is presented and in Section 5, the experimental results and discussions are reported. Finally, the study is concluded in Section 6.

II. ARCHIMEDES OPTIMIZATION ALGORITHM

Archimedes optimization algorithm (AOA) is a metaheuristic optimization algorithm proposed by Hashim et al. [12] in 2020. The main inspiration source of AOA is Archimedes' Principle. Archimedes' Principle is a law of physics that related to the immersion of objects in the fluid. The buoyant force, the immersion of the object in the fluid, the weight of the displaced fluid are mathematically modeled for solving optimization problems. The buoyant force is equal to weight of the displaced fluid by the object [24].

AOA is a population-based continuous optimization algorithm. In AOA, objects immersed in the fluid are modeled as individuals in the population. Every individual has volume, density, and acceleration properties. At the initialization phase, individuals are created randomly in a predetermined search space. At every iteration, volume and density values are changed in accordance with the fitness function value. The new position of an object is determined by the updating density, volume, and acceleration values.

The detailed pseudocode with formulas of AOA is given in Figure 1. In Figure 1, N means population size, t_{max} means the maximum iteration number, $C1$, $C2$, $C3$, and $C4$ are predetermined peculiar parameters of AOA, lb is the lower bound of search space, ub is the upper bound of search space, den_i is the density value of the i th individual, x_i is the position of the i th individual, vol_i is the volume value of the i th individual, $rand$ is a uniform random between 0 and 1, x_{best} is the best individual in the population, den_{best} is the density value of the best individual, vol_{best} is the volume value of the best individual, acc_{best} is the acceleration value of the best individual, acc_i is the acceleration value of the i th individual, t is the iteration number, den_{ri} is the density value of the random individual, vol_{ri} is the volume value of the random individual, acc_{ri} is the acceleration value of the random individual, TF is the transfer operator, d is the density factor, u and l are the range of normalization values and set as 0.9 and 0.1, respectively, acc_{i-norm}^{t+1} is the normalized acceleration value of the i th individual, $\min(acc)$ is the minimum value of the acceleration value, $\max(acc)$ is the maximum value of the acceleration value, x_{ri} is the random individual, F is the flag for the direction of motion.

```

Determine the population size (N),
Determine the maximum iteration number ( $t_{max}$ ),
Determine the peculiar parameters (C1, C2, C3, C4)
FOR  $i=1$  to N
     $x_i = lb + rand(0,1) \times (ub - lb)$ 
     $den_i = rand(0,1)$ 
     $vol_i = rand(0,1)$ 
     $acc_i = lb + rand(0,1) \times (ub - lb)$ 
END
Evaluate the population
Determine the best individual ( $x_{best}, den_{best}, vol_{best}, acc_{best}$ )
 $t=1$  // Set iteration number
WHILE  $t \leq t_{max}$ 
    FOR  $i=1$  to N
         $den_i^{t+1} = den_i^t + rand(0,1) \times (den_{best} - den_i^t)$ 
         $vol_i^{t+1} = vol_i^t + rand(0,1) \times (vol_{best} - vol_i^t)$ 
         $TF = exp\left(\frac{t - t_{max}}{t_{max}}\right)$ 
         $d^{t+1} = exp\left(\frac{t_{max} - t}{t_{max}}\right) - \left(\frac{t}{t_{max}}\right)$ 
        IF  $TF < 0.5$ 

```

```


$$acc_i^{t+1} = \frac{den_{ri} + vol_{ri} \times acc_{ri}}{den_i^{t+1} \times vol_i^{t+1}}$$


$$acc_{i-norm}^{t+1} = u \times \frac{acc_i^{t+1} - \min(acc)}{\max(acc) - \min(acc)} + l$$


$$x_i^{t+1} = x_i^t + C1 \times rand(0,1) \times acc_{i-norm}^{t+1} \times d \times (x_{ri} - x_i^t)$$

ELSE

$$acc_i^{t+1} = \frac{den_{best} + vol_{best} \times acc_{best}}{den_i^{t+1} \times vol_i^{t+1}}$$


$$acc_{i-norm}^{t+1} = u \times \frac{acc_i^{t+1} - \min(acc)}{\max(acc) - \min(acc)} + l$$


$$x_i^{t+1} = x_{best}^t + C2 \times rand(0,1) \times acc_{i-norm}^{t+1} \times d \times (x_{best} - x_i^t)$$


$$P = 2 \times rand(0,1) - C4$$


$$F = \begin{cases} +1, & P \leq 0.5 \\ -1, & P > 0.5 \end{cases}$$

END IF
END FOR
Evaluate the population
Determine the best individual ( $x_{best}, den_{best}, vol_{best}, acc_{best}$ )
t=t+1 // Increase the iteration counter
END WHILE
Print the best fitness value

```

Figure 1. The pseudocode of AOA.

The computational complexity of the AOA is related to the population size (N) and the maximum iteration number (t_{max}). The Big-0 notation of the computational complexity of the AOA is $O(AOA)=O(t_{max} \times N)$. If we suppose that t_{max} and N are equals the computational complexity is $O(AOA)= O(N^2)$. Generally, t_{max} is bigger than N. Thus, for calculation the in worst-case the most important part is t_{max} .

III. BINARY ARCHIMEDES OPTIMIZATION ALGORITHMS

A. TRANSFER FUNCTIONS

The mathematical formulas of transfer functions are given in Table 1. TF1, TF2, TF3, TF4, TF5, TF6, TF8, TF13, TF14, TF15, TF16 and TF17 are stationary transfer functions. TF7, TF9, TF10, TF11 and TF12 are non-stationary transfer functions. In Table 1, c means the continuous value, tv means transferred value, e means exponential function, \tanh is hyperbolic tangent function, atan is inverse tangent in radians, erf is error function, $failure$ is the number of failures, $Qmax$ and $Qmin$ are predetermined values for non-stationary transfer functions, Max_iter is the maximum number of iteration, $iter$ is the current iteration number, \sin is the sinus function, \cos is the cosinus function, mod is the modulo function, $round$ is the round function, abs is the absolute value function, fix is the round towards zero function.

Table 1. The mathematical formulas of transfer functions.

| Name | Formula |
|------|--|
| TF1 | $tv = \frac{1}{(1 + e^{-c})}$ |
| TF2 | $tv = \frac{1}{(1 + e^{-2c})}$ |
| TF3 | $tv = \frac{1}{(1 + e^{-\frac{c}{2}})}$ |
| TF4 | $tv = abs(\tanh(2c))$ |
| TF5 | $tv = abs\left(\frac{2}{\pi} \times \text{atan}\left(\frac{\pi}{2} \times c\right)\right)$ |
| TF6 | $tv = \left(\text{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \times c\right)\right)$ |
| TF7 | $tv = \text{erf}\left(\frac{failure}{Max_iter}\right) + 1 - \text{erf}\left(\frac{failure}{Max_iter}\right) \times abs(\tanh(c))$ |
| TF8 | $tv = abs\left(\frac{c}{\sqrt{1 + c^2}}\right)$ |
| TF9 | $tv = \frac{1}{\left(1 + e^{\frac{-2c}{Q_{max-iter} \times ((Q_{max} - Q_{min}) / Max_iter)}}\right)}$ |
| TF10 | $tv = \frac{1}{\left(1 + e^{\frac{-c}{Q_{max-iter} \times ((Q_{max} - Q_{min}) / Max_iter)}}\right)}$ |
| TF11 | $tv = \begin{cases} 1 - \frac{2}{1 + e^{\frac{-2c}{Q_{max-iter} \times ((Q_{max} - Q_{min}) / Max_iter)}}}, & x \leq 0 \\ \frac{2}{1 + e^{\frac{-2c}{Q_{max-iter} \times ((Q_{max} - Q_{min}) / Max_iter)}}} - 1, & x > 0 \end{cases}$ |
| TF12 | $tv = \begin{cases} 1 - \frac{2}{1 + e^{\frac{-c}{2 \times (Q_{max-iter} \times ((Q_{max} - Q_{min}) / Max_iter))}}}, & x \leq 0 \\ \frac{2}{1 + e^{\frac{-c}{2 \times (Q_{max-iter} \times ((Q_{max} - Q_{min}) / Max_iter))}}} - 1, & x > 0 \end{cases}$ |
| TF13 | $tv = (c - (-10)) / (20)$ |
| TF14 | $tv = abs(\tanh(C))$ |
| TF15 | $tv = abs(\sin(2 \times \pi \times c \times \cos(2 \times \pi \times c)))$ |
| TF16 | $tv = \text{mod}(\text{round}(abs(\text{mod}(c, 2))), 2)$ |
| TF17 | $tv = \text{fix}(abs(\text{mod}(x, 2)))$ |

B. BINARY VARIANTS OF ARCHIMEDES OPTIMIZATION ALGORITHM

The binary variants of the Archimedes optimization algorithm use the transfer functions located in Table 1. The relationship is depicted in Figure 2.



Figure 2. The proposed binary variants of AOA.

The transferred value is controlled at every iteration and if this value is smaller (or equal) than 0.5 the binary value is set as 0, and vice versa, if the transferred value is bigger than 0.5, the binary value is set as 1.

IV. EXPERIMENTAL SETUP

The mathematical model of UFLP is directly taken from [23]. The experiments were conducted with MATLAB. The range of normalization values (u and l) are set as 0.9 and 0.1, respectively. The peculiar parameters of AOA is directly taken from [12] as $C1 = 2$, $C2 = 6$, $C3 = 2$, and $C4 = 0.5$. The properties of UFL problems are given in Table 2. These problems are directly taken from OR-Library [25], the detailed information about problems and how optimum values reached can be found in [25]. The maximum iteration number is set as 2000. The population number is set as 40. 80000 function evaluation number is used in experiments. 30 different runs are conducted for comparisons.

Table 2. The properties of UFL problems.

| Problem Name | Number of Facility | Number of Customer | Optimum Value |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| Cap71 | 16 | 50 | 932,651.80 |
| Cap72 | 16 | 50 | 977,799.40 |
| Cap73 | 16 | 50 | 1,010,641.00 |
| Cap74 | 16 | 50 | 1,034,977.00 |
| Cap101 | 25 | 50 | 796,648.40 |
| Cap102 | 25 | 50 | 854,704.20 |
| Cap103 | 25 | 50 | 893,782.10 |
| Cap104 | 25 | 50 | 928,941.80 |
| Cap131 | 50 | 50 | 793,439.60 |
| Cap132 | 50 | 50 | 851,495.30 |
| Cap133 | 50 | 50 | 893,076.70 |
| Cap134 | 50 | 50 | 928,941.80 |
| CapA | 100 | 1000 | 17,156,454.48 |
| CapB | 100 | 1000 | 12,979,071.58 |
| CapC | 100 | 1000 | 11,505,594.33 |

Cap71, Cap72, Cap73 and Cap74 problems are small-sized (16 dimensions), Cap101, Cap102, Cap103 and Cap104 problems are medium-sized (25 dimensions), Cap131, Cap132, Cap133 and Cap134

problems are large-sized (50 dimensions), and CapA, CapB and CapC problems are huge-sized (100 dimensions). The values in the tables are GAP values and the values in the convergence figures are fitness function values. The GAP value is calculated as in Equation 1. GAP is not an abbreviation and it is a word with meanings of distance or space.

$$GAP(\%) = \frac{\text{Obtained Mean Result in 30 different runs} - \text{Optimum Value}}{\text{Optimum Value}} \quad (1)$$

The best results are highlighted with **bold** font.

V. RESULTS AND DISCUSSION

The first experiment is related to determining the best transfer functions in terms of solution quality. The mean GAP results of 17 variants of BAOAs on UFL problems are located in Table 3. According to Table 3, BAOA9 has a minimum GAP value. Cap73, Cap74, Cap104 were solved optimally in 30 different runs by BAOA9. The second approach is BAOA10 in terms of GAP value. The third one is BAOA12. BAOA9 uses TF9, BAOA10 uses TF10 and BAOA12 uses TF12, these are all non-stationary transfer functions. According to total GAP values of problems, the easiest problem is Cap72 with a 0.41 GAP value and the hardest problem is CapA with 1509.22 GAP value. CapA is a 100-dimensional problem and BAOA12 had produced the best results in terms of GAP value, but BAOA9 produced better results for CapB and CapC. As a result, BAOA9 is the best binary variant of AOA for solving UFLPs.

Table 3. The mean GAP results of 17 variants of BAOAs on UFL problems.

| | Cap71 | Cap72 | Cap73 | Cap74 | Cap101 | Cap102 | Cap103 | Cap104 | Cap131 | Cap132 | Cap133 | Cap134 | CapA | CapB | CapC | Total |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| BAOA1 | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.08 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.83 | 0.62 | 0.32 | 0.34 | 50.51 | 21.32 | 17.53 | 92.84 |
| BAOA2 | 0.33 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 1.15 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.26 | 0.21 | 0.13 | 0.06 | 15.60 | 8.40 | 8.20 | 34.39 |
| BAOA3 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.88 | 0.09 | 0.06 | 0.02 | 1.93 | 2.40 | 2.55 | 3.99 | 125.23 | 56.81 | 39.77 | 233.78 |
| BAOA4 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.13 | 0.12 | 0.39 | 0.69 | 1.77 | 4.57 | 5.91 | 5.67 | 13.45 | 59.82 | 41.64 | 34.53 | 168.70 |
| BAOA5 | 0.05 | 0.15 | 0.10 | 0.34 | 0.91 | 0.91 | 1.09 | 2.23 | 5.64 | 6.91 | 9.44 | 13.78 | 154.23 | 71.17 | 47.43 | 314.40 |
| BAOA6 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.10 | 0.16 | 0.40 | 3.27 | 4.39 | 6.24 | 11.45 | 75.14 | 42.50 | 30.67 | 174.39 |
| BAOA7 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.20 | 0.18 | 0.57 | 0.77 | 1.87 | 5.38 | 8.24 | 12.19 | 20.08 | 196.07 | 99.95 | 75.52 | 421.06 |
| BAOA8 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.09 | 0.17 | 0.37 | 0.56 | 0.95 | 4.01 | 6.37 | 8.54 | 12.52 | 109.18 | 55.56 | 32.75 | 231.11 |
| BAOA9 | 0.44 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 1.06 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.19 | 0.11 | 0.14 | 0.18 | 6.47 | 4.20 | 3.86 | 16.73 |
| BAOA10 | 0.53 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.86 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.28 | 0.12 | 0.14 | 0.14 | 8.93 | 6.25 | 5.38 | 22.67 |
| BAOA11 | 0.00 | 0.03 | 0.21 | 0.97 | 0.36 | 1.38 | 2.97 | 5.13 | 6.28 | 9.53 | 9.20 | 22.18 | 96.46 | 72.46 | 52.94 | 280.11 |
| BAOA12 | 0.03 | 0.08 | 0.01 | 0.01 | 0.71 | 0.95 | 0.46 | 0.05 | 3.69 | 2.55 | 1.31 | 0.74 | 6.29 | 7.00 | 7.45 | 31.34 |
| BAOA13 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.90 | 0.57 | 0.34 | 0.56 | 4.15 | 4.97 | 5.93 | 10.15 | 203.23 | 88.40 | 64.61 | 383.97 |
| BAOA14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.14 | 0.32 | 0.70 | 3.39 | 5.21 | 7.81 | 11.46 | 102.71 | 48.57 | 43.40 | 223.82 |
| BAOA15 | 0.46 | 0.05 | 0.05 | 0.21 | 0.45 | 0.70 | 0.98 | 2.14 | 4.59 | 6.76 | 9.86 | 15.87 | 247.69 | 112.92 | 83.30 | 486.03 |
| BAOA16 | 0.90 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.88 | 0.20 | 0.11 | 0.18 | 1.00 | 0.94 | 0.89 | 0.77 | 26.25 | 13.01 | 12.17 | 57.36 |
| BAOA17 | 0.69 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.56 | 0.25 | 0.12 | 0.11 | 0.65 | 0.66 | 0.57 | 0.69 | 25.40 | 10.66 | 10.88 | 51.28 |
| Total | 3.88 | 0.41 | 0.49 | 1.99 | 10.41 | 6.71 | 8.70 | 16.14 | 50.11 | 65.89 | 80.93 | 137.87 | 1509.22 | 760.83 | 570.39 | |

The convergence figures of BAOA variants in the CapA problem are located in Figure 3. BAOA9 (blue bold curve) has fast convergence and produces near-optimal results after 200 iterations. BAOA12 (light green tiny curve) is better than BAOA9 and BAOA10 (light orange tiny curve) is third in convergence analysis.

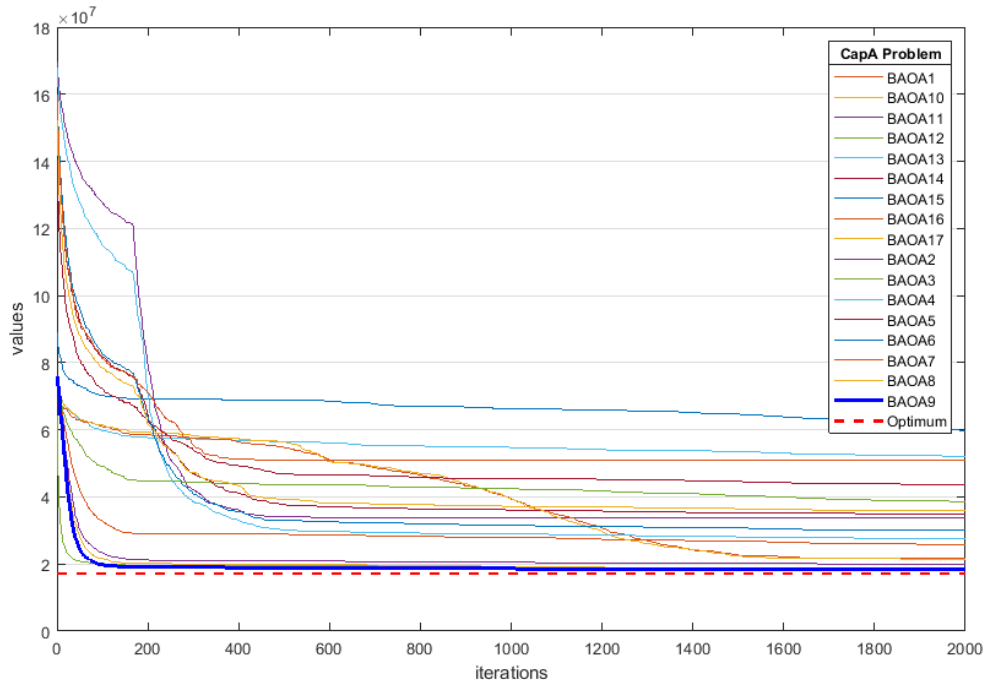


Figure 3. The convergence figures of BAOA variants in the CapA problem.

The convergence figures of BAOA variants in the CapB problem are located in Figure 4. BAOA9 (blue bold curve) has fast convergence and produces near-optimal results after 200 iterations. The convergence figures of BAOA variants in the CapC problem are located in Figure 5. BAOA9 (blue bold curve) has fast convergence and produces near-optimal results after 200 iterations

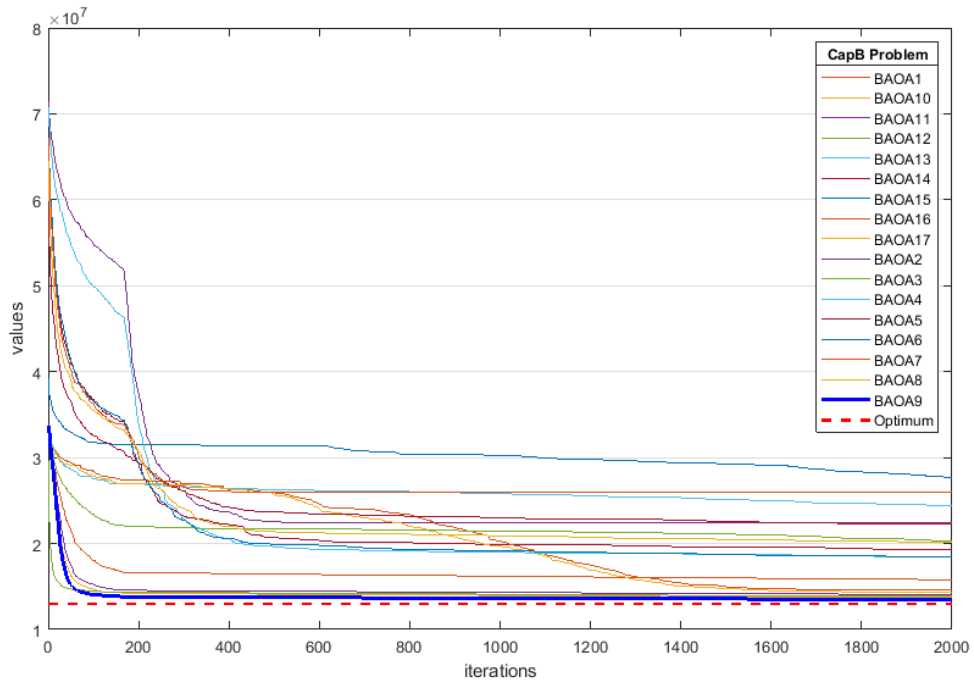


Figure 4. The convergence figures of BAOA variants in the CapB problem.

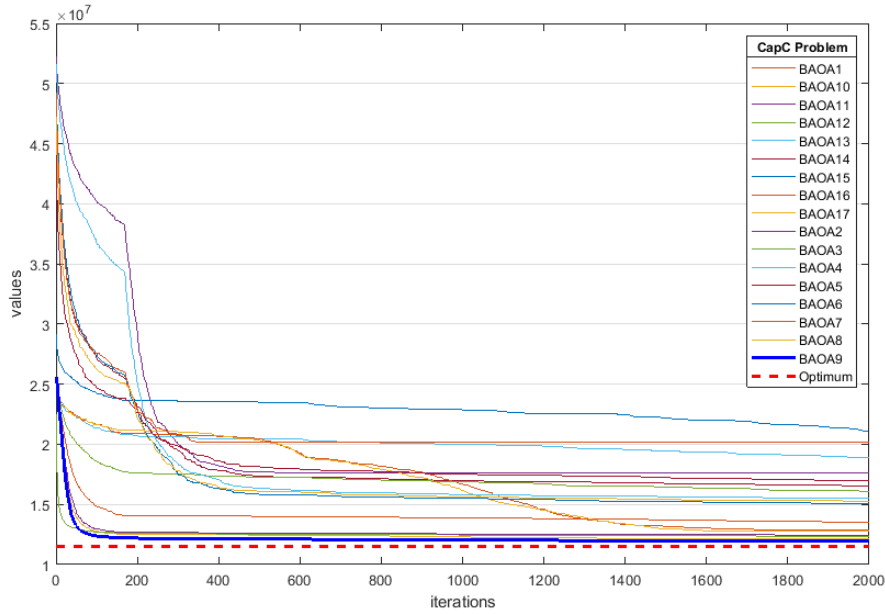


Figure 5. The convergence figures of BAOA variants in the CapC problem.

The second experiment is investigating the effects of peculiar parameters of AOA. For experiments, 24 different C1, C2, C3, and C4 combinations are used for comparisons. The mean GAP results for peculiar parameters of BAOA9 on CapA, CapB and CapC problems are given in Table 4. When C1=2, C2=6, C3=2, C4=0.5 are used the best results were produced. The best GAP results for peculiar parameters of BAOA9 on CapA, CapB and CapC problems are given in Table 5.

Table 4. The mean GAP results for peculiar parameters of BAOA9 on CapA, CapB and CapC problems.

| No | C1 | C2 | C3 | C4 | CapA | CapB | CapC | Total | Rank |
|----|----|----|----|-----|-------------|-------------|-------------|--------------|----------|
| 1 | 1 | 2 | 1 | 0.5 | 31.41 | 12.93 | 10.63 | 54.98 | 21 |
| 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 36.02 | 15.38 | 11.90 | 63.30 | 22 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 0.5 | 25.51 | 11.82 | 10.15 | 47.48 | 16 |
| 4 | 1 | 2 | 2 | 1 | 29.55 | 13.09 | 9.63 | 52.27 | 20 |
| 5 | 1 | 4 | 1 | 0.5 | 26.21 | 12.20 | 9.73 | 48.14 | 18 |
| 6 | 1 | 4 | 1 | 1 | 37.18 | 15.12 | 12.29 | 64.59 | 23 |
| 7 | 1 | 4 | 2 | 0.5 | 16.26 | 9.42 | 7.68 | 33.36 | 14 |
| 8 | 1 | 4 | 2 | 1 | 26.63 | 12.67 | 9.34 | 48.64 | 19 |
| 9 | 1 | 6 | 1 | 0.5 | 24.70 | 12.15 | 10.79 | 47.64 | 17 |
| 10 | 1 | 6 | 1 | 1 | 39.07 | 14.76 | 11.19 | 65.01 | 24 |
| 11 | 1 | 6 | 2 | 0.5 | 13.31 | 8.67 | 7.44 | 29.43 | 13 |
| 12 | 1 | 6 | 2 | 1 | 25.54 | 11.83 | 9.86 | 47.23 | 15 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 0.5 | 6.94 | 4.38 | 4.62 | 15.94 | 3 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | 7.20 | 5.37 | 5.23 | 17.80 | 7 |
| 15 | 2 | 2 | 2 | 0.5 | 7.83 | 5.18 | 4.81 | 17.82 | 8 |
| 16 | 2 | 2 | 2 | 1 | 8.09 | 5.24 | 5.08 | 18.41 | 10 |
| 17 | 2 | 4 | 1 | 0.5 | 6.99 | 4.99 | 4.87 | 16.85 | 5 |
| 18 | 2 | 4 | 1 | 1 | 7.92 | 5.76 | 5.38 | 19.06 | 11 |
| 19 | 2 | 4 | 2 | 0.5 | 6.53 | 4.52 | 4.37 | 15.43 | 2 |
| 20 | 2 | 4 | 2 | 1 | 8.02 | 5.55 | 4.16 | 17.73 | 6 |
| 21 | 2 | 6 | 1 | 0.5 | 6.98 | 4.83 | 4.69 | 16.50 | 4 |
| 22 | 2 | 6 | 1 | 1 | 8.97 | 5.52 | 5.35 | 19.84 | 12 |
| 23 | 2 | 6 | 2 | 0.5 | 6.91 | 4.27 | 4.03 | 15.21 | 1 |
| 24 | 2 | 6 | 2 | 1 | 8.39 | 4.91 | 4.76 | 18.06 | 9 |

Table 5. The best GAP results for peculiar parameters of BAOA9 on CapA, CapB and CapC problems.

| No | C1 | C2 | C3 | C4 | CapA | CapB | CapC | Total | Rank |
|----|----|----|----|-----|-------|------|------|-------|------|
| 1 | 1 | 2 | 1 | 0.5 | 9.87 | 6.14 | 3.46 | 19.48 | 22 |
| 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 6.57 | 5.78 | 3.57 | 15.92 | 18 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 0.5 | 6.00 | 5.34 | 5.19 | 16.53 | 20 |
| 4 | 1 | 2 | 2 | 1 | 9.81 | 6.51 | 4.63 | 20.94 | 23 |
| 5 | 1 | 4 | 1 | 0.5 | 6.95 | 4.87 | 3.91 | 15.73 | 17 |
| 6 | 1 | 4 | 1 | 1 | 5.13 | 5.27 | 6.13 | 16.53 | 19 |
| 7 | 1 | 4 | 2 | 0.5 | 4.96 | 2.92 | 3.41 | 11.29 | 15 |
| 8 | 1 | 4 | 2 | 1 | 8.57 | 4.30 | 4.53 | 17.40 | 21 |
| 9 | 1 | 6 | 1 | 0.5 | 8.33 | 3.58 | 2.90 | 14.80 | 16 |
| 10 | 1 | 6 | 1 | 1 | 15.89 | 8.12 | 4.83 | 28.84 | 24 |
| 11 | 1 | 6 | 2 | 0.5 | 5.48 | 2.55 | 1.37 | 9.41 | 13 |
| 12 | 1 | 6 | 2 | 1 | 2.97 | 3.45 | 4.84 | 11.25 | 14 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 0.5 | 0.14 | 1.67 | 2.90 | 4.71 | 7 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2.52 | 2.43 | 2.19 | 7.14 | 12 |
| 15 | 2 | 2 | 2 | 0.5 | 0.14 | 0.71 | 1.56 | 2.40 | 1 |
| 16 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1.58 | 0.63 | 1.98 | 4.18 | 6 |
| 17 | 2 | 4 | 1 | 0.5 | 1.58 | 2.46 | 1.74 | 5.77 | 9 |
| 18 | 2 | 4 | 1 | 1 | 1.64 | 2.12 | 2.54 | 6.30 | 10 |
| 19 | 2 | 4 | 2 | 0.5 | 0.68 | 1.74 | 1.14 | 3.56 | 4 |
| 20 | 2 | 4 | 2 | 1 | 0.00 | 1.54 | 1.76 | 3.31 | 3 |
| 21 | 2 | 6 | 1 | 0.5 | 0.14 | 2.01 | 0.72 | 2.87 | 2 |
| 22 | 2 | 6 | 1 | 1 | 2.47 | 2.54 | 1.65 | 6.66 | 11 |
| 23 | 2 | 6 | 2 | 0.5 | 1.54 | 1.56 | 0.89 | 3.99 | 5 |
| 24 | 2 | 6 | 2 | 1 | 2.21 | 1.42 | 1.93 | 5.57 | 8 |

When C1=2, C2=2, C3=2, C4=0.5 are used the best results were produced. Additionally, if C1=2, C2=4, C3=2, C4=1 are used CapA problem solved optimally. To obtain a general performance in binary optimization problems, the researchers can be used this parameter vector [C1=2, C2=2, C3=2, C4=0.5].

VI. CONCLUSION

Metaheuristic optimization algorithms are widely used for solving NP-Hard problems. Generally, metaheuristic algorithms are proposed for solving continuous optimization problems. However, in the real-world many optimization problems are discrete. Archimedes optimization algorithm (AOA) is a recently develop metaheuristic optimization algorithm and there is no binary variant of AOA. The uncapacitated facility location problem (UFLP) is a pure discrete binary optimization problem.

In this work, the first binarization process for AOA was conducted with 17 transfer functions. 17 new binary variants of AOA were proposed for solving 15 well-known UFLPs. The peculiar parameter analysis was conducted on 100-dimensional UFLPs. Stationary and non-stationary transfer functions were compared in terms of solution quality. The non-stationary transfer functions were produced better solutions than stationary transfer functions. Peculiar parameter analyzes for binary optimization problems were performed in the best variant (BAOA9) produced with the TF9 transfer function. The obtained results are supported by convergence figures.

In the future, new transfer functions for mapping the continuous search space values to binary search space values can be proposed and different binary optimization problems can be solved with binary variants of AOA.

ACKNOWLEDGEMENT: The authors wish to thank Scientific Research Projects Coordinatorship at Selcuk University and The Scientific and Technological Research Council of Turkey for their institutional supports.

V. REFERENCES

- [1] T. Sağ, "Çok Merkezli Girdap Arama Algoritması," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 8, no. 2, pp. 1279-1294, 2020.
- [2] M. S. Kiran, "TSA: Tree-seed algorithm for continuous optimization," *Expert Systems with Applications*, vol. 42, no. 19, pp. 6686-6698, 2015.
- [3] I. Gungor, B. G. Emiroglu, A. C. Cinar and M. S. Kiran, "Integration search strategies in tree seed algorithm for high dimensional function optimization," *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, vol. 11, no. 2, pp. 249-267, 2020.
- [4] S. A. Uymaz, G. Tezel and E. Yel, "Artificial algae algorithm (AAA) for nonlinear global optimization," *Applied Soft Computing*, vol. 31, pp. 153-171, 2015.
- [5] O. FINDIK, "Bull optimization algorithm based on genetic operators for continuous optimization problems," *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, vol. 23, 2015.
- [6] G. Yildizdan and Ö. K. Baykan, "A novel modified bat algorithm hybridizing by differential evolution algorithm," *Expert Systems with Applications*, vol. 141, p. 112949, 2020.
- [7] H. T. KAHRAMAN, "Rulet Elektromanyetik Alan Optimizasyon (R-EFO) Algoritması," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 8, no. 1, pp. 69-80, 2020.
- [8] E. Kaya, S. A. Uymaz and B. Kocer, "Boosting galactic swarm optimization with ABC," *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, vol. 10, no. 9, pp. 2401-2419, 2019.
- [9] M. N. Demir and Y. Altun, "Otonom Araçla Genetik Algoritma Kullanılarak Haritalama ve Lokasyon," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 8, no. 1, pp. 654-666, 2020.
- [10] A. C. Cinar, "Training Feed-Forward Multi-Layer Perceptron Artificial Neural Networks with a Tree-Seed Algorithm," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 45, no. 12, pp. 10915-10938, 2020.
- [11] M. E. Bayrakdar and A. Çalhan, "Artificial bee colony-based spectrum handoff algorithm in wireless cognitive radio networks," *International Journal of Communication Systems*, vol. 31, no. 5, p. e3495, 2018.
- [12] F. A. Hashim, K. Hussain, E. H. Houssein, M. S. Mabrouk and W. Al-Atabany, "Archimedes optimization algorithm: a new metaheuristic algorithm for solving optimization problems," *Applied Intelligence*, pp. 1-21, 2020.



- [13] A. O. Dündar, M. A. Şahman, M. Tekin and M. S. Kiran, "A comparative application regarding the effects of traveling salesman problem on logistics costs," *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering*, vol. 7, no. 4, pp. 207-215, 2019.
- [14] A. C. Cinar, S. Korkmaz and M. S. Kiran, "A discrete tree-seed algorithm for solving symmetric traveling salesman problem," *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 23, no. 4, pp. 879-890, 2020.
- [15] H. Hakli and Z. Ortacay, "An improved scatter search algorithm for the uncapacitated facility location problem," *Computers & Industrial Engineering*, vol. 135, pp. 855-867, 2019.
- [16] M. S. Kiran and M. Gündüz, "XOR-based artificial bee colony algorithm for binary optimization," *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, vol. 21, no. Sup. 2, pp. 2307-2328, 2013.
- [17] Y. Çelikbilek, "Facility Location Selection Using Clustering Based Genetic Algorithm," *The Journal of International Scientific Researches*, vol. 5, no. 2, pp. 90-98, 2020.
- [18] M. A. Sahman, A. A. Altun and A. O. Dündar, "The binary differential search algorithm approach for solving uncapacitated facility location problems," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 14, no. 1, pp. 670-684, 2017.
- [19] M. A. Sahman and A. C. Cinar, "Binary tree-seed algorithms with S-shaped and V-shaped transfer functions," *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering*, vol. 7, no. 2, pp. 111-117, 2019.
- [20] S. Korkmaz and M. S. Kiran, "An artificial algae algorithm with stigmergic behavior for binary optimization," *Applied Soft Computing*, vol. 64, pp. 627-640, 2018.
- [21] S. Korkmaz, A. Babalik and M. S. Kiran, "An artificial algae algorithm for solving binary optimization problems," *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, vol. 9, no. 7, pp. 1233-1247, 2018.
- [22] M. Aslan, M. Gunduz and M. S. Kiran, "JayaX: Jaya algorithm with xor operator for binary optimization," *Applied Soft Computing*, vol. 82, p. 105576, 2019.
- [23] A. C. Cinar and M. S. Kiran, "Similarity and logic gate-based tree-seed algorithms for binary optimization," *Computers & Industrial Engineering*, vol. 115, pp. 631-646, 2018.
- [24] C. Rorres, "Completing book II of Archimedes's on floating bodies," *The mathematical intelligencer*, vol. 26, no. 3, pp. 32-42, 2004.
- [25] J. E. Beasley, "OR-Library: distributing test problems by electronic mail," *Journal of the operational research society*, vol. 41, no. 11, pp. 1069-1072, 1990.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Tooth Instance Segmentation on Panoramic Dental Radiographs Using U-Nets and Morphological Processing

 Selahattin Serdar HELLİ^a,  Andaç HAMAMCI^{a,*}

^a Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering, Yeditepe University, İstanbul, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: andac.hamamci@yeditepe.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.950568

ABSTRACT

Automatic teeth segmentation in panoramic x-ray images is an important research subject of the image analysis in dentistry. In this study, we propose a post-processing stage to obtain a segmentation map in which the objects in the image are separated, and apply this technique to tooth instance segmentation with U-Net network. The post-processing consists of grayscale morphological and filtering operations, which are applied to the sigmoid output of the network before binarization. A dice overlap score of $95.4 \pm 0.3\%$ is obtained in overall teeth segmentation. The proposed post-processing stages reduce the mean error of tooth count to 6.15%, whereas the error without post-processing is 26.81%. The performances of both segmentation and tooth counting are the highest in the literature, to our knowledge. Moreover, this is achieved by using a relatively small training dataset, which consists of 105 images. Although the aim in this study is to segment tooth instances, the presented method is applicable to similar problems in other domains, such as separating the cell instances.

Key words: Dental, Panoramic, Segmentation, Instance Segmentation, Counting, U-net

U-Net ve Morfolojik İşlemler Kullanılarak Panoramik Radyografiler Üzerinde Diş Örneği Bölütleme

ÖZ

Panoramik röntgen görüntülerinde otomatik diş bölütleme, diş hekimliği görüntü analizinin önemli bir araştırma konusudur. Bu çalışmada, görüntüdeki nesnelerin ayrıldığı bir bölütleme haritası elde etmek için bir son işleme aşaması öneriyoruz ve bu tekniği U-Net ağı ile diş örneği bölütlemeye uyguluyoruz. Son işleme, ikileştirmeden önce ağı sigmoid çıkışına uygulanan gri tonlamalı morfolojik ve filtreleme işlemlerinden oluşmaktadır. Tüm diş bölütlemeye $95,4 \pm 0,3$ 'lük bir Dice örtüşme puanı elde edilmiştir. Önerilen son işleme aşamaları, diş sayısının tespitinde ortalama hatayı $26,81$ 'den $6,15$ 'e düşürmüştür. Bildiğimiz kadarıyla hem bölütleme, hem de diş sayma performansları literatürdeki en yüksek performanslardır. Ayrıca bu sonuç, 105 görüntüden oluşan nispeten küçük bir eğitim veri seti kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmadaki amaç diş örneklerini bölütlemek olsa da, sunulan yöntem hücre örneklerini ayırmak gibi diğer alanlardaki benzer problemlere uygulanabilir.

Anahtar Kelimeler: Diş, Panoramik, Bölütleme, Örnek bölütleme, Sayma, U-Net

I. INTRODUCTION

Nowadays, oral health is an important indicator of overall health, and quality of life. Oral health is multifaceted and includes the ability to speak, smile, smell, taste, touch, chew, swallow, and convey a range of emotions through facial expressions with confidence and without pain, discomfort, and disease of the craniofacial complex [1]. Major oral diseases include dental caries (tooth decay), periodontal (gum) disease, and oral cancers. Although those diseases are largely preventable, oral diseases are highly prevalent conditions, affecting more than 3.5 billion people around the world. Dental caries is the most common disease globally with increasing prevalence [2]. For the diagnosis of oral diseases, radiographs are valuable tools, supporting the clinical examination. Periapical radiographs and panoramic radiographs are routinely used and provide information necessary for routine dental practice. However, projection of the entire or some part of the mouth onto two dimensional image plane has certain limitations and in diagnosis or treatment planning of special cases, advanced three-dimensional imaging modalities, revealing additional information is desirable. Three-dimensional imaging techniques that are applied in dentistry include cone beam computed tomography (CBCT), computed tomography (CT), magnetic resonance imaging (MRI) and ultrasonography [3].

Despite the aforementioned disadvantage, with the wide availability, lower dose of ionizing radiation (compared to CBCT), and patient comfort, panoramic dental x-ray is a commonly performed medical examination by dentists and oral surgeons in everyday practice and is an important diagnostic tool. Panoramic radiographs provide a broad overview of the orofacial region including jaws, teeth, sinuses and temporomandibular joint (TMJ). They are especially useful in showing dental development stages or anomalies, or as an initial examination for generalized disease or multiple problems [4].

Segmentation of teeth is usually a necessary step in the analysis of dental images such as for lesion detection [5], age or gender determination [6] and human identification [7]. Automatic teeth segmentation in panoramic x-ray images is an important research subject of the image analysis in oral medicine. To isolate teeth on panoramic radiographs is challenging, since radiographs show other parts of the patient's body (e.g., chin, spine and jaws) [8]. An in-depth review of segmentation methods applied to panoramic radiographs, which do not use machine learning techniques, is provided in [9]. Deep learning algorithms, in particular convolutional neural networks (CNNs), have rapidly become a methodology of choice for analyzing medical images with the advent of computation hardware/algorithms, increase in the amount of data and superior success [10]. In the literature, various studies utilize convolutional neural networks for segmentation and identification of teeth in dental images.

In [11], Zhao et.al. proposed a two-stage network, which they called TSASNet, to segment teeth on dental panoramic X-ray images. The first stage was an attention model to roughly localize the tooth region, whereas a fully convolutional network was employed to obtain a fine segmentation at the second stage. They reported 92.72% average dice overlap on the dataset of [9] that consists of 1500 dental panoramic images.

Another group of study aims to detect and identify each tooth on dental images, instead of segmenting. Faster regional convolutional networks (faster R-CNN) [12] are often employed for this purpose. In [13], using faster R-CNN, followed by post-processing techniques according to certain prior domain knowledge was proposed to detect and identify teeth in dental periapical films. In [14], a faster R-CNN and heuristic methods were applied to detect and number the teeth and implants on dental panoramic radiograms. The accuracy of tooth numbering was reported as 84.5%. In [15], a two stage system was proposed, in which faster R-CNN is used to detect the teeth followed by a VGG-16 network [16] to identify and number. In [17], to identify the teeth on dental periapical radiographs, due to insufficient amount of data, a label tree was used with neural networks.

A related problem, tooth instance segmentation problem, which refers to segmenting each tooth in the image separately, attracts interest of researchers in dental image analysis area. This is usually performed by consecutive application of detection and segmentation, and often by using Mask R-CNN structure [18]. Utilizing Mask R-CNN on dental panoramic radiograms, Jader et.al. reported 88% F1-score [8], whereas Lee et.al. reported 87.5% F1-score [19]. Both studies have initialized the models with pre-trained weights. In [20], a two stage pipeline was proposed on panoramic radiograms, where the first deeplab (v3) network [21] detects and classifies the teeth, whereas the second fully convolutional neural network performs the segmentation. Similar techniques were also applied for instance segmentation on CBCT volumes [22,23] and on intra-oral optical scans [24].

In one of the first applications of popular U-Net network [25], Ronneberger et.al. performed semantic segmentation of tooth in dental x-ray images into the classes caries, enamel, dentin, pulp, crown, restoration and root canal treatment [26]. With the U-Net network, Koch et.al. reached a Dice score of 93.4% for the teeth segmentation on panoramic radiographs [27]. This result obtained with simpler U-Net architecture was better at that time, when compared to the performance of more sophisticated models, tested on the same dataset. However, the output of the network is an overall segmentation map, instead of split teeth segmentations.

In this study, we propose to apply a post-processing stage to obtain a segmentation map in which the objects in the image are separated and use the technique for tooth instance segmentation with U-Net network. The post-processing operations consist of grayscale morphological and filtering operations, which are applied to the sigmoid output of the network, before binarization. The proposed post-processing stage is inspired of the method proposed by Lu and Ke to separate touching round shaped objects in photographs [28]. Their method to remove small light details was mainly based on opening operations of gray-scale morphology and a very high success in separation while preserving the shape of the objects was reported. For a similar problem in another domain, segmentation of each cell instance separately, Falk et.al. proposed to modify loss computation of U-Net. An artificial 1-pixel-wide background ridge between touching instances were inserted in the segmentation mask and their weight in the loss computation were increased, such that the thinnest ridges have the highest weights [29].

The aim of this study is to develop a method based on U-Net network and morphological processing to perform tooth instance segmentation on panoramic dental radiographs in order to provide diagnostic information for the management of dental disorders, diseases, and conditions.

II. METHODS

A. DATASET

The dataset, which was used in [30], consists of anonymized and de-identified panoramic dental x-ray images of 116 patients, taken at Noor Medical Imaging Center, Qom, Iran. The manual segmentations of mandibles are also available in the dataset but those segmented images are irrelevant to the subject of our study and only original images are used. The images have been taken by the Soredex CranexD digital panoramic x-ray unit. The widths of all images vary between 2600-3138 pixels, their heights are between 1050-1380 pixels. Complete edentulous cases are excluded in this study.

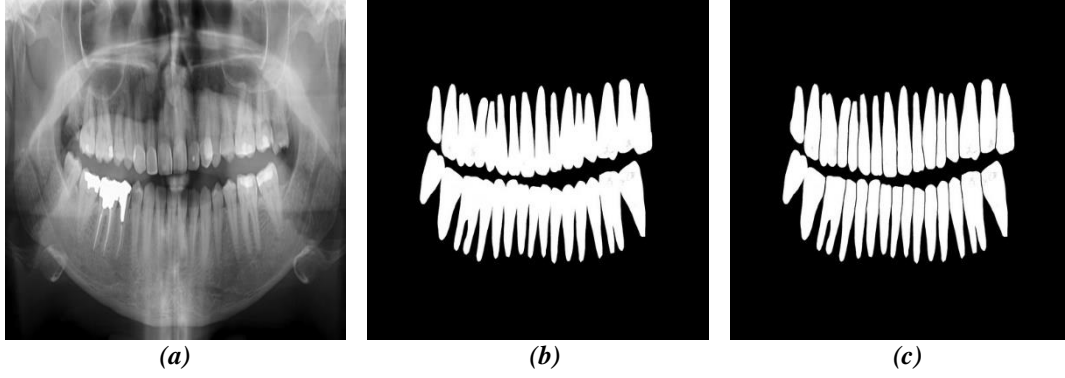


Figure 1. Examples of masks which have been used in this study. (a) The original radiograph. (b) Full mask obtained by manual labeling. (c) Split mask, in which each tooth is separated from the others by a narrow gap.

During data preprocessing, all panoramic dental x-ray images are resized to 512x512 pixels, and normalized in the range of 0 to 1. An example input image is given in Figure 1 (a). For each panoramic dental x-ray image in the dataset, two different teeth masks are obtained by manual labeling. In the first mask, all teeth are labeled as given in Figure 1 (b). For the second one, although the teeth are arranged in contact, each tooth is separated from the others by a narrow gap in between as given in Figure 1 (c).

B. THE NETWORK ARCHITECTURE

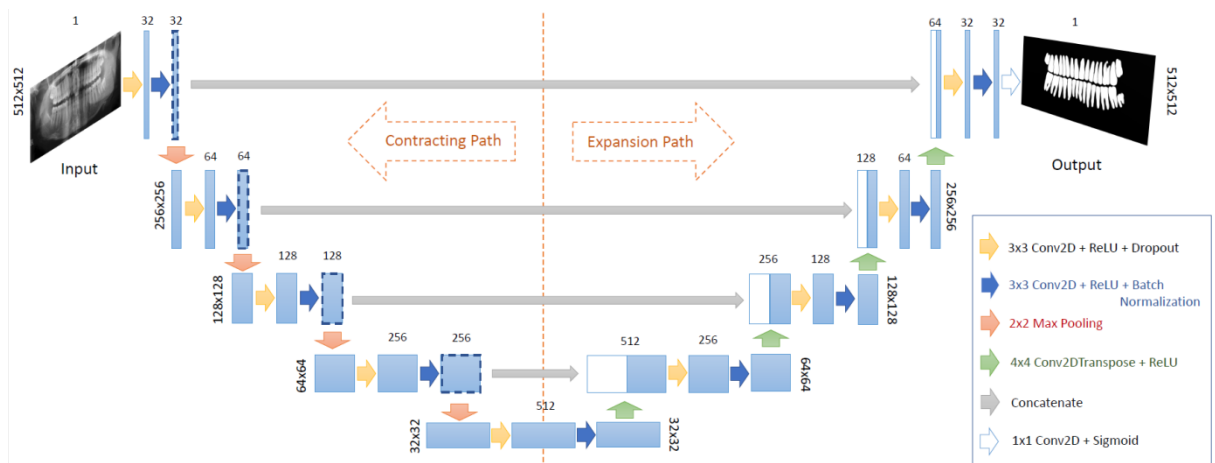


Figure 2. The U-Net architecture used in the study. Each blue box corresponds to a multi-channel feature map. The number of channels is denoted on top of the box. The shape is provided on the edge of the box. White boxes represent copied feature maps. The arrows denote the different operations indicated by colors.

The U-net architecture [25], which is a fully convolutional neural network and popular in biomedical image segmentation, is used in this study. The network architecture is illustrated in Figure 2. The U-net is a symmetric architecture consists of an encoder network, which maps the image into lower-dimensional latent representation, followed by a decoder network, which reconstructs the output by up-sampling the latent vector back to the input size.

At each level of the contracting path, two convolutional layers with 3x3 kernels and rectified linear unit (ReLU) activation functions, followed by a batch normalization, are applied. The feature maps are downsampled by a factor of 2, whereas the number of features are doubled, by 2x2 max pooling operations at each step. In the expanding path, the upsampling is performed by 4x4 transposed convolution. The rate of dropout operations applied at each level are 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, in the order from the input to the output level. By the skip connections, the features are transferred from each level of the contracting path to the same level of the expanding path. Two

convolutional layers with 3x3 kernels and ReLU activation functions, followed by a batch normalization, are applied after each upscaling operation. In the final step, the output of the network is produced by applying a 1x1 convolution and a sigmoid activation function.

C. TRAINING DETAILS

The network is implemented in Python using Keras library. The source code, as well as the manual segmentations are available online in Github repository (<https://github.com/ImagingYeditepe/Segmentation-of-Teeth-in-Panoramic-X-ray-Image>). The loss function is binary cross entropy. The weights have been initialized randomly by sampling from a truncated normal distribution centered at 0, as explained in [31]. The weights are optimized through the Adaptive Moment Estimation (ADAM) optimizer [32] at 250 epochs with a batch size of 4. The learning rate is 0.001. In this study, different combinations of horizontal flipping, vertical flipping, and adding random salt and pepper noise are applied for data augmentation to the training dataset as explained in Section E. For the salt and pepper noise, the proportion of image pixels to replace with noise on range [0,1] is 5%.

D. POST-PROCESSING

Instead of an immediate binarization of the sigmoid output of the network, separation of tooth instances in the final map is assured by morphological operations. For this purpose, each output map produced by the network is processed by a series of basic image processing operations of the ‘‘Open Computer Vision (OpenCV)’’ library. The aim of these operations is not only to increase the separation of the teeth from each other, but also to reduce the noise in the final segmentation maps. A diagram of the post-processing steps is given in Figure 3.

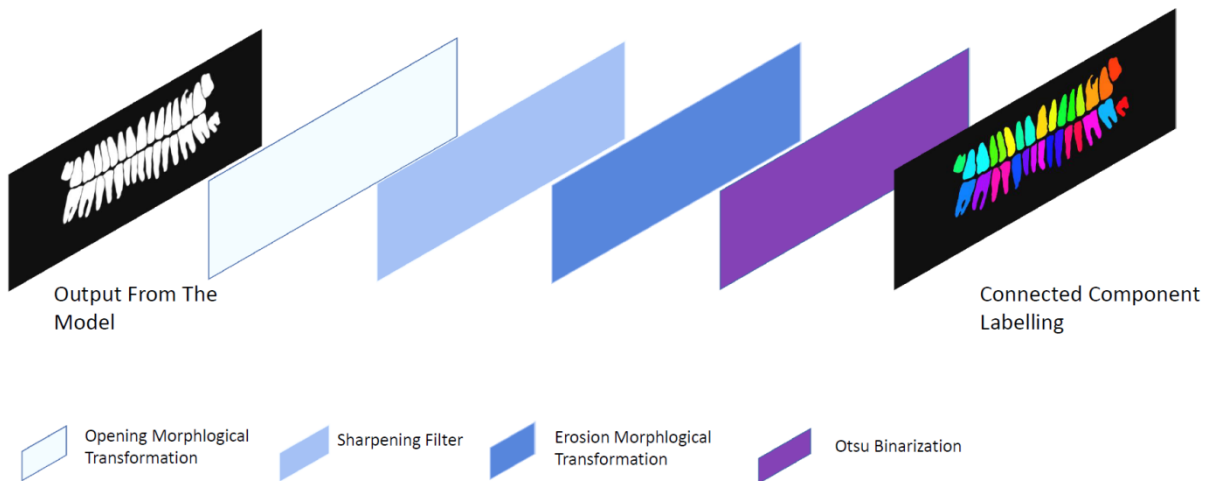


Figure 3. Steps of the post-processing that are applied to the network output.

First, the output of the network has been resized to the size of the original input, using a Lanczos filter (a truncated sinc) on all pixels that may contribute to the output value. Secondly, morphological grayscale opening operation on resized output map is applied to remove small light details in the image and to separate teeth from each other [28]. The square shaped structural element used in all morphological operations is a 5x5 matrix which consists of ones. Then, the image sharpening filter with the kernel given in Eqn. 1 is applied to further enhance the details.

$$k = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ -1 & 9 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Before the segmentation, to detach the connected teeth, grayscale erosion morphological operation is applied twice to the output map of the sharpening filter. Square shaped structural element, the same as the opening, is used. Following the erosion operation, the masks are generated by a segmentation operation, in which the optimum threshold is determined by the Otsu's method [33]. Finally, subsets of connected components are uniquely labeled on the masks using the connected-component procedure, with a cluster size threshold of 2000 pixels.

E. EXPERIMENTS AND PERFORMANCE EVALUATION

Table 1. Experiments

| # | AUGMENTATION | | | TRAINING OUTPUT | POST PROC |
|----|----------------------|------------------------|----------------------|--------------------|--------------|
| | <i>S&P Noise</i> | <i>Horizontal Flip</i> | <i>Vertical Flip</i> | | |
| E1 | - | - | - | Full Mask | - |
| E2 | - | - | - | Split Mask | - |
| E3 | YES | YES | YES | Split Mask | - |
| E4 | YES | YES | - | Split Mask | - |
| E5 | - | - | - | Split Mask | YES |

Five experiments are performed to determine the performance of the proposed method under various parameters including different output labels, data augmentation or post processing scenario. In these experiments, a 10-fold cross validation technique is applied. The comparison of the performed procedures is given in Table 1. Whenever the post-processing steps are not applied, segmentation masks are obtained by directly binarizing the sigmoid output of the network using a threshold level of 0.2.

- The First Experiment (E1): In the E1, the baseline performance of the U-Net is evaluated. The original images and full segmentation masks of teeth are used to train the network, without any data augmentation nor post processing.
- The Second Experiment (E2): E2 is performed to evaluate the effect of introducing gaps between the teeth. The training dataset consists of the original images and segmentation masks of teeth in which each tooth has been separated from each other. No data augmentation nor post-processing is applied.
- The Third Experiment (E3): To understand the value of data augmentation in training the network, data augmentation step, which consists of vertical flipping, horizontal flipping, and adding random noise techniques is applied to the input images of E2.
- The Fourth Experiment (E4): Panoramic radiographs has a horizontal symmetry. Hence applying an augmentation by flipping the images on horizontal axis is natural. However the same cannot be said for vertical flipping. For this reason, the training of E3 is repeated without applying vertical flipping in the augmentation.
- The Fifth Experiment (E5): Finally, in the fifth experiment, the effect of post-processing operations to separate teeth is compared to the result of E2. The training is the same as E2, but proposed post-processing operations are applied in the testing stage.

To evaluate the segmentation results; specificity, sensitivity, positive predictive value (PPV), negative predictive value (NPV), dice similarity coefficient (Dice) and jaccard index (Jaccard) are calculated as given in Eqn. 2. In these equations; TP, TN, FN, and FP stand for true positive, true negative, false negative, and false positive, respectively. These metrics are used in a pixel-wise fashion.

$$\begin{aligned}
 \text{Sensitivity} &= \frac{TP}{TP + FN} & \text{Specificity} &= \frac{TN}{TN + FP} & \text{PPV} &= \frac{TP}{TP + FP} \\
 \text{NPV} &= \frac{TN}{TN + FN} & \text{Jaccard} &= \frac{TP}{TP + FP + FN} & \text{Dice} &= \frac{2TP}{2TP + FP + FN} \quad (2)
 \end{aligned}$$

To evaluate the connected-component labeling results, mean absolute percentage error (MAPE) metric is used as given in Eqn. 3. In this equation; N is the number of images, the actual value is the number of teeth in the image and the predicted value is the estimated number of teeth by the proposed system.

$$Err = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{|Actual\ Value - Predicted\ Value|}{|Actual\ Value|} \times 100 \quad (3)$$

The average and standard deviation of each metric for the cross-validation folds are calculated and the statistical significance of the difference in fold averages between various approaches are assessed using the Wilcoxon signed-rank test with a significance level of 0.01 [34].

III. RESULTS

Table 2. Results of the experiments.

| | <i>Sensitivity</i> | <i>Specificity</i> | <i>PPV</i> | <i>NPV</i> | <i>Jaccard</i> | <i>Dice</i> |
|----|--------------------|--------------------|------------|------------|----------------|-------------|
| E1 | 96.6±0.9 | 98.4±0.4 | 92.6±1.9 | 99.3±0.2 | 89.7±1.2 | 94.5±0.7 |
| E2 | 96.3±0.6 | 98.7±0.3 | 93.9±1.0 | 99.2±0.1 | 90.6±0.8 | 95.1±0.5 |
| E3 | 96.1±0.6 | 98.8±0.3 | 94.4±0.8 | 99.2±0.1 | 90.9±0.6 | 95.2±0.3 |
| E4 | 95.9±0.6 | 98.9±0.2 | 94.8±0.8 | 99.1±0.2 | 91.1±0.5 | 95.4±0.3 |
| E5 | 99.1±0.3 | 98.6±0.2 | 91.9±1.2 | 99.9±0.0 | 91.1±1.2 | 95.3±0.6 |

The values are given as percentages in mean ± std.dev. format

The quantitative results of the five experiments described in Section II-E are given in Table 2.

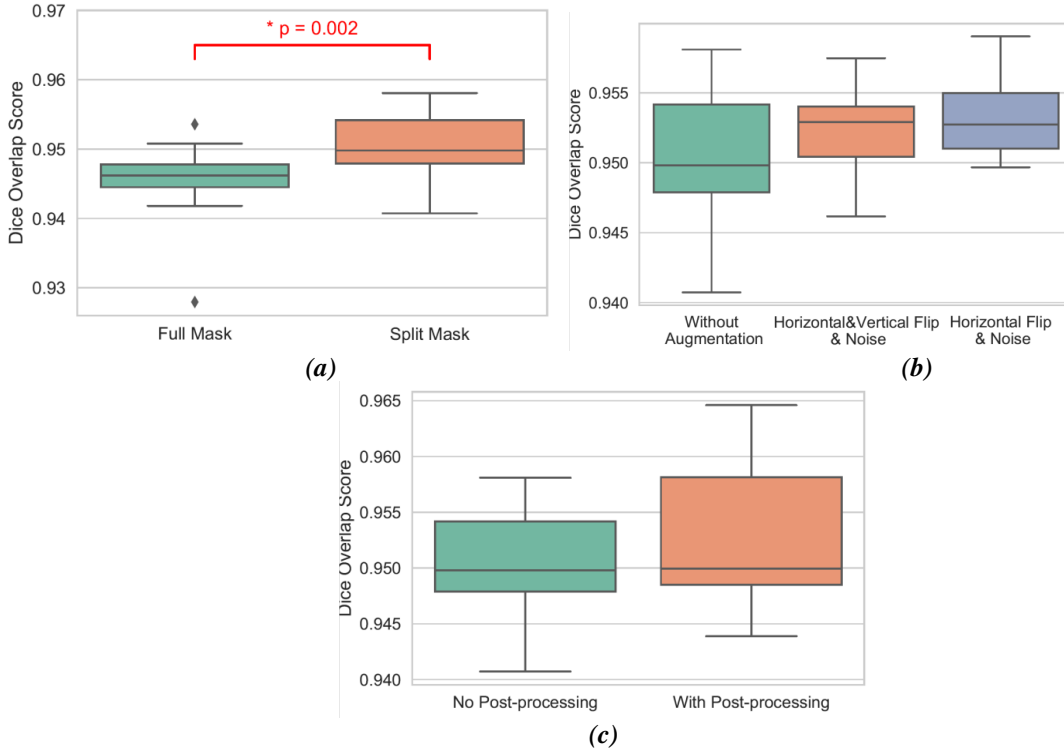


Figure 4. (a) Comparison of the segmentation performance of the network on the full mask (E1) and on the split mask (E2), without any augmentation nor post processing. (b) Comparison of the segmentation performance of the network with three different augmentation strategies (E2, E3 and E4). (c) Comparison of the segmentation performance after post-processing with the proposed stages (E5) and without post-processing (E2).

To understand the effect of artificially splitting each tooth on the output mask, the segmentation is performed on the full mask in E1 and on the split mask in E2, without any augmentation nor post processing operations. The distribution of the dice scores obtained with the full mask (E1) and with the split mask (E2) are given as a box plot in Figure 4 (a). The dice overlap score is significantly ($p = 0.002$) higher for the split mask compared to the full mask.

Next, to evaluate the value of data augmentation applied on the training dataset, the segmentation accuracy with two different data augmentation strategies are compared to the baseline network. The distribution of dice scores for three experiments are presented with the box plots in Figure 4 (b). Although a slight shift towards higher dice scores is observed by the training data augmentation using the horizontal flipping and addition of noise, the difference is not significant ($p = 0.049$). However, addition of vertical flipping does not improve the performance ($p=0.275$).

Finally, to demonstrate the effect of post-processing stages on the segmentation performance, the dice score after post-processing is compared with the simple thresholding approach and plotted in Figure 4 (c). The slight shift towards the higher dice score is not significant ($p = 0.037$).

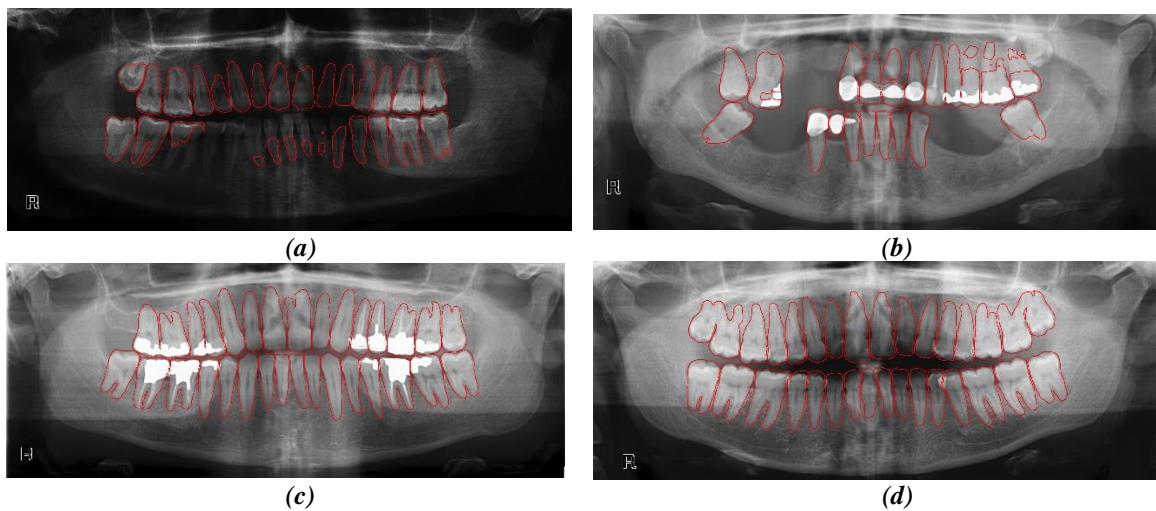


Figure 5. Examples of segmentation results. (a) This output of the model has the worst segmentation map. However, as can be seen, the original image has poor diagnostic information. (b) This example of the model's output has a poor segmentation map. (c,d) Examples of the model's output having an effective segmentation map.

Examples of segmentation results are presented qualitatively in Figure 5.

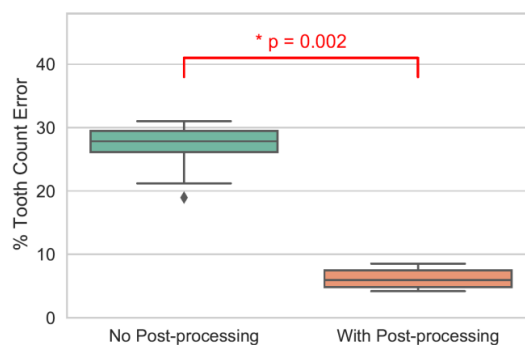


Figure 6. Comparison of the error in tooth count after post-processing with the proposed stages and without post-processing (E2 and E5).

The mean error of tooth count when the proposed post-processing stages applied is 6.15%, whereas the error without post-processing is 26.81%. This error is significantly different in folds between two

approaches ($p = 0.002$). The error in estimating the number of teeth in panoramic images after the post-processing stages and without post-processing is given in the boxplot in Figure 6.

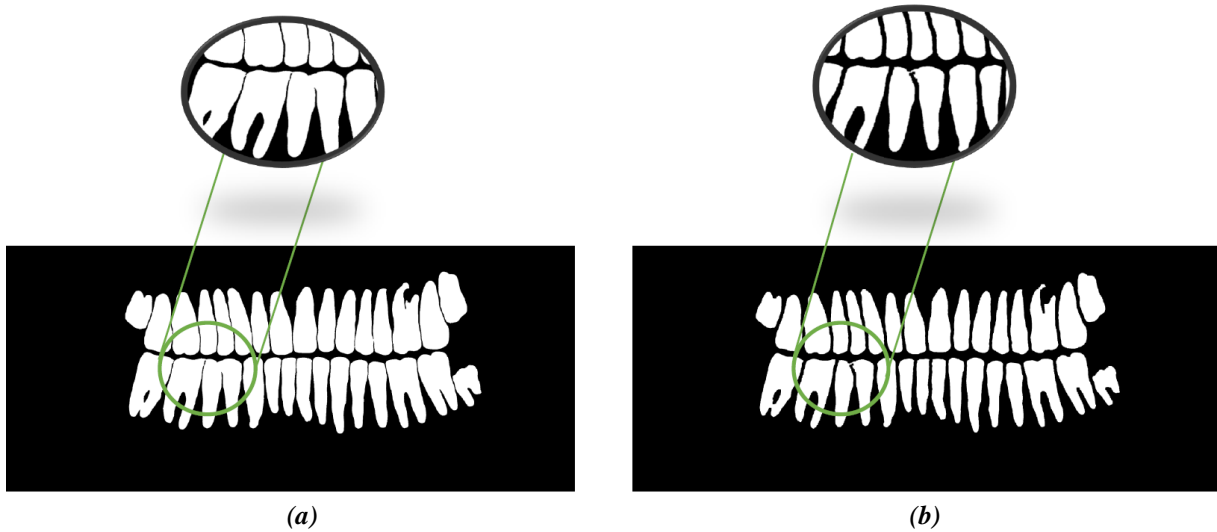


Figure 7. An example output of the network (a) without post-processing operations and (b) with the proposed post-processing operations.

The effect of post-processing operations on the segmentation result is presented on a sample output in Figure 7.

IV. DISCUSSION

In this study, a method to segment the tooth instances on panoramic images is proposed. The separation of teeth is provided by application of post-processing operations to the output of the sigmoid classification layer of the neural network.

To compare the proposed method with the relevant literature, we first used the full segmentation maps, without separation of tooth instances. In the literature, one of the highest successes to segment the teeth in the panoramic radiographs was reported by using the U-Net neural networks [27]. The 94.5% dice score obtained on fully annotated mask using U-Net in the present study is similar to 92.8% reported in [27]. Slightly better result can be due to the difference in image sets or annotations.

Although the arrangement of the teeth are contiguous on panoramic radiographs, we artificially introduced gaps between the teeth on the ground truth label maps to separate the instances. Still, the segmentation performance on the split mask is even higher than that on the full mask.

The number of radiographs used in training the network is lower, compared to the related studies in the literature. In [8], one of the smallest datasets that consists of 193 annotated images was used to train the Mask R-CNN. Due to the number of free parameters of the network, the data were not sufficient to train the network from scratch, and pre-trained weights were taken from other resources. In this study, we trained the network from scratch by initializing the weights randomly. The main reason allowing this is that the separation of instances is performed by morphological operations, instead of a trainable network. To further compensate the dataset limitation, data augmentation strategies were applied. Adding salt and pepper noise and horizontal flipping resulted a slight increase in the performance. However, a flipping around the vertical axis had a negative effect on the performance, probably due to the asymmetry of the panoramic radiographs in superior-inferior direction.

The performance of counting the number of teeth is significantly improved by the application of the post-processing stages. In [35], tooth instance segmentation is performed on dental CT images by

grayscale morphological operations, followed by a watershed segmentation. They reported 10% error in estimating the number of teeth compared to the actual number of teeth. In [14], 84.5% accuracy is reported in numbering the teeth on panoramic radiograms with a faster R-CNN structure. In our study, by the proposed technique, the mean error of tooth count is 6.15% which is the lowest in the literature, to our knowledge. The post processing operations, that are applied to the sigmoid output of the network not only reduced the error in counting the teeth, but also significantly increased the dice performance of the final segmentation map.

V. CONCLUSION

In this study, a method to segment and count the tooth instances on panoramic radiographs is proposed. The evaluations demonstrate the potential of the method to help clinical practice by serving as a prior step for further processing and analysis of dental images. The performances of both segmentation and tooth counting are the highest in the literature, to our knowledge. Moreover, this is achieved by using a relatively small training dataset, which consists of 105 images. The technique proposed in this study is based on image processing stages that are applied to the sigmoid output of the neural network before binarization. Although, the aim in this study is to segment tooth instances, the presented method is applicable to similar problems on other domains, such that separating the cell instances.

ACKNOWLEDGEMENT: The authors thank Ayşe Merve Kablan and Ahmet E. Yetkin for helpful comments.

VI. KAYNAKLAR

- [1] M. Glick, D. M. Williams, D. V. Kleinman, M. Vujcic, R. G. Watt, and R. J. Weyant, “A new definition for oral health developed by the fdi world dental federation opens the door to a universal definition of oral health,” *British dental journal*, vol. 221, no. 12, pp. 792–793, 2016.
- [2] M. A. Peres, L. M. Macpherson, R. J. Weyant, B. Daly, R. Venturelli, M. R. Mathur, S. Listl, R. K. Celeste, C. C. Guarnizo-Herreño, C. Kearns et al., “Oral diseases: a global public health challenge,” *The Lancet*, vol. 394, no. 10194, pp. 249–260, 2019.
- [3] N. Shah, N. Bansal, and A. Logani, “Recent advances in imaging technologies in dentistry,” *World journal of radiology*, vol. 6, no. 10, p. 794, 2014.
- [4] B. Vandenberghe, R. Jacobs, and H. Bosmans, “Modern dental imaging: a review of the current technology and clinical applications in dental practice,” *European radiology*, vol. 20, no. 11, pp. 2637–2655, 2010.
- [5] R. G. Birdal, E. Gumus, A. Sertbas, and I. S. Birdal, “Automated lesion detection in panoramic dental radiographs,” *Oral Radiology*, vol. 32, no. 2, pp. 111–118, 2016.
- [6] E. Avuclu and F. Basciftci, “Novel approaches to determine age and gender from dental x-ray images by using multiplayer perceptron neural networks and image processing techniques,” *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 120, pp. 127 – 138, 2019.
- [7] M. H. Bozkurt and S. Karagol, “Jaw and teeth segmentation on the panoramic x-ray images for dental human identification,” *Journal of Digital Imaging*, pp. 1–18, 2020.

- [8] G. Jader, J. Fontineli, M. Ruiz, K. Abdalla, M. Pithon, and L. Oliveira, "Deep instance segmentation of teeth in panoramic x-ray images," in *2018 31st SIBGRAPI Conference on Graphics, Patterns and Images (SIBGRAPI)*. IEEE, 2018, pp. 400–407.
- [9] G. Silva, L. Oliveira, and M. Pithon, "Automatic segmenting teeth in x-ray images: Trends, a novel data set, benchmarking and future perspectives," *Expert Systems with Applications*, vol. 107, pp. 15–31, 2018.
- [10] G. Litjens, T. Kooi, B. E. Bejnordi, A. A. A. Setio, F. Ciompi, M. Ghafoorian, J. A. Van Der Laak, B. Van Ginneken, and C. I. Sánchez, "A survey on deep learning in medical image analysis," *Medical image analysis*, vol. 42, pp. 60–88, 2017.
- [11] Y. Zhao, P. Li, C. Gao, Y. Liu, Q. Chen, F. Yang, and D. Meng, "Tsasnet: Tooth segmentation on dental panoramic x-ray images by two-stage attention segmentation network," *Knowledge-Based Systems*, vol. 206, p. 106338, 2020.
- [12] S. Ren, K. He, R. Girshick, and J. Sun, "Faster r-cnn: Towards real-time object detection with region proposal networks," in *Advances in neural information processing systems*, 2015, pp. 91–99.
- [13] H. Chen, K. Zhang, P. Lyu, H. Li, L. Zhang, J. Wu, and C.-H. Lee, "A deep learning approach to automatic teeth detection and numbering based on object detection in dental periapical films," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019.
- [14] C. Kim, D. Kim, H. Jeong, S.-J. Yoon, and S. Youm, "Automatic tooth detection and numbering using a combination of a cnn and heuristic algorithm," *Applied Sciences*, vol. 10, no. 16, p. 5624, 2020.
- [15] D. V. Tuzoff, L. N. Tuzova, M. M. Bornstein, A. S. Krasnov, M. A. Kharchenko, S. I. Nikolenko, M. M. Sveshnikov, and G. B. Bednenko, "Tooth detection and numbering in panoramic radiographs using convolutional neural networks," *Dentomaxillofacial Radiology*, vol. 48, no. 4, p. 20180051, 2019.
- [16] K. Simonyan and A. Zisserman, "Very deep convolutional networks for large-scale image recognition," *arXiv preprint arXiv:1409.1556*, 2014.
- [17] K. Zhang, J. Wu, H. Chen, and P. Lyu, "An effective teeth recognition method using label tree with cascade network structure," *Computerized Medical Imaging and Graphics*, vol. 68, pp. 61–70, 2018.
- [18] K. He, G. Gkioxari, P. Dollár, and R. Girshick, "Mask r-cnn," in *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision*, 2017, pp. 2961–2969.
- [19] J.-H. Lee, S.-S. Han, Y. H. Kim, C. Lee, and I. Kim, "Application of a fully deep convolutional neural network to the automation of tooth segmentation on panoramic radiographs," *Oral surgery, oral medicine, oral pathology and oral radiology*, vol. 129, no. 6, pp. 635–642, 2020.
- [20] A. F. Leite, A. Van Gerven, H. Willems, T. Beznik, P. Lahoud, H. Gaêta-Araujo, M. Vranckx, and R. Jacobs, "Artificial intelligence-driven novel tool for tooth detection and segmentation on panoramic radiographs," *Clinical Oral Investigations*, pp. 1–11, 2020.
- [21] L.-C. Chen, G. Papandreou, I. Kokkinos, K. Murphy, and A. L. Yuille, "Deeplab: Semantic image segmentation with deep convolutional nets, atrous convolution, and fully connected crfs," *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, vol. 40, no. 4, pp. 834–848, 2017.

- [22] M. Chung, M. Lee, J. Hong, S. Park, J. Lee, J. Lee, I.-H. Yang, J. Lee, and Y.-G. Shin, "Pose-aware instance segmentation framework from cone beam ct images for tooth segmentation," *Computers in Biology and Medicine*, pp. 103720, 2020.
- [23] Z. Cui, C. Li, and W. Wang, "Toothnet: Automatic tooth instance segmentation and identification from cone beam ct images," in *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2019, pp.6368–6377.
- [24] F. G. Zanjani, D. A. Moin, F. Claessen, T. Cherici, S. Parinussa, A. Pourtaherian, S. Zinger et al., "Mask-mcnet: Instance segmentation in 3d point cloud of intra-oral scans," in *International Conference on Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention*. Springer, 2019, pp. 128–136.
- [25] O. Ronneberger, P. Fischer, and T. Brox, "U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation," in *International Conference on Medical image computing and computer-assisted intervention*, Springer, 2015, pp.234–241.
- [26] O. Ronneberger, P. Fischer, and T. . Brox, "Dental x-ray image segmentation using a u-shaped deep convolutional network," in *International Symposium on Biomedical Imaging (ISBI)*, 2015.
- [27] T. L. Koch, M. Perslev, C. Igel, and S. S. Brandt, "Accurate segmentation of dental panoramic radiographs with u-nets," in *2019 IEEE 16th International Symposium on Biomedical Imaging (ISBI 2019)*, 2019, pp. 15–19.
- [28] N. Lu and X. Ke, "A segmentation method based on gray-scale morphological filter and watershed algorithm for touching objects image," in *Fourth International Conference on Fuzzy Systems and Knowledge Discovery (FSKD 2007)*, vol. 3, 2007, pp. 474–478.
- [29] T. Falk, D. Mai, R. Bensch, Ö. Çiçek, A. Abdulkadir, Y. Marrakchi, A. Böhm, J. Deubner, Z. Jäckel, K. Seiwald et al., "U-net: deep learning for cell counting, detection, and morphometry," *Nature methods*, vol. 16, no. 1, pp.67–70, 2019.
- [30] A. H. Abdi, S. Kasaei, and M. Mehdizadeh, "Automatic segmentation of mandible in panoramic x-ray," *Journal of Medical Imaging*, vol. 2, no. 4, p. 044003, 2015.
- [31] K. He, X. Zhang, S. Ren, and J. Sun, "Delving deep into rectifiers: Surpassing human-level performance on imagenet classification," In *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision*, 2015, pp. 1026–1034.
- [32] D. P. Kingma and J. Ba, "Adam: A method for stochastic optimization," in *Proceedings of the 3rd international conference for learning representations (ICLR'15)*, 2015.
- [33] N. Otsu, "A threshold selection method from gray-level histograms," *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, vol. 9, no. 1, pp. 62–66, 1979.
- [34] F. Wilcoxon, "Individual comparisons by ranking methods," *Biometrics Bulletin*, vol. 1, no. 6, pp. 80–83, 1945.
- [35] M. Sepehrian, A. M. Deylami, and R. A. Zoroofi, "Individual teeth segmentation in cbct and msct dental images using watershed," in *2013 20th Iranian Conference on Biomedical Engineering (ICBME)*, 2013, pp. 27–30.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Femur Transvers Kırıklarında Plak ve İntramedüller Çivi Kullanımının Mekanik Yönden Değerlendirilmesi

 Ayberk DİZDAR ^{a,*},  Talip ÇELİK ^a,  Arif ÖZKAN ^a

^a *Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ayberk.dizdar@gmail.com
DOI: 10.29130/dubited.945721

ÖZ

Femur ve tibia gibi uzun kemikler darbe, aşırı yüklenme gibi sebeplerden dolayı shaft bölgelerinden kırılabilmektedir. Bu kırıkların iyileşebilmesi için kırık bölgesinin stabil bir şekilde sabitlenmesi gerekir. Bu sabitleme için plaklar ve intramedüller çiviler sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak mekanik yönden bu iki implantın hangisinin daha başarılı olduğu bilinmemektedir. Bu çalışmada, femur shaft kırıklarında kullanılan plak ve intramedüller çivi kullanımının mekanik açıdan değerlendirilmesi yapılmıştır. Yöntem olarak, kemik ve implantlar üzerindeki gerilmeleri incelemeye sıklıkla tercih edilen sonlu elemanlar yöntemi kullanılmıştır. Kemik ve implant modelleri oluşturulmuş ve bilgisayar ortamında bu modeller ameliyata uygun olarak birleştirilmiştir. Femur başına 750 N kuvvet uygulanmış ve distal femurdan sabitlenmiştir. Toplamda sağlam femur modeli de olmak üzere üç model oluşturulmuştur. Referans olarak sağlam femur modeli üzerinde oluşan gerinin dağılımları dikkate alınmıştır. Sonuçları değerlendirirken femur üzerinde oluşan gerinin değerleri ve implantlar üzerinde oluşan maksimum von Mises gerilme değerleri incelenmiştir. Ayrıca kırık hattında meydana gelen gerilme değerleri de dikkate alınmıştır. Sonuç olarak, femur shaft kırıklarında intramedüller çivi kullanımının stress kalkını açısından daha başarılı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Femur shaft kırığı, Plak, İntramedüller çivi, Sonlu elemanlar analizi*

Mechanical Evaluation of the Use of Plate and Intramedullary Nails in Femur Transverse Fractures

ABSTRACT

Long bones such as the femur and tibia can be broken from the shaft region due to impact, oandrlod, etc.. The fracture region has to be fixed stably in order to heal the fracture. However, it is not known which of these two implants is more successful mechanically. Plates and intramedullary nails are frequently used for this fixation. The aim of this study was to evaluate the use of plates and intramedullary nails used in femur shaft fractures mechanically. The finite element method, which is frequently preferred, has been used as a method to examine the stresses on the modelled bone and implants. The bone and implants were created and combined with each other according to surgical procedure. 750 N force was applied to the femur head and the distal end of the femur was fixed. Three finite element models were created, including the intact femur model. The strain distributions on the femur intact femur were taken as reference. The strain values on the femur and the maximum von Mises stress values on the implants were examined to evaluate the results. In addition, the stress values in the fracture line were also taken into consideration to evaluate the results. In conclusion, the use of intramedullary nails in femur shaft fractures was found to be more successful in terms of stress shielding.

Keywords: *Femur shaft fracture, Plate, Intramedullary nail, Finite element analysis*

I. GİRİŞ

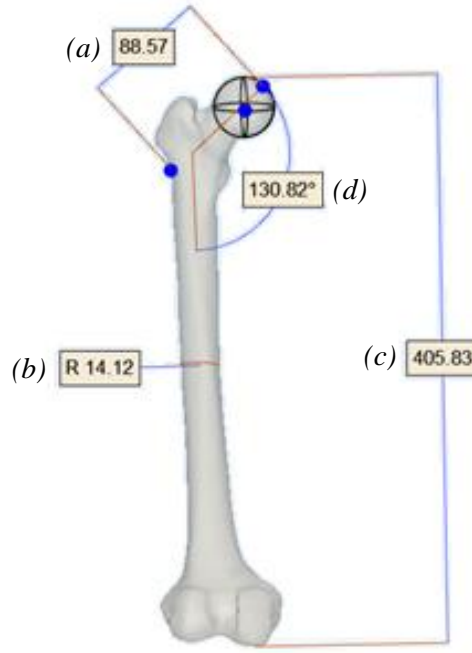
İnsan vücudunda yer alan femur kemiği, en çok statik ve dinamik yüklere maruz kalan ve en dayanıklı olan kemiktir [1], [2]. Bu sebeple femurda travmatik sebeplerle kırık oluşumu meydana geldiğinde tedavisi için rijit metal implantlar kullanılmaktadır [3]. Femur shaft kırıklarını sabitlemede eksternal ve internal sabitleme olmak üzere iki farklı yöntem mevcuttur [3]. Genelde femur shaft kırıklarını sabitlemek için plak ve intramedüller çivi tercih edilmektedir [4]. Bu iki sabitleme yönteminden intramedüller ile sabitleme daha çok kullanılmaktadır [5], [6]. Ancak, intramedüller çivi ile sabitleme yönteminin femur kırık parçalarının torsiyon yüklerine karşı direncinin zayıf olması gibi dezavantajları mevcuttur [7], [8].

Wolff kanuna göre kemik canlı bir dokudur ve yoğunluğunu maruz kaldığı yüke göre değiştirebilmektedir [9]. Bu özelliği sayesinde kemik kırıklarını tamir edebilmektedir. Kemik kırığının iyileşebilmesi için kırık hattı boyunca stabilite korunmalıdır. Bu sebepten dolayı kemik kırıkları protez ve implantlar vasıtasıyla sabit hale getirilir. Stabiliteyi etkileyen faktörler arasında kemiğin hasarı, gerilme kalkanı etkisi ve implantlarda oluşan yorulma sayılabilir [3] [10]. Gerilme kalkanı, gerilme etkisi ile kemikteki yoğunluk farkına sebep olur. Kemikte yük aktarılan bölgelerde yoğunluk artar ve yük aktarılmayan bölgelerinde ise kemik yoğunluğu azalır. Bu olaya gerilme kalkanı denir. Bu olayın etkisi ile kemiğin zayıf bölgelerinde kemik hasarları meydana gelerek sabitlemenin başarısız olmasına neden olur. Kırık sabitlemede biyouyumlu metal malzemelerden yapılmış implantlar kullanılmaktadır ve bu malzemelerin sahip olduğu elastikiyet modülü kemiğin sahip olduğu elastikiyet modülü oldukça fazladır. Kırık sabitlemede esas olan sağlam femurdakine yakın gerilme dağılımı elde etmek ve fizyolojik yük akışına benzer bir yük akışı sağlamaktır. Bu şekilde gerilme kalkanı etkisi azaltılabilir. Plak ile sabitlemede iyi bir stabilite sağlansa bile, kırık yüzeyinde yetersiz basma gerilmeleri kırığın geç iyileşmesine sebep olur ve bu durum tedavinin başarısız olmasına yol açabilir [11], [12]. Bazı çalışmalarda plak ile sabitlemede kemik erimesi meydana geldiği gözlemlenmiştir [13], [14], [15] Bu durumun meydana gelmesine, kemik dokusuna aktarılan gerilmelerin azalması sebep olur [16]. İntramedüller çivi, femur kırıklarında femur içine konumlandırılarak sabitleme sağlar ve femur üzerinden aktarılan yükü kemiğe paylaştırır. Bu sayede, kırık hattında belirli bir gerilme meydana gelir ve bu gerilme kırık iyileşmesini hızlandırır. Ayrıca, bu yöntemde kemik üzerinden yük aktarımı olduğu için gerilme kalkanı etkisi daha az olacağı savunulmuştur [17].

Bu çalışmada, femur shaft kırıklarını sabitlemede yaygın olarak kullanılan plak ve intramedüller çivinin sonlu elmanlar analizi (SEA) kullanılarak stres kalkanı açısından değerlendirilmesi yapılmıştır. Femur modelleri üzerindeki normal gerinim dağılımları ve implantlardaki maksimum von Mises gerilmeleri incelenmiştir. Ayrıca, kırık yüzeylerinde oluşan gerilme dağılımları da dikkate alınmıştır.

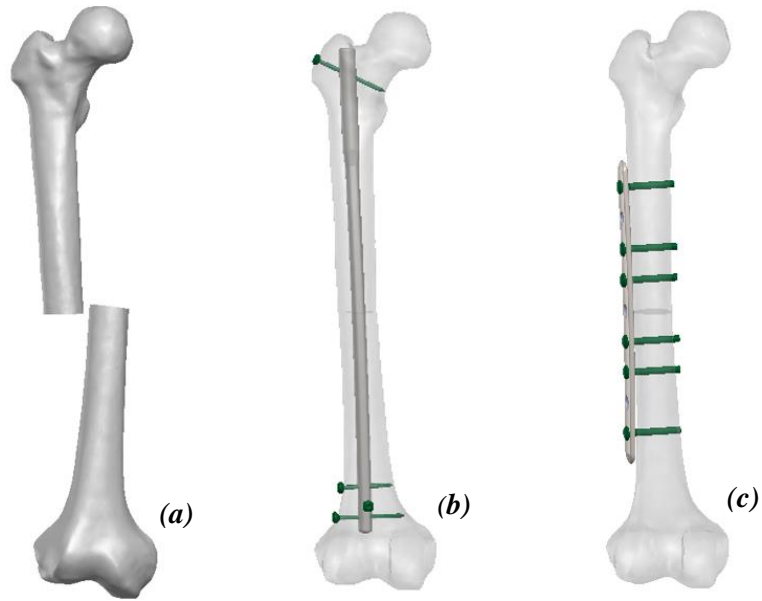
II. MALZEME VE YÖNTEM

Femur 3 boyutlu (3B) modellerini elde etmek için Bilgisayarlı Tomografi (BT) görüntülerinden faydalanılmıştır. BT görüntüleri MIMICS 12.0 programına aktarılmış ve femur kemiği 3B olarak modellenmiştir (Şekil 1). Femur modelinin shaft bölgesinde transverse kırık olarak adlandırılan kırık hattı SolidWorks programında oluşturulmuştur (Şekil 2a). İntramedüller çivi modeli olarak 340 mm'lik 4 ayrı konumdan sabitlenen intramedüller çivi tipi seçilmiştir. İntramedüller çivi femur modeline sabitlenirken proksimalde majör ve minör trokantarlar arası, distalde ise lateralden mediale 2 ayrı vida ile sabitlenirken, anteriordan posteriora ise tek vida ile sabitlenmiştir. Şekil 2b'de verilen kırık hattı ve modellerin konumlandırması AO surgery references'da belirtilen adımlara göre yapılmıştır [18]. Plak ve intramedüller çivi modelleri için SolidWorks programından faydalanılmıştır. Plak ölçüleri üretici firma kataloglarından yararlanılarak, plak boyu 254 mm ve 9 delikli olmak üzere tasarlanmıştır. Plakın femur modeline sabitlenmesi için AO surgery references'da belirtildiği gibi 6 delik kullanılmıştır ve sabitlenmiştir (Şekil 2c) [18]. Tasarımların ve modellerin cerrahi referanslara göre konumlandırma işleminin ardından modeller Ansys Workbench programına aktarılmıştır.



Şekil 1. (a) Femur boyun uzunluğu (mm) (b) femur orta bölümü yarıçapı (mm), (c) femur boyu (mm), (d) femur boyun açısı (derece).

Çalışmada plak ve intramedüller çivi modelleri için Ti6Al4V malzeme özellikleri kullanılmıştır. Femurun mekanik özellikleri için BT görüntüsünden yararlanılmıştır [19]. SEA için modellerin malzeme özellikleri Tablo 1’de verildiği gibi kullanılmıştır. SEA’nde tüm kontak ilişkileri sürtünmeli olarak tanımlanmıştır. Kemik, implant ve vidalar ile oluşturdukları kontaklar arasında sürtünme katsayısı 0.42 [20], implant ve vidaların oluşturduğu kontaklar arasındaki sürtünme katsayısı 0.2 [21] ve kemik kırık yüzeyleri arasında ise sürtünme katsayısı 0.37 [22] olarak girilmiştir.



Şekil 2. (a) Oluşturulan kırık modeli, (b) intramedüller çivi; (c) plak modeli.

Tablo 1. Malzemelerin mekanik özellikleri [23].

| Malzeme | Yoğunluk (g/cm^3) | Elastikiyet Modülü (MPa) | Poisson Oranı |
|---------|----------------------------|---------------------------------|---------------|
| Kemik | $\varphi = 1.67 \times HU$ | $0,004 \times \varphi^{2,01}$ | 0,3 |
| Ti6Al4V | 4,4 | 113000 | 0,33 |

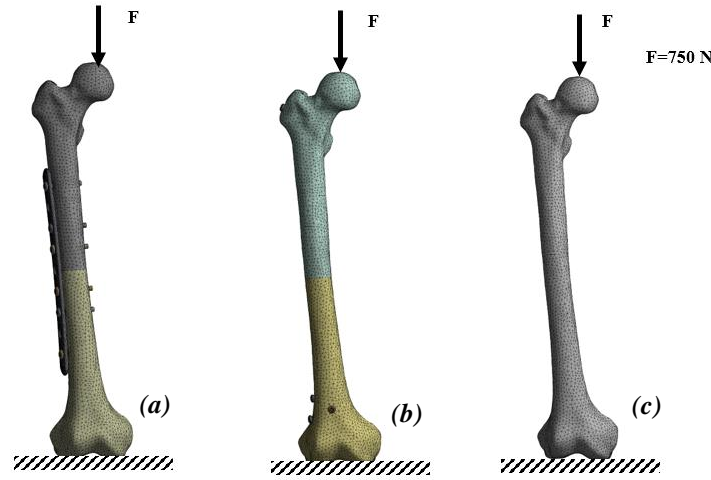
φ =yoğunluk(g/cm^3), HU= hounsfield birimi

Bütün sonlu elemanlar modelleri için tetrahedron mesh yapısı kullanılmıştır. Kemik modeli için element boyutu 4 mm, plak ve intramedüller çivi modelleri için 2 mm seçilmiştir. Kontak bölgelerinde mesh iyileştirmeleri yapılmıştır. Ayrıca, yapılan analizler ile elde edilen sonuçlar literatür ile değerlendirilmiş ve sonlu elemanlar modellerinin doğrulaması yapılmıştır Tablo 2’de oluşan node ve eleman sayıları verilmiştir.

Tablo 2. Sonlu elemanlar modelindeki node ve eleman sayıları.

| Model | Node | Element |
|---------------------------|--------|---------|
| Kemik | 91214 | 61726 |
| Kemik- İntramedüller çivi | 463177 | 312348 |
| Kemik- Plak | 580957 | 380553 |

Femur başından literatürde de belirtildiği gibi 750 N kuvvet uygulanmış ve distal femurdan sabitleme yapılmıştır [24]. Şekil 3’de plak (Şekil 3a), intramedüller çivi (Şekil 3b), ile sabitlenen femur modeli ile sağlam femur (Şekil 3c) modeline ait sınır şartları gösterilmiştir.



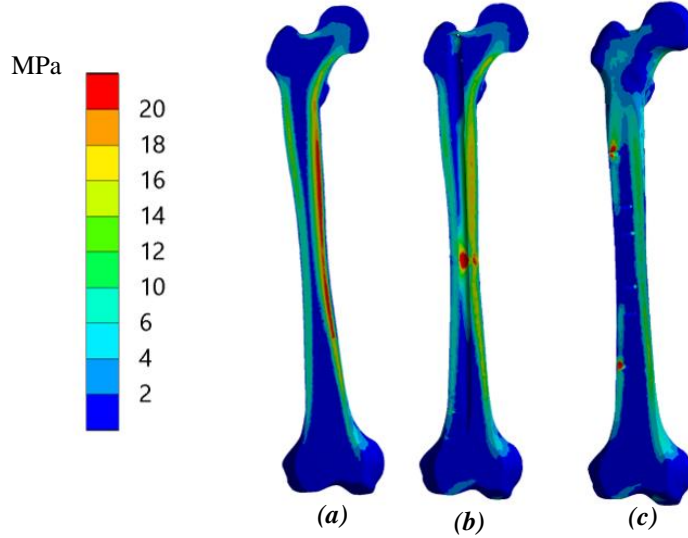
Şekil 3. (a) Plak, (b) intramedüller çivi; (c)sağlam femur modelleri için oluşturulan sınır koşulları.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Stres kalkanı etkisini değerlendirmek için femur üzerindeki gerinim dağılımına bakılmıştır. Ayrıca, implantlardaki hasar oluşma riskini değerlendirmek için von Mises gerilmeleri incelenmiştir. Kırık iyileşmesi açısından kırık bölgesinde oluşan gerilme değerleri önemli olduğu için kırık hattındaki maksimum von Mises gerilmeleri de dikkate alınmıştır.

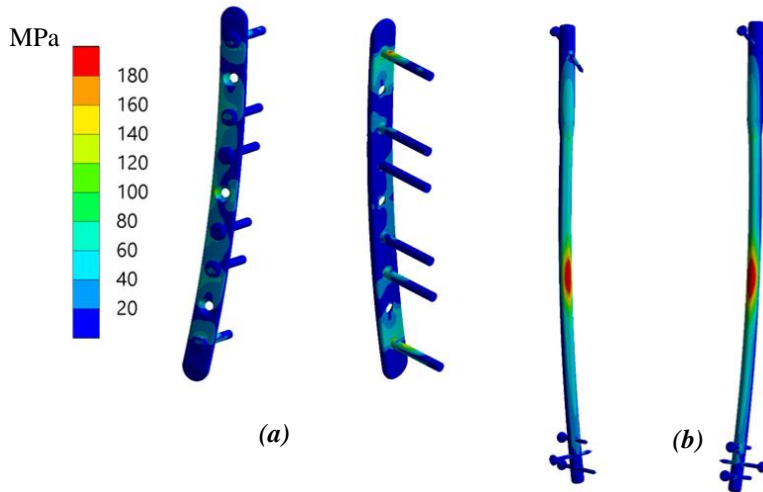
Femur modellerinde oluşan maksimum von Mises gerilme değerleri ve dağılımları Şekil 4’de gösterilmiştir. Sağlam femurda maksimum gerilme 23 MPa olarak hesaplanmıştır Şekil 4a’da görüldüğü üzere sağlam femurda maksimum gerilme kortikal kemikte oluşmuştur. İntramedüller çivi ile sabitlenen

femur modelinde kırık hattının olduğu bölgede maksimum gerilme 41 MPa olarak hesaplanmıştır (Şekil 4b). Plak ile sabitlenen femur modelinde maksimum gerilme 72 MPa olarak hesaplanmıştır. Şekil 4c’de görüldüğü gibi gerilmeler proksimal kısımdaki ilk vida deliği ile distal kısımdaki son vida deliğinde yoğunlaşmıştır.



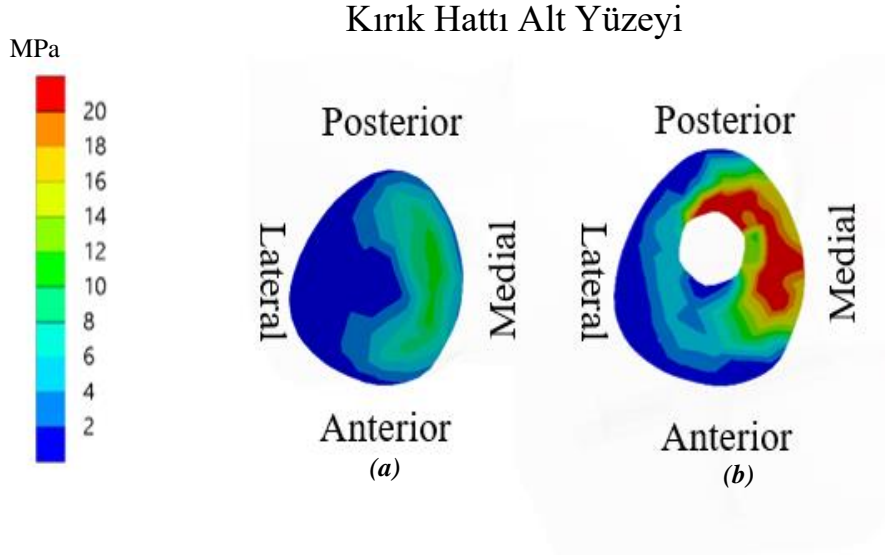
Şekil 4. Sağlam femur, (b) İntramedüller çivi uygulanmış, (c) Plak uygulanmış, femurda oluşan maksimum von Mises gerilme değerleri.

İmplantlarda oluşan maksimum von mises gerilme değerleri ve dağılımları Şekil 5a ve 5b’de gösterilmiştir. İntramedüller çivide elde edilen maksimum von Mises gerilme değeri 259.67 MPa iken, plak için 282.69 MPa olarak hesaplanmıştır. İmplantlar üzerinde elde edilen maksimum gerilme değerleri birbirine yakın olmasına rağmen Şekil 5’te de görüldüğü üzere intramedüller çivide oluşan gerilmelerde daha homojen bir dağılım olduğu gözlemlenmiştir.



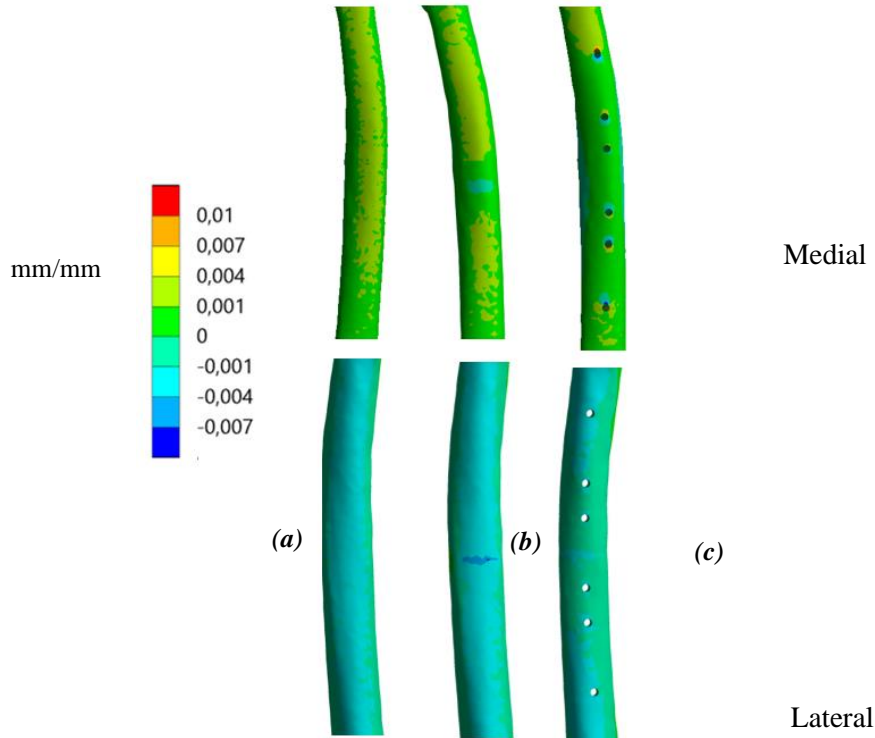
Şekil 5. (a) Plak, (b) intramedüller çivi için oluşan maksimum von Mises gerilme değerleri.

Femur kemiğinin kırık hattının alt yüzeyinde plak ile sabitlemede maksimum 12 MPa eşdeğer gerilme oluşurken, intramedüller çivi uygulanan modelde ise maksimum 37 MPa eşdeğer gerilme hesaplanmıştır. Şekil 6’ da da görüldüğü üzere intramedüller çivi uygulanan modelde gerilmeler kırık hattı boyunca plak uygulanmış modele göre daha fazla dağılım göstermiştir.



Şekil 6. Kırık hattı boyunca, (a) Plak, (b) İntramedüller çivi, uygulanan kemiklerde oluşan maksimum von Mises gerilme değerleri.

Femur modelleri üzerinde oluşan normal gerinim dağılımları incelendiğinde, intramedüller çivi ile sabitlenen femur modelindeki normal gerinim dağılımı sağlam femur modelinkine benzemektedir (Şekil 7). İntramedüller çivi uygulanmış modelin lateral bölgesinde oluşan gerinim dağılımı proksimal bölgesine göre sağlam femurda oluşan gerinim dağılımına benzerlik gösterirken, bu benzerlik distale doğru azalmıştır. Medial kısımda ise bu benzerlik büyük ölçüde korunmuştur. Plak uygulanmış modelde hem lateral hem de medial kısımda oluşan gerinim dağılımı sağlam femurda oluşan gerinim dağılımından farklı olmuştur.



Şekil 7. (a) Sağlam femur, (b) İntramedüller çivi uygulanmış, femurda, (c) Plak uygulanmış femurda oluşan normal gerinim dağılımları.

Literatürde plak ve intramedüller çivi için yapılan SEA çalışması dikkate alındığında bu çalışma ile benzer sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda intramedüller çivi üzerinde 145 ila 266 MPa arasında değişen gerilme değerleri elde edilmiştir [25]. Plak için ise 220 ila 275 MPa arası gerilme değerleri hesaplanmıştır [26], [27]. Bu çalışmada ise intramedüller çivi üzerinde yaklaşık 260 MPa, plak üzerinde ise 283 MPa maksimum gerilme değeri bulunmuştur. Sağlam femurdan elde edilen sonuçlarda da aynı benzerlikte sonuçlar alınmıştır [28]. Bu karşılaştırmalar, bu çalışmanın sonucunun literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

İmplantlar için Ti6Al4V malzemesinin akma mukavemeti 800 MPa [29] ve kemik için ise hasar oluşumu açısından kritik gerilme değeri 150 MPa'dır [30]. Bu çalışmada modellere uygulanan statik yüke göre, her iki sistemde de kemik ve implantlarda hasar oluşumu beklenmez. İntramedüller çivide maksimum gerilme değeri bükülmeye zorlanan orta bölümde (kırık hattı) oluşmuştur. Plakta ise proksimal bölgedeki ilk vidada gerilme konsantrasyonu olduğu gözlemlenmiştir. Plak ile sabitlemede bu durum statik yük için bir sorun teşkil etmese de rehabilitasyonun ilerleyen sürecinde dinamik yükler altında vidada hasar oluşma ihtimalini daha olası hale getirmektedir. Literatürdeki klinik çalışma sonuçlarına göre plak ile sabitlemede vidada hasar oluşumu meydana geldiği bildirilmiştir [31], [32], [33]. Eğer bu olay gerçekleşirse gerekli stabilite sağlanamayacağı için tedavi uzayabilir hatta başarısız olabilir.

Kemikte oluşan gerilme değerleri hasar açısından kritik değildir. Fakat kırık tedavilerinde kullanılan implantlar kemikte aktarılan yükü azaltarak gerilme kalkını oluşumuna neden olmaktadır [34]. Gerilme kalkını durumu literatürde normal aksenal gerinim dağılımı ile incelenmiştir [35], [36]. Bu çalışmada intramedüller çivi ile sabitlenen femurda shaft bölgesinde oluşan normal gerinim dağılımı sağlam femurda oluşan dağılıma benzerlik göstermiştir. Plak ile sabitlenen femurda ise shaft bölgesinde oluşan normal gerinim değerleri azalmıştır. Dolayısıyla plak ile sabitlemede gerilme kalkını oluşumu riski daha fazladır. Gerilme kalkını etkisi kemik zayıflamasına sebep olacağı için implantları sabitlemede kullanılan vidaların gevşemesine sebep olur [3]. Bu durumda tedavi süresinin uzamasına veya başarısız olmasına yol açar.

Bu çalışmada implantlar mekanik yönden değerlendirilmiştir. Fakat kırık sabitleme ameliyatlarında biyolojik faktörlerde önemlidir. İntramedüller çivi ile sabitlemede plak ile sabitlemeye göre hastanın daha az kan kaybı yaşadığı ve daha az x ışınına maruz kaldığı bildirilmiştir [4], [37]. Fakat intramedüller çivi ile sabitleme sonrası pulmoner komplikasyonların olduğu bildirilmiştir. Bu sebeple kalp rahatsızlıkları olan hastalarda kırıkları intramedüller çivi ile sabitleme yönteminin kullanılmaması tavsiye edilmiştir [38]. İleriye dönük çalışmalarda farklı kırık tipleri de eklenip biyolojik ve mekanik etkenlerin önem dereceleri belirlenerek, oluşturulacak katsayılar ile yöntemlerin üstünlüklerine göre puanlanarak implantların karşılaştırma çalışmaları detaylandırılabilir.

IV. SONUC

Bu çalışmada, intramedüller çivi ile sabitlemede implantta daha az gerilme değerleri elde edilmiş ve gerilme konsantrasyonları oluşmamıştır. Ayrıca intramedüller çivi ile sabitlenen modelin femur shaftında sağlam femurdakine benzer normal gerinim dağılımı elde edilmiştir. Bu sebeple gerek implantta hasar oluşma ihtimali açısından gerekse femurda oluşabilecek gerilme kalkını etkisi açısından femur tranverse kırıklarında intramedüller çivi ile sabitleme yöntemi daha başarılı bulunmuştur.

V. KAYNAKLAR

- [1] P. S. R. S. Maharaj, R. Maheswaran and A. Vasanthanathan, “Numerical Analysis of Fractured Femur Bone with Prosthetic Bone Plates,” *Procedia Eng.*, vol. 64, pp. 1242–1251, 2013.
- [2] B. Ettinger, D. B. Burr and R. O. Ritchie, “Proposed pathogenesis for atypical femoral fractures: Lessons from materials research,” *Bone*, vol. 55, no. 2, pp. 495–500, 2013.
- [3] T. Çelik, “Biomechanical evaluation of the screw preload values used in the plate placement for bone fractures,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.*, vol. 235, no. 2, pp. 141–147, Oct. 2020.
- [4] E. Köseoğlu, K. Durak, M. S. Bilgen, A. Küçükalp and S. Bayyurt, “Comparison of two biological internal fixation techniques in the treatment of adult femur shaft fractures (plate-screws and locked intramedullary nail),” *Ulus Travma Acil Cerrahi Dergisi*, vol. 17, no. 2, pp. 159–165, 2011.
- [5] M. Wild, S. Gehrmann, P. Jungbluth, Mohssen Hakimi, S. Thelen, M. Betsch, J. Windolf and J. Windolf, “Treatment strategies for intramedullary nailing of femoral shaft fractures,” *Orthopedics*, vol. 33, no. 10, pp. 726, 2010.
- [6] R. Brumback and W. Virkus, “Intramedullary Nailing of the Femur: Reamed Versus Nonreamed,” *J. Am. Acad. Orthop. Surg.*, vol. 8, pp. 83–90, 2000.
- [7] J. L. M. van Niekerk and F. J. Schoots, “Femoral shaft fractures treated with plate fixation and interlocked nailing: a comparative retrospective study,” *Injury*, vol. 23, no. 4, pp. 219–222, 1992.
- [8] J. D. Lindsey and J. C. Krieg, “Femoral malrotation following intramedullary nail fixation,” *J. Am. Acad. Orthop. Surg.*, vol. 19, no. 1, pp. 17–26, 2011.
- [9] C. J. Hernandez, G. S. Beaupré, T. S. Keller and D. R. Carter, “The influence of bone volume fraction and ash fraction on bone strength and modulus,” *Bone*, vol. 29, no. 1, pp. 74–78, 2001.
- [10] L. Necas, M. Hrubina, Z. Cibula, J. B. Jr., S. Krivanek and Z. Horak, “Fatigue failure of the sliding hip screw – clinical and biomechanical analysis,” *Comput. Methods Biomech. Biomed. Engin.*, vol. 20, no. 12, pp. 1364–1372, 2017.
- [11] S. Tanrıku ve E. Gönen, “Kırık iyileşmesi,” *TOTBID Dergisi*, c. 16, s. 6, ss. 456-475, 2017.
- [12] M. Charles-Harris, D. Lacroix, I. Proubasta and J. A. Planell, “Intramedullary Nails Vs Osteosynthesis Plates for Femoral Fracture Stabilization: A Finite Element Analysis,” *J. Appl. Biomater. Biomech.*, vol. 3, no. 3, pp. 157–167, Sep. 2005.
- [13] K. Dai, “Rational utilization of the stress shielding effect of implants,” in *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics*, London: Springer London, 2004, böl. 2, pp. 208–215.
- [14] P. Slätis, E. Karaharju, T. Holmström, J. Ahonen and P. Paavolainen, “Structural changes in intact tubular bone after application of rigid plates with and without compression,” *J. Bone Joint Surg. Am.*, vol. 60, no. 4, pp. 516–522, 1978.
- [15] H. K. Uthoff and Z. F. Jaworski, “Bone loss in response to long-term immobilisation,” *J. Bone Joint Surg. Br.*, vol. 60, no. 3, pp. 420–429, 1978.
- [16] E. J. Cheal, W. C. Hayes, A. A. White and S. M. Perren, “Stress analysis of a simplified compression plate fixation system for fractured bones,” *Comput. Struct.*, vol. 17, no. 5, pp. 845–855, 1983.

- [17] R. R. Tarr and D. A. Wiss, "The mechanics and biology of intramedullary fracture fixation," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, no. 212, pp. 10–17, 1986.
- [18] AO Foundation Surgery Reference. (2021, Mayıs 1). Treatment of Simple, transverse, middle 1/3 fractures [Online]. Available: <https://surgeryreference.aofoundation.org/orthopedic-trauma/adult-trauma/femoralshaft/simple-transverse-middle-1-3-fractures>.
- [19] J. Y. Rho, M. C. Hobatho and R. B. Ashman, "Relations of mechanical properties to density and CT numbers in human bone," *Med. Eng. Phys.*, vol. 17, no. 5, pp. 347–355, 1995.
- [20] J. T. Hsu, C.-H. Chang, H.-L. Huang, M. E. Zobitz, W.-P. Chen, K.-A. Lai and K.-A. An, "The number of screws, bone quality, and friction coefficient affect acetabular cup stability," *Med. Eng. Phys.*, vol. 29, no. 10, pp. 1089–1095, 2007.
- [21] S. Sowmianarayanan, A. Chandrasekaran and R. K. Kumar, "Finite element analysis of a subtrochanteric fractured femur with dynamic hip screw, dynamic condylar screw, and proximal femur nail implants--a comparative study.," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H, J. Eng. Med.*, vol. 222, no. 1, pp. 117–127, 2008.
- [22] J. S. Shockey, J. A. von Fraunhofer and D. Seligson, "A measurement of the coefficient of static friction of human long bones," *Surf. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 167–173, 1985.
- [23] T. Çelik and Y. Kişioğlu, "Evaluation of new hip prosthesis design with finite element analysis," *Australas. Phys. Eng. Sci. Med.*, vol. 42, no. 4, pp. 1033–1038, 2019.
- [24] G. Wang, T. Pan, X. Peng and J. Wang, "A new intramedullary nailing device for the treatment of femoral shaft fractures: A biomechanical study," *Clin. Biomech.*, vol. 23, no. 3, pp. 305–312, 2008.
- [25] S. Samiezadeh, P. Tavakkoli Avval, Z. Fawaz and H. Bougherara, "Biomechanical assessment of composite versus metallic intramedullary nailing system in femoral shaft fractures: A finite element study," *Clin. Biomech.*, vol. 29, no. 7, pp. 803–810, 2014.
- [26] B. Izzawati, R. Daud, M. Afendi, M. S. A. Majid, N. A. M. Zain and Y. Bajuri, "Stress analysis of implant-bone fixation at different fracture angle," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 908, pp. 12019, 2017.
- [27] İ. Ünal, "Femur Gövde Kırığı Cerrahisinde Kullanılan Plak Tasarımının Sonlu Elemanlar Yöntemi İle Analizi," Yüksek Lisans Tezi, Türkiye, Biyomedikal Bilimler ve Mühendislik Bölümü, İzmir Demokrasi Üniversitesi, İzmir, Türkiye 2019.
- [28] T. Çelik, "Ortopedik İmplantlarda Mekanik Kararlılığın Analizi," Doktora Tezi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 2018.
- [29] A. Z. Senalp, O. Kayabasi and H. Kurtaran, "Static, dynamic and fatigue behavior of newly designed stem shapes for hip prosthesis using finite element analysis," *Mater. Des.*, vol. 28, no. 5, pp. 1577–1583, 2007.
- [30] N. H. Hart, S. Nimphius, T. Rantalainen, A. Ireland, A. Sifarakas and R. U. Newton, "Mechanical basis of bone strength: influence of bone material, bone structure and muscle action.," *J. Musculoskelet. Neuronal Interact.*, vol. 17, no. 3, pp. 114–139, 2017.
- [31] A. Aliakbar, I. Witwit and A. A. H. Al-Algawy, "Closed External Fixation for Failing or Failed Femoral Shaft Plating in a Developing Country.," *J. Clin. Diagn. Res.*, vol. 11, no. 8, pp. RC04–RC06, 2017.


- [32] C. C. Wu, "Treatment of Femoral Shaft Aseptic Nonunion Associated with Plating Failure: Emphasis on the Situation of Screw Breakage," *J. Trauma Acute Care Surg.*, vol. 51, no. 4, 2001.
- [33] C. C. Kesemenli, B. Tosun and N. S. Y. Kim, "A comparison of intramedullary nailing and plate-screw fixation in the treatment for ipsilateral fracture of the hip and femoral shaft," *Musculoskelet. Surg.*, vol. 96, no. 2, pp. 117–124, 2012.
- [34] R. Huiskes, "Stress shielding and bone resorption in THA: clinical versus computer-simulation studies.," *Acta Orthop. Belg.*, vol. 59, no. 1, pp. 118–129, 1993.
- [35] P. Goshulak, S. Samiezadeh, M. S. R. Aziz, H. Bougherara, R. Zdero and E. H. Schemitsch, "The biomechanical effect of anteversion and modular neck offset on stress shielding for short-stem versus conventional long-stem hip implants," *Med. Eng. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 232–240, 2016.
- [36] C. Bitsakos, J. Kerner, I. Fisher and A. A. Amis, "The effect of muscle loading on the simulation of bone remodelling in the proximal femur," *J. Biomech.*, vol. 38, no. 1, pp. 133–139, 2005.
- [37] M. Arpacioğlu, I. Akmaz, M. Mahiroğulları, A. Kiral and O. Rodop, "Treatment of femoral shaft fractures by interlocking intramedullary nailing in adults," *Acta Orthopaedica et Traumatologica Turcica*, c. 37. Turkish Association of Orthopaedics and Traumatology, pp. 203–212, 2006.
- [38] H. C. Pape, M. Auf'm Kolk, T. Paffrath, G. Regel, J. A. Sturm and H. Tscherne, "Primary intramedullary femur fixation in multiple trauma patients with associated lung contusion--a cause of posttraumatic ARDS?," *J. Trauma*, vol. 34, no. 4, pp. 540 - 547, 1993.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Changes in the Level of Compliance with Construction Workers' Occupational Health and Safety Legal Legislation (2013-2018) in the Five-Year Period

 Şahin Tolga GÜVEL^{a,*}

^a Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Osmaniye Korkutata University, Osmaniye, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: stolgaguvel@yahoo.com

DOI: 10.29130/dubited.940445

ABSTRACT

The construction sector is one of the those with the highest number of occupational accidents. There are problems in the implementation of legal regulations on occupational health and safety in the sector. In this study, the questionnaire answered by the construction workers in 2013, was repeated in 2018. Considering the data obtained from studies and legal regulations, the survey results from the questionnaire of in 2013 and 2018 are compared. The results of the comparison indicate the change in the five-year period between 2013 and 2018. The results are examined for the level of compliance of the construction workers with the legal regulations on occupational health and safety. According to this study, some improvements has been achieved in this five-year period at occupational health and safety legislation in construction sector in Turkey.

Keywords: Occupational health and safety, Work accidents, Health and safety legislation

İnşaat İşçilerinin İş Sağlığı ve Güvenliği Yasal Mevzuatına Uyum Düzeyindeki Beş Yıllık Değişim (2013-2018)

ÖZ

İnşaat sektörü, en fazla iş kazası yaşanan sektörlerden biri olup, iş sağlığı ve güvenliğiyle ilgili yasal düzenlemelerin inşaat sektöründe uygulanmasında sorunlar görülmektedir. Bu çalışmada işçi-usta-formen, grubu çalışanlarına 2013 yılında uygulanan anket, 2018 yılında tekrar uygulanmıştır. Geçmiş çalışmalardan elde edilen veriler ve yasal düzenlemeler dikkate alınarak 2018 ve 2013 yıllarında yapılan anket sonuçları karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçlarına göre inşaat işçilerinin iş sağlığı ve güvenliği yasal mevzuatına uyum düzeyinde 2013 ve 2018 yılları arasındaki beş yıllık değişim incelenmiştir. Yapılan çalışmaya göre beş yıllık dönem içinde Türkiye inşaat sektöründeki iş sağlığı güvenliği uygulamalarında iyileşmeler görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İş sağlığı ve güvenliği, İş kazaları, İş sağlığı ve güvenliği mevzuatı

I. INTRODUCTION

From 2012 onwards, the implementation of the health and safety legislation that went into effect in Turkey seems to have positive improvements on occupational health and safety. According to the relevant research and studies, the occupational health and safety in construction works is not applied as specified by the legal regulations. In the construction industry, the highest risk rating sector in terms of occupational accidents, it appears that the improvements in occupational health and safety practices will take time to reach the desired level.

There are many studies in the international literature on occupational safety practices. This study focuses on the occupational health and safety practices in Turkey. The presented results are based on questionnaires conducted in Turkey on this issue in 2013 and 2018. The findings reflecting the level of application of legal regulations examined are listed below:

Use of Personal Protective Equipment (PPE):

According to legal regulations in Turkey, the employer determines the occupational health and safety measures to be taken as a result of the risk assessment to be made and the protective equipment or equipment that should be used (Occupational Health and Safety Law No.:6331) and the employees are responsible from using suitable PPE for the task performed (Occupational Health and Safety Services Regulation, Item 8, Turkish Official Newspaper Date: 29.12.2012, No.:28512), and the employers are held responsible for providing and enruing the usage of the necessary PPE by their employees (Occupational Health and Safety Regulations in Construction Works, Item 5, Turkish Official Newspaper Date:05.10.2013, No.:28786). The suitable personal protective equipment to be used is determined according to the risk assessment based on the task and related working conditions. The general practice in construction works related to the use of PPE states that a hard hat and work shoes should be used by all employees at any construction site (Regulation on the Use of Personal Protective Equipment in Workplaces, Item 7, Turkish Official Newspaper Date:02.07.2013, No.:28695).

In Hong Kong, PPE usage percentages were determined to be; 87.5% for helmets, 80% for gloves, 77.5% for glasses, 70% for work shoes, 56% for face protector and 50% for the seat belt [1]. 46% of construction site workers use helmets, gloves and seat belts for occupational safety while 46% do not use helmets, gloves and seat belts and 8% of the employees did not even comment on this issue [2]. The PPE usage rates were determined as “never use” at 0%, “I use it sometimes” at 14.7%, “I use it often” at 28.8% and “I always use it” at 56.5% [3]. The rates of PPE usage of construction workers were determined; 67.95% for helmets and 68.80% for work shoes. Those who did not use any PPE were found to be 7.26% [4]. Another survey study was conducted by the construction companies and their employees in Ankara. In this study, it was observed that the employees used the PPE given to them fully by 21.6%, the partially by 19.8% and the none by 58% [5].

Health Reports:

According to the legal regulation, the construction sector is categorised as dangerous and very dangerous classes. Besides for those who will work in this sector categorised in these classes are required to obtain a health report proving that the bearers are suitable for the job before they start working (Occupational Health and Safety Law No.:6331).

It was identified that 81.12% of the construction workers received a health report indicating that they can work in heavy and dangerous business while 11.59% did not receive and 7.30% received the health report after starting at the workplace [4].

The survey study applied to 305 employees and 56 employers, mainly operating in the construction sector in the districts of Trabzon, it was determined that the ratio of employers to have a health report before starting work was about 87.50% [6].

Employing the Certified Workers:

According to the legal regulations, it is obligatory for the employees performing dangerous jobs in the dangerous and very dangerous classes to document that they have received the relevant vocational training related to the job. It is necessary to employ the masters who have the authorization certificate in the construction of civil and plumbing works in the dangerous and very dangerous classes, and to keep a copy of the authorization certificates in the relevant workplace file (Occupational Health and Safety Law No.:6331).

The rate of employees, who work as workers, masters and foremen, has professional qualification certificate, was determined as 70.83% [4].

The survey study applied to 305 employees and 56 employers, operating in the construction sector in the districts of Trabzon, it was determined that the employers' ratio of paying attention to the fact that their employees have vocational training certificates or not was about 60.70% [6].

The rate of having professional qualification certificate was determined to be about 60.80% and the rate of those who were not was about 39.20% according to the survey applied to 398 construction sector employees working in 30 different projects in Trabzon in 2015 [7].

It was determined that only 85.50% of the employees had the necessary vocational training, according to the survey study covering 103 participants working in construction sites in Izmir, Denizli, Akhisar and Manisa provinces in 2016 [8].

Occupational Safety Training:

According to legal regulations employers dealing with jobs in the very dangerous class, it is obliged to provide training on occupational safety to its employees. Before starting the job, in the case of work area or job change, when work equipment changes, when a new technology related to work is applied and at least once a year. Employers are also responsible for providing occupational safety training to their employees including employees of subordinate employers, part-time or full-time employees, and fixed-term, indefinite-term and temporary-term employees (Occupational Health and Safety Law No.:6331).

Occupational health and safety trainings should be provided to employees according to the legal regulation. The training should be given by workplace doctors and occupational safety specialists as assigned, employees, employers and public servants organizations or educational foundations established by these organizations and training centers jointly established by these organizations, universities, educational units of public institutions, public professional organizations or as defined by

educational institutions authorized by the Ministry (Regulation on the Procedures and Principles of Occupational Health and Safety Training of Employees, Item 13, Turkish Official Newspaper Date: 15.05.2013, No.:28648).

The occupational safety training status of construction workers was determined that; those who get trained before starting work is about 69.30%, those whose working area changed is about 10.53%, when working machine or equipment changed is about 13.60%, and at least once a year rate is about 12.71%. The rate of no occupational safety training was determined to be about 14.04%. According to the same study, 12.23% of construction workers mentioned that the occupational safety training was not provided to them at the work site where they were working. Only 75.55% of them mentioned that occupational safety training was provided by the occupational safety specialist or workplace doctor in accordance with the legal regulation [4].

The rate of giving occupational safety and health training to the employees was determined to be about 31.0% based on the results of the study performed for participants working in construction sector in Ankara [5].

The survey study applied to 305 employees and 56 employers, operating in the construction sector in the districts of Trabzon, it was determined that the ratio of employees had trained about occupational safety and health was about 32.10% [6].

The rate of receiving occupational safety training was about 76.63%, and the rate of those who did not receive was about 23.37% according to the survey study applied to 398 construction sector employees working in 30 different projects in Trabzon in 2015 [7].

The rate of employee training was determined to be about 92.20% according to the survey study on 103 participants working in construction sites located in Izmir, Denizli, Akhisar and Manisa provinces in 2016 [8].

20% of the firms in the construction sector started the work with an informal job compliance training while the other 20% of companies seems to provide their employees with formal job training. Companies other than these have never provided training to workers for job adaptation. According to the result of the study, foremen are responsible for the adaptation of newly recruited workers to the job in 20% of the companies [9].

Researchers analysed a total of 800 accident reports. They found out that about 74% of occupational safety training is not provided in small-scale construction companies. As a result, there is an increase in the habit of doing work unsafely [10].

Mentioned as a result of their survey that there is a significant deficiency in occupational safety training as most workers have not received comprehensive occupational safety training [11].

While 50% of the responses received were given internal training periodically about health and safety, about 34% of them were given no internal training. About 97% of the responses are that occupational health and safety training was definitely given to newly hired employees [12].

The rate of employee occupational safety training was determined to be about 15% according to the survey results applied to 250 employees working in the construction industry in 5 different provinces in the Eastern Anatolia Region [13].

Occupational Health and Safety Inspection:

Regarding the inspection of occupational safety, it is generally evaluated under the obligation of employer, occupational safety specialist and the deputy of the employer and site supervisor. Legal regulation does not impose any responsibility on this issue to other technical staff. Occupational safety specialists with (A) class certificate should be appointed in work places of sectors classified for very dangerous class. In the process of compliance with the legal legislation, it was also possible to temporarily assign occupational safety specialists with a class (B) specialization certificate until 01.01.2018. The item about temporary assignment has been repealed as of 22.02.2019 (Occupational Health and Safety Law No.:6331).

Those who perform OHS inspections, according to those who work as workers, masters and foremen, were identified as site supervisors with a rate of 28.14%, field engineers with a rate of 19.05%, and occupational safety experts with a rate of 64.95% [4].

The ratio of inspection by the public authorities in construction projects on occupational health and safety was determined to be about 42.3% [12].

The ratio of the required inspections by the inspection mechanisms in the working environment was about 11% according to the survey results applied to 250 employees working in the construction sector in 5 different provinces in the Eastern Anatolia Region [13].

A work safety implementation study based on performance management in the construction industry was conducted in Finland. As a result of the one-week inspection method application, the level of occupational safety applied in two construction sites was observed by the supervisor and employees and the occupational safety index. As a result of the reviews, it was determined that the index level for the first construction site increased from about 60% to about 89% and for the second construction site from about 67% to about 91% [14].

The purpose of the study that forms the basis of this research is to examine changes in the level of compliance with construction workers' occupational health and safety legal legislation (2013-2018) in the five-year period. The study also covers the level of implementation in the relevant laws and regulations for occupational health & safety and identifies the problems experienced in the practice of propagation, sets priorities and provides solutions related to them. As a part of the study, the result of the survey conducted for this purpose is evaluated together with the legal regulations and past survey results.

II. MATERIAL AND METHOD

For determining the five-year change in the level of compliance to legislation in the construction industry about occupational health and safety in Turkey; the survey work carried out in 2013 which was applied to the construction workers, was repeated again in 2018. The questionnaire forms were

distributed between January-May 2018. In total 198 questionnaire forms were received until July 2018. The results obtained through the received surveys were evaluated together with the relevant legal regulations and compared with the 2013 survey results. In assessing the change between 2013 and 2018, the significance test of the difference between the two percentages was used. The hypothesis determined for the lowest absolute change rate among the data was tested.

Table 1. Data table of the significance test of the difference between the two percentages.

| Group | Sample Quantity | Quantity of Occurrence | Percentage of Occurrence(%) |
|-------|-----------------|------------------------|-----------------------------|
| A | n_1 | a | $a/n_1 = p_1$ |
| B | n_2 | b | $b/n_2 = p_2$ |
| Total | $n_1 + n_2 = n$ | a+b | $(a+b)/n = p$ |

$q = 1 - p$ (1)

$sd = n_1 + n_2 - 2$ (2)

Hypothesis:

H_0 : There is no difference between the two percentages ($p_1 = p_2$)

H_1 : There is difference between the two percentages ($p_1 \neq p_2$)

Test Statistics:

$$t = \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{\frac{p * q}{n_1} + \frac{p * q}{n_2}}} \quad (3)$$

Error Level:

$\alpha = 0.01$ and $\alpha = 0.05$ (4)

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. PARTICIPANTS PROFILE

Distribution information of the construction sector employees who participated in the survey in 2013 and 2018 is given in Table 2.

According to the table, in 2013 there were 234 participants working as construction workers, and there were 198 participants working as construction workers in 2018.

Table 2. Participants of questionnaire.

| Rank No. | Participants of Questionnaire | Quantity of Participants (2013) | Quantity of Participants (2018) |
|----------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | Construction Workers | 234 | 198 |

B. PERSONEL PROTECTIVE EQUIPMENT (PPE) USAGE

According to the average results of those surveyed in 2013; the ratio of hard hat usage on site was about 67.95%, the ratio of steel toe work shoes usage was about 68.80% and the ratio of no PPE usage was found to be about 7.26% (Table 3).

According to the average of the respondents in 2018; the ratio of hard hat usage increased by about 25.61% compared to 2013 and reached about 85,354%. Steel toe shoes usage increased by about 15.99% compared to 2013 and reached about 79.80%. Again, those who never used PPE in the same period decreased by about 65.16% compared to 2013 and decreased to about 5.05% (Table 3).

In order to evaluate the change between 2013 and 2018 regarding the PPE used, a hypothesis test of the difference between the two percentages was applied.

According to the results obtained, the t value for “steel toe shoes” calculated is about 2.2350, and the difference between the hard hat usage percentages in 2013 and 2018 is not significant in the 99% confidence interval. But it is significant in the 95% confidence interval.

According to the results obtained, the value of t for the "hard hat" calculated is about 3.2605, and the difference between the hard hat usage percentages in 2013 and 2018 is found to be significant in the about 99% confidence interval.

Table 3. Personal protective equipment usage.

| Rank No. | PPE Usage at Site | Hard Hat | Work Shoes | None of Them | Total of Participants |
|----------|---|----------|------------|--------------|-----------------------|
| 1 | Year 2013 (Quantity) | 159 | 161 | 17 | 234 |
| 2 | Year 2013 (%) | 67.95 | 68.80 | 07.26 | 100 |
| 3 | Year 2018 (Quantity) | 169 | 158 | 10 | 198 |
| 4 | Year 2018 (%) | 85.35 | 79.80 | 05.05 | 100 |
| | Percentage of 5 Year Change [(2018/2013)-1] | 25.61% | 15.99% | -30.44% | |

C. HEALTH REPORTS

When the 2013 survey results are analysed; it is observed that the rate of receiving health report before starting work is about 80.77%, the rate of not receiving is about 11.54%, and the rate of receiving health report after starting work is about 7.26% (Table 4).

According to the comparison of the surveys of year 2018 and year 2013; receiving health report before start working has decreased by about 8.72% compared to 2013 and decreased to about 73.73%. The ratio of those who did not receive a health report before starting work increased by about 35.70% compared

to 2013 and reached about 15.66%. In the same period, the rate of receiving health report after starting work increased by about 39.11% compared to 2013 and reached the level of about 10.10% (Table 4).

Hypothesis testing of the difference between the two percentages was carried out in order to evaluate the change between 2013 and 2018 regarding the status of receiving health report showing that it can work in very dangerous classified jobs before starting work.

According to the results obtained, t value calculated is about 1.5313 for the answer "yes", about 0.1582 for the answer "no" and about 0.3077 for the answer "after the job". The difference between the years 2013 and 2018 was found significant in the 95% confidence interval for all answers.

Table 4. *Getting health report before starting work.*

| Rank No. | Getting Health Report Before Starting Work | Yes | No | After Starting Work | Total of Participants |
|---|--|--------|--------|---------------------|-----------------------|
| 1 | Year 2013 (Quantity) | 189 | 27 | 17 | 234 |
| 2 | Year 2013 (%) | 80.77 | 11.54 | 07.26 | 100 |
| 3 | Year 2018 (Quantity) | 146 | 31 | 20 | 198 |
| 4 | Year 2018 (%) | 73.73 | 15.66 | 10.10 | 100 |
| Percentage of 5 Year Change [(2018/2013)-1] | | -8.72% | 35.70% | -39.11% | |

D. EMPLOYING CERTIFIED WORKERS

When the year 2013 survey is examined; it is observed that the rate of employment of the construction workers with the authorization certificate is about 65.38%, and the rate of employment of the construction workers without the authorization certificate is about 26.92% (Table 5).

When the year 2018 survey is examined; it is observed that the employment rate of the construction workers with the authorization certificate decreased by about 24,30% compared to the year 2013, and the rate of employment of the construction workers without the authorization increased by 70.73% to 45.96%. (Table 5).

The hypothesis test of the difference between the two percentages was applied in order to evaluate the change between the years 2013 and 2018 regarding the authorization status.

According to the results obtained, t value calculated is about 2.489 for the answer "exist" and about 2.4255 for the answer "absent". The difference between the percentage of existence of the professional qualification certificate in the years 2013 and 2018 was not found significant with 1% error level, but it was found significant with 5% error level.

Table 5. *Employing certified workers.*

| Rank No. | Employing Certified Workers | Yes | No | Unanswered | Total of Participants |
|----------|-----------------------------|-------|-------|------------|-----------------------|
| 1 | Year 2013 (Quantity) | 153 | 63 | 18 | 234 |
| 2 | Year 2013 (%) | 65.38 | 26.92 | 07.69 | 100 |

| | | | | | |
|---|----------------------|---------|--------|---------|-----|
| 3 | Year 2018 (Quantity) | 98 | 91 | 9 | 198 |
| 4 | Year 2018 (%) | 49.49 | 45.95 | 04.55 | 100 |
| Percentage of 5 Year Change [(2018/2013)-1] | | -24.30% | 70.73% | -40.83% | |

E. OCCUPATIONAL SAFETY TRAININGS

According to the survey study applied in the year 2013; it has been determined that occupational safety training was given at the rate of 13.25% when work equipment changes, 67.52% before starting work, 7.69% after starting work, 10.26% at workplace change, at least once a year, 12.39%. The rate of absence of occupational safety training was determined to be about 13.68% (Table 6).

According to the survey study applied in the year 2018; it has been determined that occupational safety training was given at the rate of 7.07% when work equipment changed, 71.21% before starting work, 16.67% after starting work, 13.64% at workplace change, at least once a year, 15.66%. The rate of absence of occupational safety training was decreased by about 92.62% compared to 2013 and decreased to about 1.01% (Table 6).

Hypothesis testing of the difference between the two percentages was applied for the rates of change between the years 2013 and 2018 regarding the time of receiving occupational safety trainings.

According to the results obtained, t value calculated is about 0.6456 for the answer “not given”, about 0.6282 for the answer “when the new machine arrives”, about 0.6900 for the answer “before work”, about 0.9496 for the “after work” response, about 0.33733 for the answer “when the working place changes, and about 0.33660 for the answer “once a year”.

Table 6. Occupational safety training time at work.

| Rank No. | Safety Training Time at Work | No Training | When Used Machine Changes | Before Starting Work | After Starting Work | When Workplace Changes | Once a Year | Total of Participants |
|---|------------------------------|-------------|---------------------------|----------------------|---------------------|------------------------|-------------|-----------------------|
| 1 | Year 2013 (Quantity) | 32 | 31 | 158 | 18 | 24 | 29 | 234 |
| 2 | Year 2013 (%) | 13.68 | 13.25 | 67.52 | 07.69 | 10.26 | 12.39 | 100 |
| 3 | Year 2018 (Quantity) | 2 | 14 | 141 | 33 | 27 | 31 | 198 |
| 4 | Year 2018 (%) | 01.01 | 07.07 | 71.21 | 16.67 | 13.64 | 15.66 | 100 |
| Percentage of 5 Year Change [(2018/2013)-1] | | -92.62% | -46.64% | 5.74% | 116.78% | 32.94% | 26.39% | |

According to the survey applied in the year 2013; it has been determined that the rate of not given occupational safety training was about 11.97%, the rate of the occupational safety training given by the workplace doctor was about 2.56%, the rate of the occupational safety training given by the occupational safety specialist was about 71.37% (Table 7).

According to the 2018 survey results, the percentage of employees who stated that they did not receive occupational safety training at their worksite decreased by about 57.81% compared to 2013 and fell to

about 5.05%. The rate of employees stating that occupational safety training was given by the workplace doctor increased by about 57.81% compared to 2013 and reached about 4.04%. In the same period, the rate of employees stating that occupational safety training was given by the occupational safety specialist increased by 24.55% compared to 2013 and reached the level of 88.89% (Table 7).

Hypothesis testing of the difference between the two percentages was applied for the rates of change between the years 2013 and 2018 for who was giving the occupational safety training.

According to the results obtained, the t value calculated is about 0.66631 for the answer "not given", about 0.1548 for the answer "workplace doctor", and the difference between percentages in the years 2013 and 2018 was not significant in the 95% confidence interval.

According to the results obtained, the t value was calculated as 3.2693 for the answer of "Occupational Safety Specialist". The difference between the percentages of the occupational safety training given by the occupational safety specialist in the years 2013 and 2018 was found significant in the 99% confidence interval.

Table 7. Occupational safety trainers.

| Rank No. | Who Gives Occupational Safety Training? | No Training | Doctor | Occupational Safety Specialist | Total of Participants |
|----------|---|-------------|--------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | Year 2013 (Quantity) | 28 | 6 | 167 | 234 |
| 2 | Year 2013 (%) | 11.97 | 02.56 | 71.37 | 100 |
| 3 | Year 2018 (Quantity) | 10 | 8 | 176 | 198 |
| 4 | Year 2018 (%) | 05.05 | 04.04 | 88.89 | 100 |
| | Percentage of 5 Year Change [(2018/2013)-1] | -57.81% | 57.81% | 24.55% | |

F. OCCUPATIONAL SAFETY INSPECTIONS

According to the survey applied in the year 2013; it has been determined that the rate of site manager inspecting the occupational safety was about 27.78%, the rate of occupational safety specialist inspecting occupational safety was about 64.10% and the rate of nobody inspecting occupational safety was about 10.68% (Table 8).

According to the survey study applied in the year 2018; it has been determined that the rate of site manager inspecting the occupational safety decreased by about 30.92% compared to the year 2013 and decreased to about 19.19%. The rate of occupational safety specialist inspecting occupational safety increased by about 37.88% compared to the year 2013 and increased to about 88.38%. The rate of nobody inspecting the occupational safety decreased by about 52.72% compared to the year 2013 and decreased to about 5.05%. (Table 8).

Hypothesis testing of the difference between the two percentages was applied for the rates of change between the years 2013 and 2018, related to the occupational safety inspection at the workplace where they work.

According to the obtained results, t value was calculated as 0.9872 for the answer of "site manager". Accordingly, the difference between the percentages of conducting occupational safety inspections at the construction site in the years 2013 and 2018 by the site manager was not found significant in the 95% confidence interval.

According to the obtained results, t value was calculated as 5.0549 for the answer of "occupational safety specialist". Accordingly, the difference between the percentages of safety inspection by the occupational safety specialist at the construction site in the years 2013 and 2018 was found significant in the 99% confidence interval.

Table 8. Occupational safety inspectors at construction site.

| Rank No. | Who Inspect Safety at Site? | Site Manager | Occupational Safety Specialist | No One | Total of Participants |
|---|-----------------------------|--------------|--------------------------------|---------|-----------------------|
| 1 | Year 2013 (Quantity) | 65 | 150 | 25 | 234 |
| 2 | Year 2013 (%) | 27.78 | 64.10 | 10.68 | 100 |
| 3 | Year 2018 (Quantity) | 38 | 175 | 10 | 198 |
| 4 | Year 2018 (%) | 19.19 | 88.38 | 05.05 | 100 |
| Percentage of 5 Year Change [(2018/2013)-1] | | -30.92% | 37.88% | -52.72% | |

IV. CONCLUSIONS

In this study; changes in the level of compliance with construction workers' occupational health and safety legal legislation (2013-2018) in the five-year period is presented. A questionnaire was applied to construction workers for this purpose.

The results obtained from the survey study, the findings obtained as a result of the evaluations made considering the legal regulation and the significance test of the difference between the two percentages are listed below.

PPE Usage:

The rate of use of hard hat and steel toe shoes, which are compulsory PPE in almost all conditions, has increased.

According to the statistical evaluation, there is a significant improvement in the use of PPE.

Health Reports:

It has been determined that the rate of receiving health reports that shows they can work in very dangerous classified jobs before starting work has decreased a little. Besides the rate of receiving reports has increased after starting work. Also a decrease was found in the rate of not getting any health reports. According to the statistical evaluation, there is no significant change in obtaining a health report.

Certificate of Professional Competence:

It has been determined that the rate of having professional qualification certificate of the construction workers has decreased.

According to the statistical evaluation, it is seen that there is a significant decrease in possession of professional qualification certificate. However, according to the regulation in force during the year 2013 survey study period, professional qualification documents issued by the employers were accepted, whereas only documents issued by the Vocational Qualification Authority were accepted according to the regulation in force during the year 2018 survey period. Considering this situation, it is evaluated that it is important to follow the rate of having professional qualification certificate in the future.

Occupational Safety Trainings:

It is obligatory to provide training on occupational safety before starting work, in the change of the working area, when the work equipment changes, if a new technology is applied and at least once a year in the very dangerous classified business. Although the rate of delivery of these trainings is not 100%; except for the change in work equipment, the rate of delivery of these trainings has increased. In the same period, a very high decrease was found in the rate of employees stating that training was never given. In the statistical evaluation, it is seen that the changes regarding the time of giving occupational safety training are not significant. In addition, it is evaluated that the decreased rate of no occupational training is a positive improvement

In the same period, an increase in the rate of giving occupational safety trainings by occupational safety specialists, workplace doctors and a decrease in the rate of non-training were determined. The statistical evaluation shows that there are positive improvements in the delivery of occupational safety trainings by occupational safety specialists.

Occupational Safety Inspections:

An increase in the rate of inspection occupational safety inspections by occupational safety specialists, and a decrease in the inspection by the site managers were observed.

The statistical evaluation shows that there are positive improvements in the conduct of occupational safety inspections by occupational safety specialists.

Suggestions:

Implementation of the necessary legislation for occupational health and safety in the construction sector in Turkey and the spread of applications have increased in the positive direction in the five-year period between 2013 and 2018. Although the occupational safety awareness has not yet reached the desired level, the effectiveness of occupational safety specialists in the sector has increased.

To continue the increase in the spread of the application and to reach to the desired level, it is important to implement the occupational health and safety legal legislation more effectively in the construction sector. Hence, the sector representatives, employees, the relevant ministries, professional organizations and universities should work in coordination with each other.

Although there are improvements regarding PPE usage and occupational safety inspections, it is still necessary to raise the awareness of the sector employees as it is still lower than the targeted level. The improvements in obtaining health reports before starting work, recruiting employees with a professional qualification certificate and providing occupational health and safety trainings in accordance with the

legislation are not considered sufficient and more attention needs to be paid to these issues. In particular, more attention should be paid to obtaining health report before starting work.

In this study; changes in the level of compliance with construction workers' occupational health and safety legal legislation (2013-2018) in the five-year period are reviewed. The results obtained from this study to examine the time-dependent change of the level of implementation of health and safety in the construction sector in Turkey, can be used in future studies.

V. REFERENCES

- [1] K. Dorji and B. H. W. Hadikusomo, "Safety Management Practices in the Bhutanese Construction Industry," *Journal of Construction in Developing Countries*, vol.11, no.2, pp. 53-75, 2006.
- [2] Y. Kuruoğlu, M. Kuruoğlu, H. G. Baskı ve M. U. Müngen, "Fiziksel güce dayalı inşaat işlerinde çalışanların iş yaşamı, iş sağlığı ve güvenliğine bağlı performanslarının değerlendirilmesi," *İş Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu*, Ankara, ss.289-299, 2007.
- [3] T. Demirbilek, Ö. Çakır, "Kişisel koruyucu donanım kullanımını etkileyen bireysel ve örgütsel değişkenler," *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, c.23, s.2, ss.173-191, 2008.
- [4] Ş. T. Güvel, E. L. Oral, "İş sağlığı ve güvenliği yasal mevzuatının Türkiye inşaat sektöründe uygulanma düzeyi," *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, c.33, s.1, ss.189-198, Mart 2018.
- [5] A. Şahin, Ç. Avan and A. K. Çakır, "İnşaat sektöründe proje yapılış şeklinin iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarına etkisi," *Sürdürülebilir Mühendislik Uygulamaları ve Teknolojik Gelişmeler Dergisi*, c.1, s.1, ss.11-18, 2018.
- [6] T. Dede ve Y. Baltacı, "İnşaat sektöründe iş güvenliği mevzuatlarının algılanabilirliği," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, s.7, ss.1087-1099, 2019.
- [7] H. Başağa, B. A. Temel, M. Atasoy and İ. Yıldırım, "A Study on the effectiveness of occupational health and safety trainings of construction workers in Turkey," *Safety Science*, vol.110, pp.344–354, 2018.
- [8] Ö. A. Kale ve S. Yanık, "İnşaat sektörü çalışanlarının işçi sağlığı ve iş güvenliği eğitimleri konusundaki bilinç düzeylerini ölçmeye yönelik bir sektörel araştırma," *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c.22, s.2, ss.639-651, 2018.
- [9] A. A. G. Hassanein and R.S. Hanna, "Safety performance in the egyptian construction industry," *Journal of Construction Engineering and Management*, © ASCE / June, pp.451-455, 2008.
- [10] T. Metinsoy ve U. Müngen, "İnşaat sektöründe iş güvenliği yönetimi ve genel iş güvenliği performansı ilişkisinin değerlendirilmesi yöntemi," *3.İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu*, ss.143-156, Çanakkale, 2011.

[11] C. W. Cheng, S. S. Leu, C. C. Lin and C. Fan, "Characteristic analysis of occupational accidents at small construction enterprises," *Safety Science*, vol.48, pp.698–707, 2010.

[12] S. Ü. Dikmen, F.S. Tüzer ve S. Yiğit, "4857 sayılı yasa ve inşaat şantiyelerinde iş sağlığı ve güvenliği yaklaşımları," *TMH*, s.5, ss.469, 2011.

[13] B. Polat ve A. Polat, "İnşaat sektöründe doğu anadolu bölgesi için iş güvenliği koşullarının incelenmesi," *International Journal of Pure and Applied Sciences*, vol.3, no.1, pp.24-32, 2017.

[14] H. Laitinen and I. Ruohomaki, "The effects of feedback and goal setting on safety performance at two construction sites," *Safety Science*, vol.24, no.1, pp.61-73, 1996.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Çan Linyiti ile Kayın Ağacı Odununun Sabit Yatakta Birlikte Yakılması

 Melek YILGIN^{a,*},  Neslihan DURANAY^a,  Dursun PEHLİVAN^a

^a*Kimya mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, TÜRKİYE*

** Sorumlu yazarın e-posta adresi: myilgin@firat.edu.tr*

DOI: 10.29130/dubited.902758

Öz

Bu çalışmada, linyit ve belirli oranlarda kayın ağacı odunu tozu karışımlarından hazırlanan 13 mm çaplı peletlerin ön ısıtmalı dikey bir fırın sisteminde doğal konveksiyonla yukarı yükselen hava içindeki yanma davranışları incelenmiştir. Karışımların tutuşma sürelerinin sıcaklık arttıkça kayın ağacının tutuşma süresine yaklaştığı ve uçucu madde yanma süresi boyunca iki yakıtın belirli ölçüde etkileştiği görülmüştür. Yakıtlar arasındaki bu etkileşimden dolayı uçucu madde yanma sürelerinin yanma hızları ile uyumlu olmadığı, ancak iki yakıtın ve karışımlarının karbon yanma sürelerinin genellikle yanma hızları ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Uçucu madde ve karbon yanma hızındaki değişimin fırın başlangıç sıcaklığı ve karışım içerisindeki yakıt oranlarına bağlı olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Odun, Linyit, Birlikte yanma, Sabit yatak

Co-combustion of Çan Lignite and Beech Wood in Fixed Bed

ABSTRACT

In this study combustion behaviors of 13 mm diameter pellets prepared from blends of lignite and beech wood powders in specific proportions were investigated in air which was flowing upwards by natural convection through a vertical pre-heated furnace system. The results revealed that ignition times of the blends approached to those of wood with temperature and showed certain interactions of the two fuels during volatiles combustion period. Due to these interactions, volatiles combustion times did not comply with combustion rates. However, carbon combustion times of the two fuels and their blends generally complied with rates. It was observed that the change in volatile matter and carbon combustion rate depended on the furnace starting temperature and the fuel ratios in the mixture.

Keywords: Wood, Lignite, Co-combustion, Fixed bed

I. GİRİŞ

Biyokütle terimi hayvan gübresi, bitkilerden elde edilen materyaller (odunsu, otsu bitkiler ve tarımsal atıklar) ve algleri ifade etmektedir. Bitkiler tarafından absorbe edilen güneş enerjisi bitkilerin büyümesi için gerekli olan fotosentez işleminde kullanılır. Canlı organizmalarda depolanan bu enerji biyokütle enerjisi olarak adlandırılır [1,2] İlksel olarak güneş enerjisine dayandığı için yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Dünyadaki potansiyeli göz önüne alındığı zaman biyokütle dünyanın enerji ihtiyacının bir kısmını karşılamakta aktif rol oynayacak yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır [3].

Biyokütle pek çok yönden çevre dostu olarak düşünülmektedir. İlk olarak biyokütle yanma gazı atmosferik CO₂ miktarında net bir artışa sebep olmaz. Çünkü biyokütlenin yanması sırasında oluşan CO₂ büyümesi sırasında absorbe ettiği CO₂'dir. Bu nedenle biyokütle enerjisi atmosferik CO₂ çevrimine yardımcı olur ve sera etkisine net bir katkısı bulunmaz [4,5]. Biyokütle atıklarının kömür ile birlikte yakılması bu atıkların depolandığı alanda salınan CH₄'ün azaltma yollarından biridir. Metanın küresel ısınmada CO₂'den 21 kat daha tehlikeli olduğu belirtilmektedir. Biyokütlenin pek çok türü çok az veya hiç kükürt içermediği için kömür ile birlikte yakılmaları net SO₂ emisyonunu azaltabilir. Yüksek kükürt içerikli kömürler ile birlikte yakıldığı zaman bu katkı net olarak görülebilir. Aynı zamanda biyokütlenin alkali külü yanma süresince SO₂'nin bir kısmının giderilmesine yardımcı olabilir [5, 6].

Peletleme, esas olarak biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmak, yanma ve gazlaştırma dahil olmak üzere evsel ve endüstriyel enerji ile ilgili uygulamalarda biyokütle kullanımını kolaylaştırmak için tek tip şekil vermek için uygulanmaktadır [7]. Şu anda, ağırlıklı olarak oduna dayanan iyi gelişmiş bir peletleme teknolojisi ve lojistiği mevcuttur. Odun peletleri, birçok evsel ve endüstriyel uygulamada yüksek kaliteli yenilenebilir yakıt olarak kullanım alanı bulmuştur [8,9].

Biyokütle ile kömürün birlikte yanma davranışının incelendiği birçok araştırma bulunmaktadır. Bu araştırmalar biyokütlenin düşük ranklı kömürlerin reaktivitesini artırdığını, yüksek ranklı kömürler üzerinde etkili olmadığını ve sinerjik etki yarattığını göstermektedir [10]. Karışım içerisindeki biyokütle miktarının yanmayı etkilediği [11], biyokütle oranındaki artış ile karışımın tutuşma sıcaklığının biyokütleye yaklaştığı ve ilk olarak karışımındaki biyokütlenin daha sonra kömürün yandığı görülmüştür [12]. Pelet haline getirilmiş biyokütle-linyit karışımlarının yanma davranışının incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır [13,14].

Mevcut elektrik santrallerinde kömür ile katı atıkların birlikte yakılması çevresel faydaların yanında teknik ve ekonomik avantajlar sunan en ilginç seçeneklerden biridir. Ancak biyokütlelerin uçucu madde içeriği yönünden kömürden farklı olması nedeni ile diğer faktörlerle birlikte yakma sistemlerinde birtakım değişikliklerin göz önüne alınması gerekebilir. Bu nedenle bu yakıtların yanma süresince hem tek başına hem de birlikte yanma davranışının incelenmesi önemlidir. Çünkü bu yakıtlar arasındaki etkileşimler işlemin genel verimliliğini etkileyebilir [15].

Ülkemiz rezerv ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe ise alt düzeyde değerlendirilebilir. Toplam dünya linyit/alt bitümlü kömür rezervinin yaklaşık %3,2'si ülkemizde bulunmaktadır. Bununla birlikte linyitlerimizin büyük kısmının ısı değeri düşük olduğundan termik santrallerde kullanımı ön plana çıkmıştır. Kömür rezervimizde yaklaşık 11 milyar tonun üzerinde rezerv artışı sağlanmış olup 2005 yılında 8,3 milyar ton olan linyit rezervlerimiz 19,3 milyar tona ulaşmıştır [16].

Türkiye'nin enerji gereksiniminin linyite dayalı olması ve linyitlerin yakılmasının genel olarak çevre üzerinde olumsuz etkileri nedeni ile bu linyitlerin biyokütle ile birlikte yakılması ile ilgili çalışmalar gereklidir. Linyit ve biyokütlenin birlikte yanma davranışının incelenmesi atık yönetimi ve enerji ekonomisi konuları arasında özel bir öneme sahiptir. Literatürde linyit-biyokütle karışımlarının yanma davranışının tutuşma süresi, uçucu madde yanma süresi, karbon yanma süresi, uçucu madde yanma

hızı, karbon yanma hızı yönünden ve karışımların pelet halinde incelendiği çalışmalar sınırlıdır. Bu nedenle çalışmada, çeşitli bileşimlerdeki Çan linyiti ve kayın ağacı odunu karışımlarından hazırlanan peletlerin sabit yatak yakma sisteminde yanma davranışı üzerine karışım oranı ve fırın başlangıç sıcaklığının etkisi incelendi.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. PELETLERİN HAZIRLANMASI VE YAKMA

Linyit ile biyokütlenin birlikte pelet halinde yanma davranışının incelendiği çalışmada Çan linyiti (ÇL) ve kayın ağacı odunu (KAO) kullanıldı.

A. 1. Peletlerin Hazırlanması ve Analizler

Örnek alma metoduna göre alınan linyit parçaları havanda dövülerek öğütüldü. Kereste doğrama atölyesinden temin edilen kayın ağacı odun talaşı (KAO) ise zaten toz halinde olduğundan öğütme işlemine tabi tutulmadı. Toz halindeki odun ve linyit örnekleri Retsch marka titreşimli elek sisteminde elenerek -100 mesh tane büyüklüğü çalışmada kullanılmak üzere alındı. Linyit ve odunun uçucu madde ve kül analizleri (kısa analiz) için yaklaşık 2g %25, %50 ve %75 KAO içerecek şekilde homojen linyit-odun tozu karışımları hazırlandı. Ham yakıtlar ile bunlardan hazırlanan karışımların kül ve uçucu madde miktarları ASTM standartlarına göre ham yakıtların (%100ÇL ve %100KAO) nem içeriği ise Mettler LJ16 nem tayin cihazında belirlendi.

Ham odun ve linyit tozundan %25, %50 ve %75 KAO içeren yaklaşık 1g karışımlar hazırlandı. Ham tozlar ve karışımlar pelet kalıbına yerleştirildikten sonra 30s süre ile hidrolik preste 5 ton basınç uygulanarak 13 mm çaplı yaklaşık 5-6 mm yüksekliğinde peletler hazırlandı (Şekil 1). Her bir deney parametresinin incelenmesi amacıyla bu şekilde her bir örnekten en az 2 adet pelet hazırlandı.

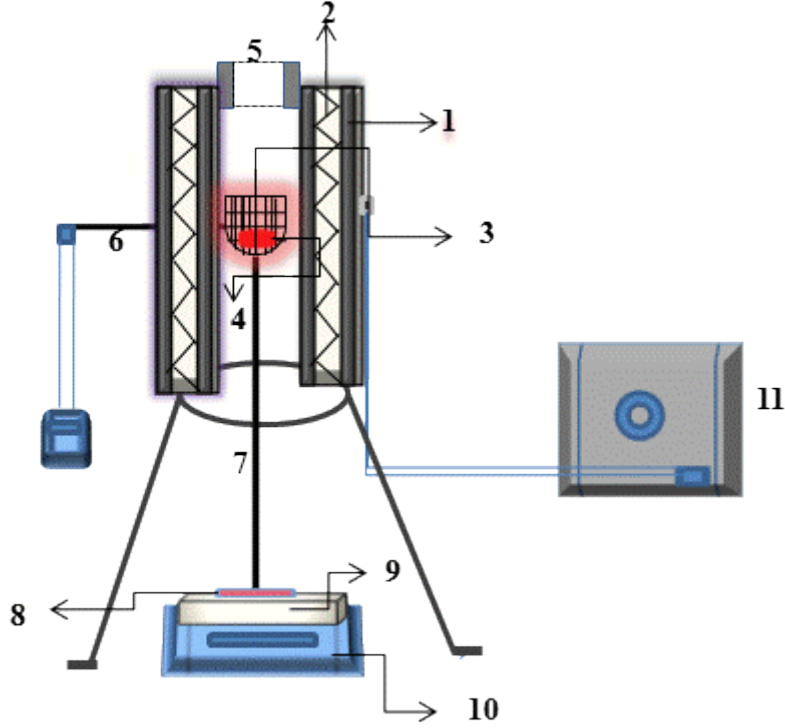


Şekil 1. Ham ve karışım peletleri.

A. 2. Yakma sistemi ve yakma deneyleri

Yakma deneyleri 105 mm çapında 115 mm yüksekliğinde iç oluklarından direnç telleri geçirilmiş silindirik kesitli refrakter tuğla bulunduran dikey bir kamarada yürütüldü.

Paslanmaz çelikten yapılmış 30 mm çaplı elek sepet 250 mm uzunluğundaki çelik çubuğun ucuna takılmış olarak bir destek üzerine sabitlendi. Sepet ve destek yanma sırasındaki kütle değişimlerinin kaydedilmesi amacı ile hassas terazi ($\pm 0,001$ g) üzerine yerleştirildi. Çalışma sıcaklığı, fırın içerisinden geçirilen ve elek sepet ile temas etmeyecek şekilde elek sepete yakın bir şekilde yerleştirilen termoçift (NiCr) ile takip edildi. Sabit yatak yakma sistemi Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Sabit yatak yakma sistemi: 1. Refrakter tuğla; 2 Direnç teli; 3. Sepet; 4. Pelet; 5. Çelik kapak; 6. Termoçift; 7. Sepet çubuğu; 8. Ayna; 9. Destek; 10. Terazi; 11. Gerilim değiştirici.

Yakma deneylerinde ön ısıtılmış sabit yatak içindeki sepet içerisine ağırlığı bilinen pelet (KAO, ÇL veya KAO-ÇL) düşüldüğü anda kronometre çalıştırıldı. Sisteme yerleştirilmiş ayna yardımı ile alev görülme ve alev sönme zamanları belirlenerek bu değerler arasındaki farktan uçucu madde yanma süresi belirlendi. Uçucu madde ayrılma periyodunda ve karbon yanma periyodunda her 5 s 'de bir peletin kütledeki değişim kamerayla kaydedildi. Ham yakıtlar ile bunlardan hazırlanan karışımların yanma davranışları 500, 600 ve 700 °C fırın başlangıç sıcaklıklarında yürütüldü.

Uçucu madde ve karbon yanma hızları yanma sırasında peletin kaydedilen kütle değişimi eğrilerinin ortalama eğimleri ve başlangıç miktarlarından (1) denklemi ile hesaplandı [17]. Burada W_0 örneğin uçucu madde veya sabit karbon miktarını temsil etmektedir. Ham ve karışımların yanma davranışı, her bir fırın başlangıç sıcaklığında en az iki defa yürütüldü.

$$R = \left(1/W_0\right) \left(dW/dt\right)_{ort} \quad (1)$$

III. DENEYSEL SONUÇLAR

KAO, ÇL ve bunlardan hazırlanan karışımların kısa ve elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Linyit ile karşılaştırıldığında odunun uçucu madde içeriği yüksek nem, kül ve sabit karbon içeriği düşüktür. Karışımların kül ve uçucu madde içerikleri ham yakıtlar arasındadır ve karışım içerisindeki linyit veya odun oranı arttıkça ham yakıtlara yaklaşmaktadır. Tabloda parantez içerisindeki değerler, aşağıda verilen (2) ve (3) denklemlere göre hesaplanan beklenen değerleri göstermektedir. Beklenen değerler, ham linyit ve ham odunun deneysel olarak belirlenen uçucu madde ve kül içerikleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bütün karışımların deneysel olarak belirlenen uçucu madde içeriğinin beklenen değerlerden düşük olması KAO'dan uçucu maddelerin çıkışının linyitin uçucu madde çıkışı üzerine etkisi olduğunu göstermektedir. Biyokütle-linyit karışımlarının yanma davranışının incelendiği benzer çalışmalarda deneysel olarak belirlenen uçucu madde miktarlarının beklenen değerlerden yüksek veya düşük olduğu çalışmalar bulunmaktadır [17, 18].

$$\text{Karışımın beklenen uçucu madde miktarı (\%)} = x \cdot U_{\text{ÇL}} + y \cdot U_{\text{KAO}} \quad (2)$$

$$\text{Karışımın beklenen kül miktarı (\%)} = x \cdot K_{\text{ÇL}} + y \cdot K_{\text{KAO}} \quad (3)$$

(2) ve (3) denklemlerinde x, karışım içerisindeki linyitin oranını; y, karışım içerisindeki odunun oranını; $U_{\text{ÇL}}$, linyitin deneysel olarak belirlenen uçucu madde miktarını; U_{KAO} , odunun deneysel olarak belirlenen uçucu madde miktarını; $K_{\text{ÇL}}$, linyitin deneysel olarak belirlenen kül miktarını ve K_{KAO} , odunun deneysel olarak belirlenen kül miktarını göstermektedir.

Tablo 1. Linyit, odun ve karışımların kısa analiz sonuçları ile ham yakıtların elementsel analizi. (% , *:Farktan belirlendi ve +:nem dahil uçucu madde miktarını belirtmektedir.)

| Örnek | % Nem | Uçucu madde miktarı ⁺ | Kül Miktarı | Sabit karbon miktarı * | C | H | N | S | O* |
|---------|-------|----------------------------------|-------------|------------------------|------|-----|-----|-----|------|
| %100KAO | 3,7 | 83,7 | 0,8 | 15,5 | 46,5 | 6,8 | 0,3 | - | 46,4 |
| %75KAO- | - | 71,0 (75,8) | 3,3 | 25,7 | | | | | |
| %25ÇL | | | (2,5) | | | | | | |
| %50KAO- | - | 61,8 (67,8) | 5,1 | 33,1 | | | | | |
| %50ÇL | | | (4,3) | | | | | | |
| %25KAO- | - | 52,1 (59,9) | 6,9 | 41,0 | | | | | |
| %75ÇL | | | (6,0) | | | | | | |
| %100ÇL | 13,7 | 51,9 | 7,7 | 40,4 | 63,8 | 4,9 | 1,9 | 2,8 | 26,6 |

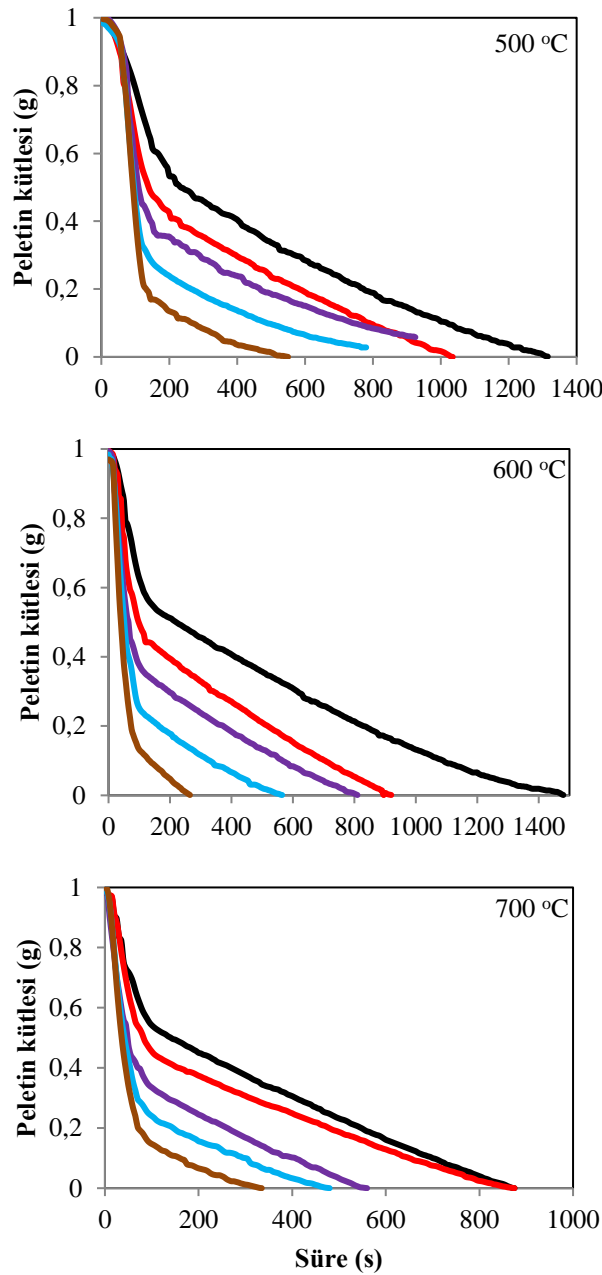
KAO, ÇL ve KAO-ÇL karışımlarının farklı fırın başlangıç sıcaklıklarında (500, 600 ve 700 °C) yanma süresince peletin zamanla kaydedilen kütle değişimleri Şekil 3'de görülmektedir. Tüm yanma eğrileri uçucu bileşenler ve karbon yanma süreleri ile ilişkili olarak kolayca ayırt edilebilir iki bölgeye sahiptir. KAO-ÇL karışım eğrileri her bir fırın başlangıç sıcaklığında ham örnekler arasında uzanmakta ve karışım içerisindeki KAO veya ÇL içeriğine göre ham örnekler yaklaşmaktadır. Literatürde düşük ve yüksek ranklı kömürlerin birlikte yanma davranışının TGA'da incelendiği çalışmada benzer durum görülmüştür [19]. Bu durum özellikle %25KAO içeren karışımın yanma davranışının ham linyitte yakın olduğu 700 °C fırın başlangıç sıcaklığında belirgindir. Diğer yakma sıcaklıklarında bu karışımın yanma eğrisinin ham linyitten yanma eğrisinden uzak olduğu görülmektedir.

Şekil 3' deki eğrilerin eğiminden ve yukarıda verilen hız denkleminde hesaplanan uçucu madde (R_v) ve karbon yanma hızları (R_c), tutuşma süresi, uçucu madde ve karbon yanma süreleri Tablo 2' de verilmiştir.

Fırın başlangıç sıcaklığının 500 °C olduğu yakma sıcaklığında yürütülen deneylerde ham linyit (%100 ÇL) ve %75 ÇL içeren karışımın yanması sırasında alev gözlenemediği için tutuşma süreleri belirlenemedi. Tutuşma süresi, herhangi bir yakıtın uçucu bozunma ürünlerindeki yanıcı bileşenlerin pelet etrafında yeterli konsantrasyona ulaştığı sıcaklıklarla ilgilidir [18]. Linyit, aromatik yapılar bulundurmasına karşın odun başlıca hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmaktadır. Odunun yapısını oluşturan hemiselülozun 225-325 °C, selülozun 305-375 °C ve ligninin ise 250-500 °C sıcaklık aralığında parçalandığı [20], uçucu bileşenlerin biyokütleden 300 °C altında kömürden ise 450-500 °C'de salındığı belirtilmektedir [21]. Fırın başlangıç sıcaklığının linyitten parçalanma sıcaklığına yakın olması nedeniyle %100ÇL ve %75ÇL içeren karışımda pelet etrafında yeterli yanabilen uçucu madde konsantrasyonunun oluşmadığını göstermektedir. Tablo 1'de görüldüğü gibi linyitin uçucu madde içeriği biyokütleden oldukça düşüktür. Tutuşma süreleri üzerine uçucu maddenin etkisi rapor edilmiştir [22]. Ham yakıtlar ile karışımların tutuşma sürelerinin fırın başlangıç sıcaklığının yükselmesi ile belirgin olarak kısaldığı ve karışım içerisindeki biyokütleye yaklaştığı Tablo 2' de

görülmektedir. Bu durum, karışımı oluşturan yakıtların sıcaklık artışı ile parçalanma sıcaklıklarına çok çabuk ulaştığını ve biyokütlenin daha önce parçalandığını gösterir. Biyokütle-lyinyit karışımlarının yanma sırasında biyokütlenin önce yandığı belirtilmiştir [12].

Peletin sepet üzerine düşürülmesinden belirli bir süre sonra alevin görüldüğü an ile alevin gözden kaybolduğu an arasındaki farkı gösteren uçucu madde yanma süresi fırın başlangıç sıcaklıkları ile düzenli bir değişim sergilememektedir. Uçucu madde yanma süresi, 600 °C fırın başlangıç sıcaklığında ham yakıtlar ile karışımlarda artış göstermiştir. Bu süreler 700 °C fırın başlangıç sıcaklığında azalmıştır. Bu durum düşük fırın başlangıç sıcaklığında (500 °C) ham biyokütle ve % 50'ye kadar biyokütle içeren karışımlarda uçucu bileşenlerin peletten tamamen salınmadığını göstermektedir. Ham linyit ve %75ÇL içeren karışımda tutuşma süresinin belirlenememesi de bu durumu doğrulamaktadır. Fırın başlangıç sıcaklığının 600 °C olduğu durumda uçucu bileşenler tanelen büyük oranda ayrılmış ve 100 birim sıcaklık artışı ile bu süre belirgin olarak kısalmıştır.



Şekil 3. Yanma süresince ÇL, KAO ve karışımların kütlesindeki değişimler (—:%100ÇL, —:%25KAO-%75ÇL-%, —:%50KAO-%50ÇL,, —:%75KAO-%25ÇL, —:%100KAO).

Şekil 3'de uçucu madde yanma eğrisinin eğiminden ve yukarıda verilen hız denklemi kullanılarak belirlenen uçucu madde yanma hızı ham yakıtlar ve karışımlarda fırın başlangıç sıcaklığındaki artış ve karışım içerisindeki odun oranı ile beklenildiği gibi artmıştır. Karışımların uçucu madde yanma hızı, 700 °C fırın başlangıç sıcaklığı dışında ham yakıtların uçucu madde yanma hızları arasındadır. Karışımların uçucu madde yanma hızlarının 700 °C fırın başlangıç sıcaklığında ham yakıtlardan yüksek olması bu iki yakıtın uçucu madde yanma sırasında farklı davrandıklarını gösterebilir. Tablo 1'de karışımların beklenen değerlerinin deneysel değerlerden farklı olması da bunu doğrulamaktadır. Uçucu madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızları karşılaştırıldığında aralarında bir ilişki kurulamayacağı Tablo 2'den görülmektedir. Bu durum alev görülmeden önce de peletten uçucu madde ayrılmasından kaynaklanmaktadır [17]. Uçucu madde yanma eğrisine ait regresyon katsayıları uçucu madde yanma hızının doğrusal uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Linyit, biyokütle ve karışımların farklı fırın başlangıç sıcaklıklarındaki yanma sonuçları.

| Sıcaklık (°C) | Örnek | Tutuşma süresi (s) | Uçucu madde yanma süresi (s) | $R_v \cdot 10^2$ (s^{-1}) | R^2 | Karbon yanma süresi (s) | $R_c \cdot 10^3$ (s^{-1}) | R^2 |
|---------------|--------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------|-------------------------------|-------|
| 500 | %100KAO | 63 | 67 | 0,85 | 0,94 | 404,5 | 2,66 | 0,98 |
| | %75KAO-%25ÇL | 67 | 62 | 0,88 | 0,91 | 631,5 | 1,52 | 0,96 |
| | %50KAO-%50ÇL | 80,5 | 56 | 0,85 | 0,91 | 812 | 1,30 | 0,98 |
| | %25KAO-%75ÇL | - | - | 0,78 | 0,98 | 159 | 1,30 | 0,99 |
| | %100ÇL | - | - | 0,51 | 0,98 | 144,5 | 1,20 | 0,98 |
| 600 | %100KAO | 11 | 80 | 1,30 | 0,98 | 311,5 | 5,21 | 0,99 |
| | %75KAO-%25ÇL | 16,5 | 76 | 1,23 | 0,97 | 568 | 1,99 | 0,99 |
| | %50KAO-%50ÇL | 17,5 | 73 | 1,24 | 0,97 | 754,5 | 1,56 | 0,99 |
| | %25KAO-%75ÇL | 21 | 69,5 | 1,18 | 0,97 | 1134,5 | 1,43 | 0,99 |
| | %100ÇL | 99 | 58,5 | 0,66 | 0,96 | 1267 | 1,11 | 0,99 |
| 700 | %100KAO | 7 | 74,5 | 1,35 | 0,96 | 278,5 | 3,99 | 0,99 |
| | %75KAO-%25ÇL | 6 | 68 | 1,56 | 0,97 | 475 | 2,50 | 0,99 |
| | %50KAO-%50ÇL | 8 | 69,5 | 1,38 | 0,96 | 655 | 2,20 | 0,99 |
| | %25KAO-%75ÇL | 11 | 65 | 1,45 | 0,98 | 1005 | 1,42 | 0,99 |
| | %100ÇL | 24,5 | 55,5 | 1,00 | 0,98 | 1061,5 | 1,87 | 0,99 |

Pelet akkorluğunun gözden kaybolduğu zaman ile alevin gözden kaybolduğu zaman arasındaki farkı gösteren karbon yanma süreleri ve Şekil 3' deki karbon yanma eğrilerinin eğiminden ve yukarıda verilen hız denklemi kullanılarak belirlenen karbon yanma hızları Tablo 2'de verilmiştir.

Ham odunun karbon yanma sürelerinin fırın başlangıç sıcaklığının yüksek olduğu 600 ve 700 °C'de linyitten düşük olması ve 500 °C fırın başlangıç sıcaklığında %25 ve %50ÇL içeren karışımların karbon yanma sürelerindeki artış linyitin düşük fırın başlangıç sıcaklığında tam olarak yanmadığını

göstermektedir. Yüksek fırın başlangıç sıcaklıklarında her iki ham yakıtın karbon yanma süreleri arasındaki fark Tablo 1'de görüldüğü gibi sabit karbon içerikleri arasındaki belirgin farktan kaynaklanmaktadır. Ham linyitin karbon yanma süresinin 600 ve 700 °C fırın başlangıç sıcaklıkları ile azalması ve ham biyokütleden yüksek olması yukarıda belirtildiği gibi yapısal farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Ham linyitin karbon yanma hızları genel olarak fırın başlangıç sıcaklığı ile düzenli bir değişim göstermemesine karşın 600 ve 700 °C'deki yakma sıcaklıkları karşılaştırıldığında artış söz konusudur. Bu durum sıcaklık artışı ile karbon yanma süresinin kısalmasından kaynaklanmaktadır.

Karışımların karbon yanma süreleri genel olarak fırın başlangıç sıcaklıklarının yükselmesi ile beklenildiği gibi kısalmıştır. Fırın başlangıç sıcaklığının 500 °C olduğu yakma işlemi hariç diğer fırın başlangıç sıcaklıklarında ham yakıtlar arasındadır. Düşük fırın başlangıç sıcaklığında %50 ile %75KAO ihtiva eden karışımların karbon yanma sürelerinin diğer fırın başlangıç sıcaklıklarından yüksek olması ve fırın başlangıç sıcaklığı ile azalması biyokütlenin karışım içerisinde belirli bir orana kadar linyitin reaktivitesini arttırdığını gösterir. Yakıtların karbon yanma hızlarındaki artışa bağlı olarak yanma süreleri azalmıştır. Bu durum karbon yanma süresi ile karbon yanma hızı arasında ilişki olduğunu göstermektedir. Ham yakıtlar ile karışımların karbon yanma süreleri, karışımdaki linyit oranı ile beklenildiği gibi artış göstermekte ve karbon yanma hızı da buna bağlı olarak azalmaktadır. Karbon yanma periyoduna ait regresyon katsayıları da karbon yanma periyodunun doğrusal uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

IV. SONUÇLAR

Çan linyiti ile kayın ağacı odunu karışımlarının pelet halinde sabit yatak yakma sisteminde doğal hava akışında yakılması ile yanma davranışının incelendiği çalışmada aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- Karışımların uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriklerinin karışımı oluşturan ham yakıtlar arasında olduğu ve deneysel değerlerin beklenen değerlerden farklı olduğu görüldü.
- Ham odunun tutuşma süresinin linyitten düşük olduğu ve karışımların tutuşma sürelerinin karışım içerisindeki biyokütle oranındaki artış ile kısaldığı belirlendi.
- Biyokütlenin linyitin yanması üzerinde etkili olduğu düşük yakma sıcaklığında karışım içerisindeki biyokütlenin belirli bir orana kadar linyitin uçucu madde ve karbon yanma periyoduna katkıda bulunduğu görüldü.
- Uçucu madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızı arasında ilişki olmadığı ve fırın başlangıç sıcaklığının yüksek olduğu yakma sıcaklığında iki yakıtın biri birini etkilediği belirlendi.
- Karbon yanma süresinin karışımdaki odun veya linyit oranına bağlı olarak arttığı/azaldığı karbon yanma süresi ile karbon yanma hızı arasında ilişki kurulabileceği görüldü.
- Yakıtın uçucu madde miktarının ve fırın başlangıç sıcaklığının tutuşma süresi üzerinde etkili olduğu tespit edildi.
- Fırın başlangıç sıcaklığındaki artış ile uçucu madde ve karbon yanma periyodunun kısaldığı, uçucu madde yanma hızının arttığı ve karbon yanma hızında ise düzenli bir değişim olmadığı sonucuna varıldı.
- Karışımların karbon yanma hızındaki değişim, fırın başlangıç sıcaklığından ve karışım içerisindeki yakıtların oranına bağlı olduğu belirlendi.

V. KAYNAKLAR

- [1] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain and S. Mekhilef, "A Review on Biomass as A Fuel for Boilers," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 5, pp. 2262-2289, 2011.
- [2] A.A.A. Abuelnuor, M.A. Wahid, S.E. Hosseini, A. Saat, K.M. Saqr, H. H. Sait and M. Osman, "Characteristics of Biomass in Flameless Combustion: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 33, pp. 363-370, 2014.
- [3] M. Varol, A.T. Atımtay, B. Bay and H. Olgun, "Investigation of Co-combustion characteristics of Low Quality Lignite coals and Biomass with Thermogravimetric Analysis," *Thermochimica Acta*, vol. 510, pp. 195-201, 2010.
- [4] J. L. Easterly and M. Burnham, "Overview of biomass and waste fuel resources for power production," *Biomass & Bioenergy*, vol. 10, pp.79-92, 1996.
- [5] K.R.G. Hein and J.M. Bemtgen, "EU Clean Coal Technology, Co-combustion of Coal and Biomass," *Fuel Processing Technology*, vol. 54, pp. 159-69, 1998.
- [6] H. Spliethoff, K.R.G. Hein, "Effect of Co-combustion of Biomass on Emissions in Pulverized Fuel Furnaces," *Fuel Processing Technology*, vol. 54, pp. 189-205, 1998.
- [7] W.H. Chen, J. Peng and X.T. Bi, "A state-of-the-art Review of Biomass Torrefaction, Densification and Applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, pp. 847-866, 2015.
- [8] H. Li, X. Liu, R. Legros, X.T. Bi, C.J. Lim and S. Sokhansanj, "Pelletization of Torrefied Sawdust and Properties of Torrefied Pellets," *Applied Energy*, vol. 93, pp. 680-685, 2012.
- [9] L. Kumar, A.A. Koukoulas, S. Mani and J. Satyavolu, "Integrating Torrefaction in the Wood Pellet Industry: A Critical Review," *Energy & Fuels*, vol. 31, pp. 37-54, 2017.
- [10] C. Moon, Y. Sung, S. Ahn, T. Kim, G. Choi and D. Kim, "Effect of Blending Ratio on Combustion Performance in Blends of Biomass and Coals of Different Ranks," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 47, pp. 232-240, 2013.
- [11] H. Haykiri-Acma and S. Yaman, "Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study," *Waste Management*, vol. 28, pp. 2077-2084, 2008.
- [12] M. Varol, A.T. Atımtay, H. Olgun and H. Atakül, "Emission characteristics of Co-combustion of A Low Calorie and High Sulfur-lignite Coal and Woodchips in A Circulating Fluidized Bed Combustor: Part 1. Effect of Excess Air Ratio," *Fuel*, vol.117, pp.792-800, 2014.
- [13] M. Yılgin, "Kangal Linyitinin Elma Kabuğu İle Birlikte Sabit Yatakta Yakılması," *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol.19, no.3, pp. 389-396, 2007.
- [14] N. Duranay Deveci, M. Yılgin and D. Pehlivan, "Co-combustion of Pellets from Soma Lignite and Waste Dusts of Furniture Works," *International Journal of Green Energy*, vol.4, pp.456-465, 2008.
- [15] D. Vamvuka, N. E. Chatib and S. Sfakiotakis, "Measurements of Ignition Point and Combustion Characteristics of Biomass Fuels and Their Blends with Lignite," *Proceedings of the European Combustion Meeting*, 2011.

- [16] Republic of Turkey Ministry of Energy and natural Resource [Online]. Available: <https://www.enerji.gov.tr/en-US/Mainpage>
- [17] M. Yilgin and D. Pehlivan, "Volatiles and Char Combustion Rates of Demineralised Lignite and Wood Blends," *Applied Energy*, vol. 86, pp.1179-1186, 2009.
- [18] M. Yilgin, S. Yildirim and D. Pehlivan. "Combustion of hazelnut shell-lignite blends in poly-particulate beds," *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021.
- [19] F. Rubiera, Arenillas, B. Arias and J.J. Pis." Modification of combustion behaviour and NO emissions by coal blending," *Fuel Processing Technology* , vol.78, pp.111 –117, 2002.
- [20] M. J. Prins, K.J. Ptasiński and F.J.J.G. Janssen. "Torrefaction of Wood Part 1. Weight Loss Kinetics," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , vol.77, pp. 28-34, 2006.
- [21] G. Kulah, "Validation of a FBC model for co-firing of hazelnut shell with lignite against experimental data," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 34, pp. 646–655, 2010.
- [22] M. Valix, S. Katyal and W.H. Cheung. "Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse," *Bioresource Technology*, vol. 223, pp. 202–209, 2017.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Fuzzy Logic Based Control of a Fuel Cell/Battery/Ultra-capacitor Hybrid Power System via a Multi-Phase Multi-Input Converter

 Aykut CAN ^{a,*},  Furkan AKAR ^a

^a Department of Electrical-Electronics Engineering, Faculty of Engineering,, Düzce Üniversitesi,
Düzce, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: furkanakar@duzce.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.938253

ABSTRACT

Fuel-cell (FC) based electric vehicles (EVs) are promising to reduce the carbon footprint due to the transportation sector. FCs are environmentally friendly systems that generate electricity from hydrogen and oxygen. Unfortunately, FCs solely fail to meet the high power density requirements of EVs. Therefore, this paper presents a FC/battery/ultra-capacitor (UC) hybrid power system (HPS) for electric vehicle applications. In this work, the power conversion is realized employing a single dc-dc converter which is a multi-phase multi-input converter to offer a compact and efficient HPS. After analyzing the converter, a fuzzy-logic-based energy management strategy (EMS) is developed to limit the rate of change of FC and battery power levels and regulate the voltage of UC. Finally, the offered EMS has been evaluated thanks to simulation models of the converter and sources.

Keywords: Fuel-cell electric vehicles, Battery, Ultra-capacitor, Multi-phase multi-input converter

Çok-Fazlı Çok-Girişli Bir Dönüştürücü ile Yakıt Hücresi/Batarya/Ultra-kapasitör Hibrit Güç Sisteminin Bulanık Mantık Temelli Yönetimi

ÖZ

Yakıt Hücresi (YH) temelli elektrikli araçlar (EA'lar) ulaşım sektöründen kaynaklanan karbon ayak izini düşürmek için gelecek vadetmektedir. YH'leri hidrojen ve oksijenden elektrik üreten çevre dostu sistemlerdir. Maalesef, YH'leri elektrikli araçların yüksek güç yoğunluğu gereksinimlerine tek başlarına cevap verme konusunda yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden, bu makale elektrikli araç uygulamaları için bir YH/batarya/ultra-kapasitör (UK) hibrit güç sistemi (HGS) sunmaktadır. Bu çalışmada, güç dönüşümü kompakt ve verimli bir HGS oluşturmak için çok-fazlı ve çok-girişli bir adet dc-dc dönüştürücü aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Dönüştürücünün analizinden sonra, YH ve bataryanın güç değişim hızlarını sınırlamak ve UK gerilimini ayarlamak için bir bulanık mantık temelli enerji yönetim stratejisi (EYS) geliştirilmektedir. En sonunda, geliştirilen EYS, dönüştürücünün ve kaynakların benzetim modelleri yardımıyla değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt hücreli elektrikli araç, Batarya, Ultra-kapasitör, Çok-fazlı çok girişli dönüştürücü

I. INTRODUCTION

Fuel cell hybrid electric vehicles (FCHEVs) offer a variety of benefits, including long driving range, high efficient energy/power ratio, and so forth [1,2]. A FCHEV comprises hybrid power systems (HPSs) including a fuel cell (FC) and energy storage systems (ESSs) to improve the durability of the FC, maximize energy density and save fuel [2]. In the FCHEVs, there are two prevalent architectures: FC/ultra-capacitor (UC) and FC/battery/UC. In [3], it is showed that the FC/battery/UC system is superior to the FC/UC system when considering many parameters such as system size, fuel consumption, and system lifespan. Source energies in FC/battery/UC HPSs are regulated via proper power electronics structures. In the first structure, certain sources are linked to the dc bus directly while other sources through bidirectional or unidirectional dc-dc converters [4]. Even if semi-active systems are functional and easy of handling, they do not permit to adjust the voltage of the dc bus and source energies freely. Furthermore, some studies as in [5] suggest using separate converters for each source to solve semi-active design difficulties at the cost of extra cost and complexity. The other structure takes the advantages of multi-input converters (MICs). When comparing the other structures, utilizing MICs in HPS allows building more compact and efficient HPSs [6]. Power electronics converters can be constructed as having single-phase or multi-phase. The multi-phase converters (MPCs) have parallel legs which ideally split the power equally to realize the power conversion. It is addressed in [7, 8] that although MPCs may increase the complexity and cost, they do not only enable efficient conversion but also help to reduce filter requirements, inductor sizes, electromagnetic interference problems, and hot spots on the printed circuit boards. Thus, there can be found several structures in the literature combining the advantages of two-input MICs and MPCs as in [9, 10]; on the other hand, it can be asserted that three-input case requires more research effort.

In addition to the power electronics structures, the energy management strategies (EMSs) are another key factor that affects the performance of the FCHEVs. Researchers have studied many EMSs based on numerous approaches, such as optimization methods [11], wavelet transformation (WT) [12], adaptive control [13], and fuzzy logic controller (FL) [14]. Among these approaches, the FLC-based ones come to the forefront thanks to their simple implementations; moreover, they do not require mathematical models or prior knowledge of the applied systems.

In [15], a FC/battery/UC HPS is structured via a single-phase MIC; therefore, this system may suffer from the aforementioned issues associated with the single-phase converters. Moreover, the proposed system in [15] is supervised an energy management strategy (EMS) which is essentially a frequency decoupling method consisted of two low-pass-filters (LPFs) and a polynomial. Although the mentioned EMS successes to smooth FC and battery power profiles and regulate UC voltage, it does not offer flexibility in terms of managing source energies. Thus, this paper proposes a FLC-based EMS for a FCHEV in which a FC/battery/UC HPS is built by a three-input multi-phase MIC (MPMIC).

II. ANALYSIS OF THE MPMIC

The proposed three-input MPMIC is given in Fig.1. As can be seen, the each input is connected to a pair of a switch-diode-inductor group while these groups are connected to a switch pair. Therefore, the proposed structure is a two-phase MIC consisted of 8 switches, 6 diodes, 6 separate inductors, and a capacitor. Since FC and battery inputs are unidirectional, 2 diodes are attached to these inputs. The proposed system has three operation modes. In Mode-1, the output is powered through all input sources. In this mode, the input switches (S_{1A} , S_{1B} , S_{2A} , S_{2B} , S_{3A} , S_{3B}) and the low-side output switch S_4 are controlled via pulse-width-modulation (PWM). The duty cycles of $S_{1A,B}$, $S_{2A,B}$, $S_{3A,B}$, and S_4 are denoted by d_1 , d_2, d_3 , d_4 , respectively. Please note that there are 180° between gate signals of input switches for interleaving operation and the switching frequency of the output switch is twice of one of input switches for obtaining the same effective switching frequency. Furthermore, UC is charged by FC and battery in Mode-2 in which the charging energy is transferred through L_{3A} , L_{3B} and the body

diodes of S_{3A} and S_{3B} . Finally, UC is charged by the regenerative energy flowing from the output in Mode-3. In this mode, only S_5 is controlled with PWM; therefore the converter operates like a traditional buck converter in this case. Here, the duty cycle of S_5 is d_5 .

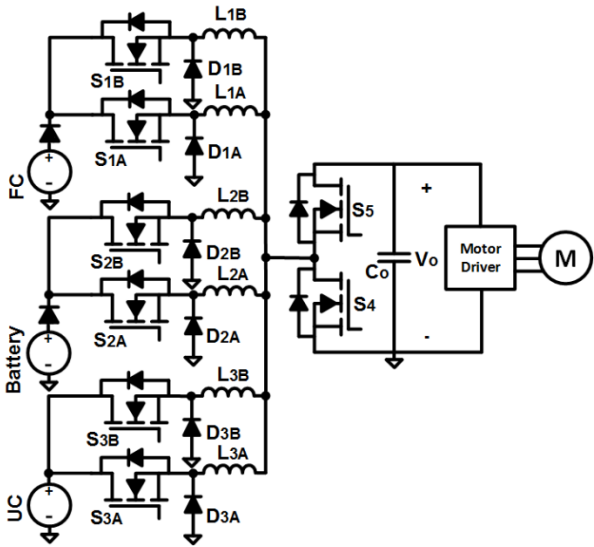


Figure 1. The proposed FC/battery/UC hybrid power system via the MPMIC.

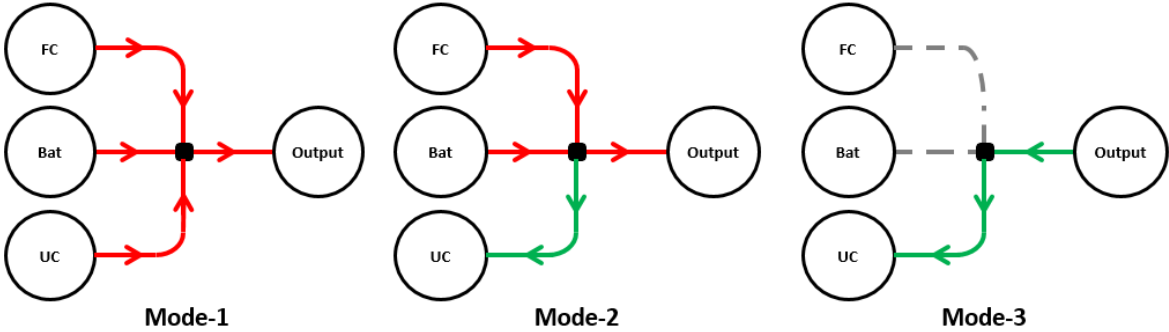


Figure 2. The operation modes.

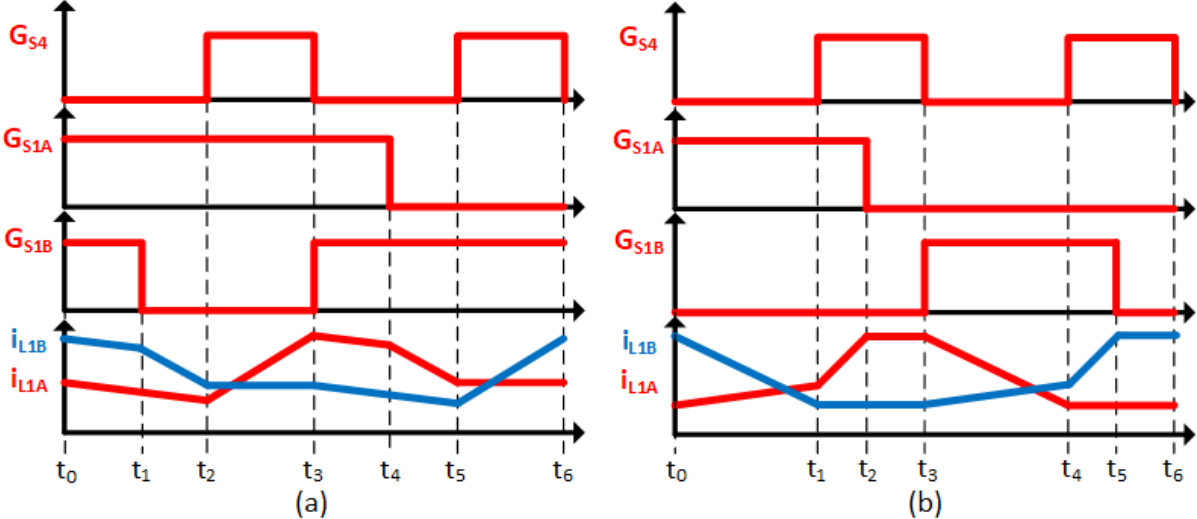


Figure 3. Typical waveforms for Mode-1 a) boost mode, b) buck mode.

A. ANALYSIS OF MODE-1

In this mode, FC, battery and UC discharge to feed the output. The proposed converter has the ability to operate in buck and boost modes according to the determined duty cycles. Since each input energy is controlled independently, the converter can be considered three separate converters connected in parallel to a common output. Therefore, the analysis can be realized for a single input then it can be extended for three-input. Accordingly, typical waveforms for the boost mode can be seen in Fig. 3 (a) where there are 6 different stages to examine.

Stage 1 [t₀-t₁]: In this mode, S_{1A} and S_{1B} are on while S₄ is off. Moreover, D_{1A} and D_{1B} are off while the body diode of S₅ is on. Therefore, both L_{1A} and L_{1B} currents decrease since their voltages are equal to v_{FC}-v_o.

Stage 2 [t₁-t₂]: Turning off S_{1B} starts this period. D_{1B} starts to conduct therefore the voltage on L_{1B} becomes -v_o. As a result, L_{1B} current slope becomes more negative.

Stage 3 [t₂-t₃]: In this period, S₄ is turned on while S_{1A} and S_{1B} keep their previous states. L_{1A} starts to be charged by the input source while L_{1B} experiences the freewheeling mode. Therefore, the voltage of L_{1A} is equal to v_{FC} while the voltage of L_{1B} is equal to zero.

Stage 4 [t₃-t₄]: This mode is equivalent to Stage-1.

Stage 5 [t₄-t₅]: This mode is initiated by turning off S_{1A} while S_{1B} is on and S₄ is off. D_{1A} conducts; therefore the voltage of L_{1A} becomes equal to -v_o. As a result, the slope of L_{1A} current becomes more negative.

Stage 6 [t₅-t₆]: In the final stage, S_{1A} is off, S_{1B} in on and S₄ is on. Therefore, the current of L_{1A} is in freewheeling mode thus its voltage is zero. Moreover, L_{1B} starts to be charged by the FC. L_{1B} voltage is equal to v₁.

By considering other inputs and applying volt-second-balance (VSB) principle to L_{1A} and L_{1B} voltages, the following equation can be written:

$$V_o(1 - d_4) = V_{FC}d_1 = V_{bat}d_2 = V_{UC}d_3 \quad (1)$$

Additionally, the output capacitor C_o current is equal to negative output current (I_o) when S₄ is on while it is equal to the difference between the sum of inductor voltages and output current. Therefore, based on amp-second-balance (ASB) principle, the relationship between average inductor currents (I_{L1}, I_{L2}, I_{L3}) and the output current can be obtained as in (2).

$$I_o = 2(I_{L1} + I_{L2} + I_{L3})(1 - d_4) \quad (2)$$

Additionally, typical waveforms for the buck mode are given Fig. 3 (b). By analyzing six stages in this mode, one can derive the same equations with the ones given in (1) and (2). From (1), it can be seen that the converter operates in boost mode when 1-d₄ is lower than the duty cycle of input switches, otherwise it operates in buck mode.

B. ANALYSIS OF MODE-2

In this case, UC is charged by FC and battery thus L_{3A} and L_{3B} carry the UC charging current. By comparing this case and Case-1, the relationship between voltages in this case can be written as in (3).

$$V_o(1 - d_4) = V_{FC}d_1 = V_{bat}d_2 = V_{UC} \quad (3)$$

Moreover, the current equation in this stage is same with the one given in (2). Please note that I_{L3} is negative here.

C. ANALYSIS OF MODE-3

As declared, UC is charged by the regenerative braking energy in this mode by controlling S_5 . The studied converter operates as a traditional buck converter; therefore the well-known voltage and current equations in (4) and (5) can be written for this mode.

$$V_o d_5 = V_{UC} \quad (4)$$

$$I_o = 2I_{L3}d_5 \quad (5)$$

III. FLC BASED EMS

The details of FLC based EMS is illustrated in Fig.4. As can be seen, first of all, a FLC produces a reference power (P_{ref}) according to levels of output power (P_o) and SOC of UC ($SOUC_{UC}$). Then, the reference of FC power (P_{FC-ref}) is determined by filtering P_{ref} through a low-pass filter (LPF) whose time constant is 5s. Then, the reference of battery power is obtained by filtering the difference between P_{ref} and P_{FC-ref} through another LPF whose time constant is 2s. By this way, it is aimed to smooth FC and battery power levels. Fig.4 also shows the developed control strategy. In Mode-1 and Mode-2, d_1 and d_2 are determined by two separate proportional-integral (PI) controllers so as to regulate FC and battery power levels according to designated references by the proposed EMS. In Mode-1, another PI controller adjusts d_3 for the output voltage regulation to discharge UC accordingly. Moreover, d_4 is obtained based on the following equation which basically sets d_4 to the possible lowest value for maximizing the efficiency [15].

$$d_{4-opt} = 1 - \frac{\min(v_{FC}, v_{bat}, v_{UC})}{v_{out}} \beta \quad (6)$$

In (6), β is the adjustment coefficient which is introduced to consider the voltage drops due to inductor resistances.

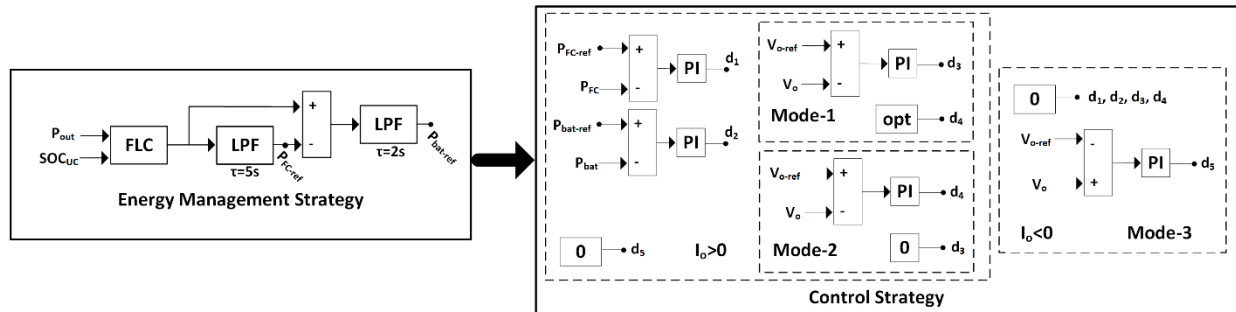


Figure 4 The FLC based EMS and the control strategy.

In Mode-2, another PI controller designates d_4 for transferring excessive energy to UC thus realizing output voltage regulation. Moreover, d_5 is controlled in Mode-3 for charging UC through regenerative braking energy. In this mode, a positive feedback of the output voltage is utilized for the voltage regulation.

The design procedure of FLC is conducted in Matlab by using Fuzzy toolbox. In Fig.5, the details of developed FLC is demonstrated. As seen, there are two input membership functions: $SOUC_{UC}$ and P_o . For $SOUC_{UC}$, three input membership functions are designed: low (L), medium (M), high (H). Besides, 6 input membership functions are designed for P_o : regenerative (R), very low (VL), low (L), medium (M), high (H), very high (VH). The output membership function, P_{ref} , has 6 output membership functions, namely, idle (I), very low (VL), low (L), medium (M), high (H), very high (VH). Fig.5 also shows the determined rule base. Finally, the decision surface is formed as in Fig. 7 based on the membership functions and rule base. According to this figure, the maximum P_{ref} is 2500W which is

equal to the maximum allowable power provided by FC and battery. Moreover, when SOC_{UC} increases, P_{ref} decreases, and vice versa, for regulating SOC_{UC} .

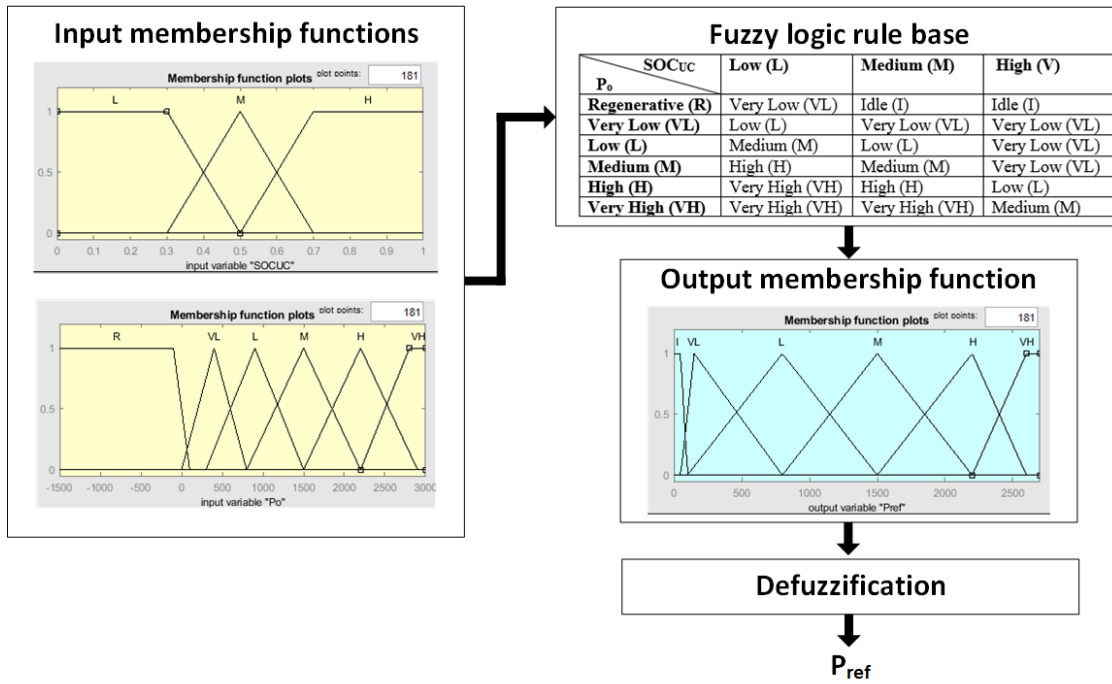


Figure 5. Details of fuzzy logic controller.

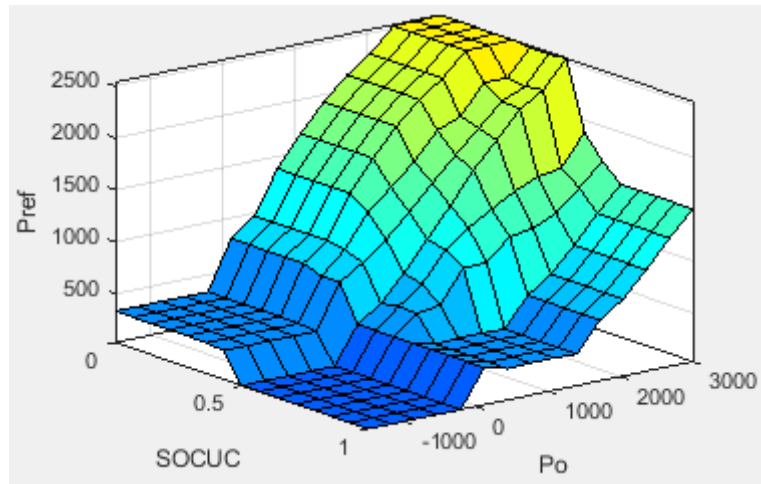


Figure 6. Decision surface of fuzzy logic controller.

IV. TEST AND RESULTS

Table 1. System parameters.

| Element | Power | Voltage range | Max. current | Other parameters |
|---------|-------|---------------|--------------|-----------------------|
| FC | 1.2kW | 20-36V | 60A | Nexa 1200, PEM FC |
| Battery | 1kW | 16-32V | 60A | 8x9, 3.7V, 3Ah Li-ion |
| UC | 2kW | 0-32V | 90A | 2x BMOD0500 P016 500F |
| Output | 3kW | 48V±4.8V | 62.5A | - |

In order to test the proposed EMS, a non-linear average model of the converter is built in Matlab/Simulink based on the parameters given in Table 1. For this task, the equations derived in Section II is modified. By assuming perfect current sharing between phases and considering the inductor internal resistances which are assumed to be equal, (7) and (8) are written for Mode-1.

$$\begin{aligned}
I_{FC} &= 2I_{L1} = \frac{1}{L_1} \int (V_o - V_{FC}d_1 - 2I_{L1}R_{L1})dt \\
I_{bat} &= 2I_{L2} = \frac{1}{L_2} \int (V_o - V_{bat}d_2 - 2I_{L2}R_{L2})dt \\
I_{UC} &= 2I_{L3} = \frac{1}{L_3} \int (V_o - V_{UC}d_3 - 2I_{L3}R_{L3})dt \\
V_o &= \frac{1}{C_o} \int ([I_{FC} + I_{bat} + I_{UC}][1 - d_4] - I_o)dt
\end{aligned} \tag{7}$$

For Mode-2, only the equation related to I_{UC} changes as given in (8) while others are same with the ones for Mode-1.

$$I_{UC} = 2I_{L3} = \frac{1}{L_3} \int (V_o - V_{FC} - 2I_{L3}R_{L3})dt \tag{8}$$

Similarly, the relationships given in (9) can be written for Mode-3.

$$\begin{aligned}
I_{FC} &= 2I_{L1} = 0 \\
I_{bat} &= 2I_{L2} = 0 \\
I_{UC} &= 2I_{L3} = \frac{1}{L_3} \int (V_o d_5 - V_{UC} - 2I_{L3}R_{L3})dt \\
V_o &= \frac{1}{C_o} \int (I_{UC} d_5 - I_o)dt
\end{aligned} \tag{9}$$

In the model, FC, battery and UC models are created as in [15]; moreover, a scaled power profile obtained according to Urban Dynamometer Driving Schedule (UDDS) is utilized. Two cases are considered in the simulation. In the first case, initial SOC_{UC} is 0.55, while it is 0.75 in the second case. By this way, it is aimed to evaluate the performance of the proposed EMS in terms of SOC_{UC} regulation. Figs. 7-9 show the simulation results.

In Fig.7, the output power and resultant source power variations are shown. As seen, the maximum output power is about 3kW while the maximum regenerative power is about 1kW according to scaled UDDS power profile. Moreover, one can observe that UC power profile exhibits sudden changes while FC and battery power profiles are smoothed as intended. When comparing the results retrieved for the considered two cases, it can be observed that FC and battery inject more power at the beginning of the simulation when the initial SOC_{UC} is set to 0.55 as an indication of charging of UC.

In Fig.8, the voltage levels of the output, FC and battery along with SOC_{UC} variations are given. First of all, it is clear that the output voltage regulation is realized in two cases. Furthermore, the voltage drops due to the internal resistances of the FC and battery can be observed. The battery final voltage is slightly lower when the initial SOC_{UC} is 0.55 since it transfers more power to charge UC in this case. When it comes to SOC_{UC} variations, it can be clearly seen that the developed EMS in coordination with the proposed MPMIC achieves SOC_{UC} regulation for the studied cases.

The variations for d_4 and its optimum values determined according to (6) are demonstrated in Fig.9. At the beginning of the simulation, the optimum d_4 takes smaller values when the initial SOC_{UC} is 0.75 because of the higher UC voltages. After a while, the optimum d_4 values in two cases coincide with each other by validating the achieved SOC_{UC} regulation.

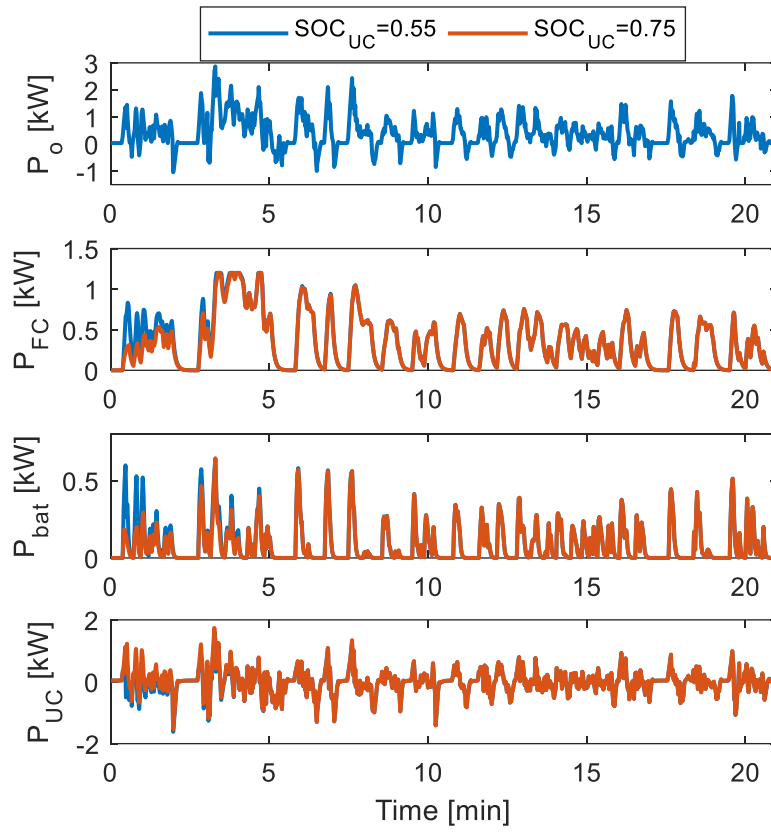


Figure 7. Simulation results: power variations.

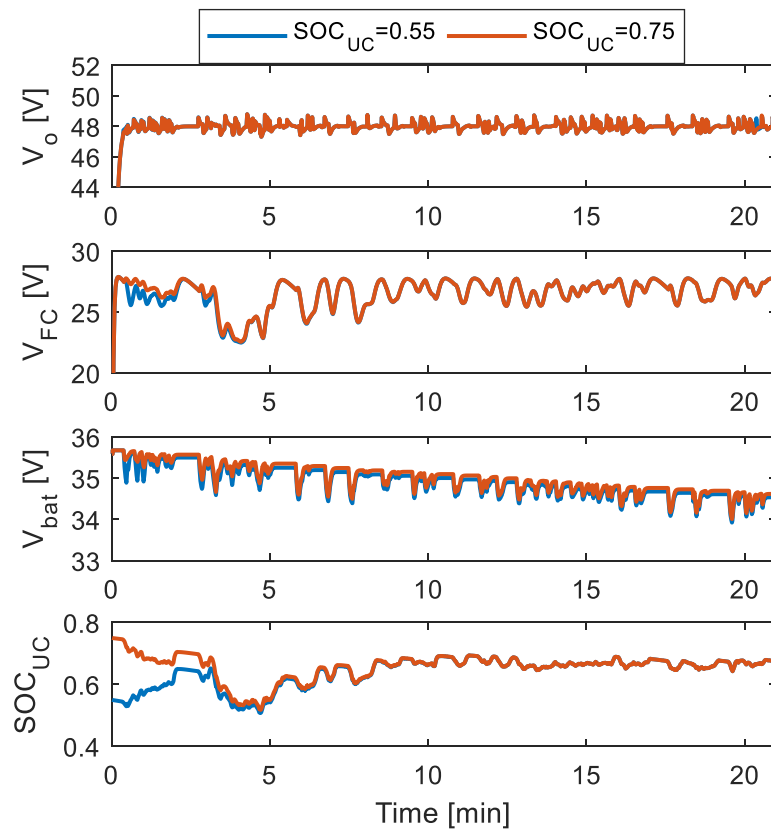


Figure 8. Simulation results: voltage and SOC_{UC} variations.

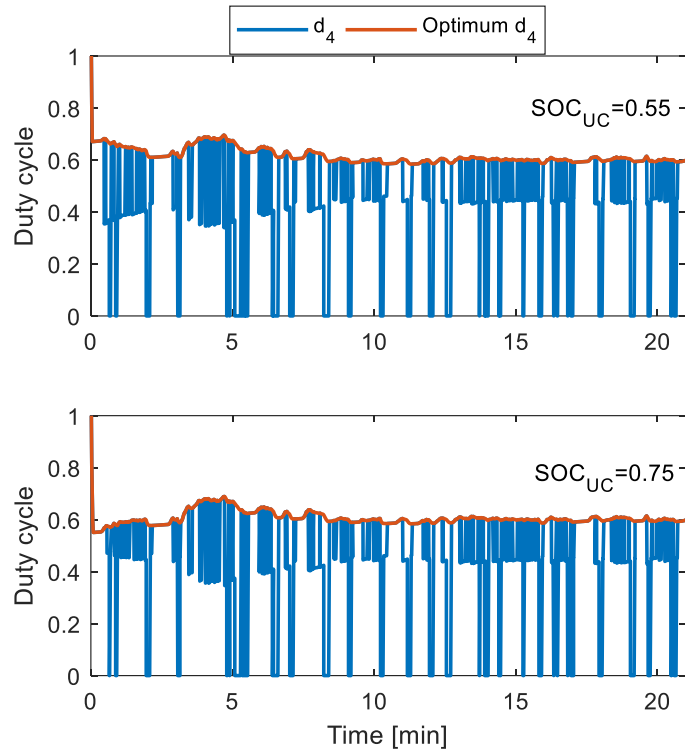


Figure 9. Simulation results: d_4 and its optimum value variations.

Finally, the frequency distribution of power profiles in the case of 0.55 initial SOC_{UC} are shown in Fig.10. From this figure, one can easily observe that FC power profile does not include high frequency components. Additionally, although the battery power profile includes slightly higher frequency components in comparison with the one of FC as dictated by the selected time constants of LPFs, its DC component is dominant. Moreover, unlike others, UC power profile involves high frequency components. Therefore, it is validated that UC fulfils the duty of keeping FC and battery safe from the transient power variations.

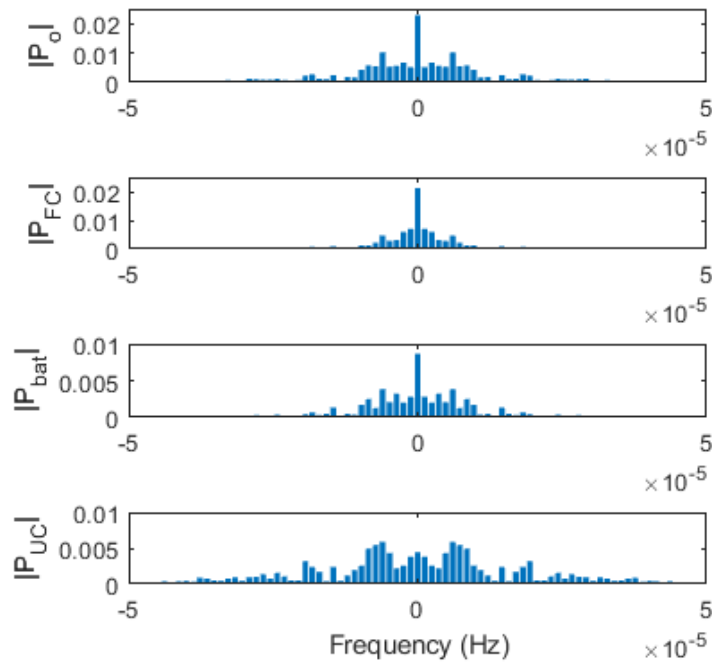


Figure 10. Simulation results: frequency distributions of power variations.

V. CONCLUSION

In this work, a FC/battery/UC HPS has been created through a MPMIC for a FCHEV application. Moreover, a FLC based EMS has been designed not only to smooth FC and battery power profiles but also to regulate SOC of UC. First of all, the analysis of the MPMIC has been presented. Then, the details of the developed EMS including the design procedure of membership functions of FLC and LPFs have been given. Finally, test results obtained from the simulation model of the system, consisting of the non-linear average model of MPMIC, models of the sources and FLC based EMS, have been discussed. It has been observed that the proposed converter successfully creates such a HPS. Moreover, it has been explored that the developed EMS achieves FC and battery power profile smoothing as well SOC regulation of UC.

V. REFERENCES

- [1] S. Kelouwani, K. Agbossou, Y. Dub'e, and L. Boulon, "Fuel cell plug-in hybrid electric vehicle anticipatory and real-time blended-mode energy management for battery life preservation," *Journal of Power Sources*, vol. 221, pp. 406–418, 2013.
- [2] M. Marchesoni and C. Vacca, "New dc–dc converter for energy storage system interfacing in fuel cell hybrid electric vehicles," *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 22, no. 1, pp. 301–308, 2007.
- [3] A. S. Samosir and A. H. M. Yatim, "Implementation of dynamic evolution control of bidirectional dc–dc converter for interfacing ultracapacitor energy storage to fuel-cell system," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, no. 10, pp. 3468–3473, 2010.
- [4] S. Lu, K. A. Corzine, and M. Ferdowsi, "A unique ultracapacitor direct integration scheme in multilevel motor drives for large vehicle propulsion," *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 56, no. 4, pp. 1506–1515, 2007.
- [5] A. Payman, S. Pierfederici, F. Meibody-Tabar, and B. Davat, "An adapted control strategy to minimize dc-bus capacitors of a parallel fuel cell/ultracapacitor hybrid system," *IEEE transactions on power electronics*, vol. 26, no. 12, pp. 3843–3852, 2009.
- [6] R.-J. Wai, C.-Y. Lin, J.-J. Liaw, and Y.-R. Chang, "Newly designed zvs multi-input converter," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 58, no. 2, pp. 555–566, 2010.
- [7] J. Li, A. Stratakos, A. Schultz, and C. R. Sullivan, "Using coupled inductors to enhance transient performance of multi-phase buck converters," in *Nineteenth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition*, 2004. APEC'04., vol. 2. IEEE, 2004, pp. 1289–1293.
- [8] J. Zhang, J.-S. Lai, R.-Y. Kim, and W. Yu, "High-power density design of a soft-switching high-power bidirectional dc–dc converter," *IEEE Transactions on power electronics*, vol. 22, no. 4, pp. 1145–1153, 2007.
- [9] J. G. Gorji, K. Abbaszadeh, and F. Bagheroskouei, "A new two-input and multi-output interleaved dc dc boost converter for satellites power system," in *2019 10th International Power Electronics, Drive Systems and Technologies Conference (PEDSTC). IEEE*, 2019, pp. 236–241.
- [10] O. Hegazy, J. Van Mierlo, and P. Lataire, "Modeling and control of interleaved multiple-input power converter for fuel cell hybrid electric vehicles," in *International Aegean Conference on*

Electrical Machines and Power Electronics and Electromotion, Joint Conference. IEEE, 2011, pp. 408–414.

[11] Z. Chen, R. Xiong, and J. Cao, “Particle swarm optimization-based optimal power management of plug-in hybrid electric vehicles considering uncertain driving conditions,” *Energy*, vol. 96, pp. 197–208, 2016.

[12] X. Zhang, C. C. Mi, A. Masrur, and D. Daniszewski, “Wavelettransform-based power management of hybrid vehicles with multiple on-board energy sources including fuel cell, battery and ultracapacitor,” *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1533–1543, 2008.

[13] W.-S. Lin and C.-H. Zheng, “Energy management of a fuel cell/ultracapacitor hybrid power system using an adaptive optimalcontrol method,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3280–3289, 2011.

[14] A. Melero-P´erez, W. Gao, and J. J. Fern´andez-Lozano, “Fuzzy logic energy management strategy for fuel cell/ultracapacitor/battery hybrid vehicle with multiple-input dc/dc converter,” in *2009 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference. IEEE*, 2009, pp. 199–206.




[15] F. Akar, “A computationally efficient energy management strategy for a plug-in fuel-cell hybrid electric vehicle composed of a multi-input converter,” *Mugla Journal of Science and Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 52–60.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Belediyelerde İş Sağlığı ve Güvenliği Eğitimleri ile İşgörenler Tarafından Algılanma Düzeyi

 Hasan ERDOĞAN ^a,  Mehmet GÜMÜŞ ^b,  Hacer YUMURTACI AYDOĞMUŞ ^{b,*}

^a İş Sağlığı ve Güvenliği Ana Bilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, ALKÜ, Antalya, TÜRKİYE

^b Endüstri Mühendisliği Bölümü, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, ALKÜ, Antalya, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: hacer.aydogmus@alanya.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.918588

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, belediyelerde gerçekleştirilen iş sağlığı ve güvenliğine yönelik eğitimlerin belirlenmesi ve işgörenler tarafından iş sağlığı ve güvenliğine yönelik algı düzeyinin belirlenmesidir. İşgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerini algılama düzeylerinin belirlenmesi, eğitimlerin geliştirilmesi ve etki düzeyinin artırılması açısından önem arz etmektedir. 341 çalışan ile gerçekleştirilen anket uygulamasında elde edilen bulgular incelendiğinde katılımcıların büyük çoğunluğunun iş sağlığı ve güvenliği eğitimi aldığı belirlenmiştir. Buna karşın, katılımcıların yarısından fazlası kendisini iş sağlığı ve güvenliği konusunda yeterli donanıma sahip olarak görmemektedir. Çalışmada yer alan önermelerin algılanma düzeylerindeki farklılıkların belirlenebilmesi için t-testi ve ANOVA testi ile analizler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İş sağlığı ve güvenliği, Belediye, Eğitim algısı

Occupational Health and Safety Trainings in Municipalities and Perception Level of Employees

ABSTRACT

The aim of this study is to determine the trainings on occupational health and safety in municipalities and the level of training perception by employees. Determining the perception level of the employees about occupational health and safety training is important in terms of improving the training and increasing the level of impact. The findings, of the survey conducted with 341 employees, obtained within the scope of the research shows that the majority of the participants received occupational health and safety training. However, more than half of the participants do not consider themselves to be adequately equipped for occupational health and safety. In order to determine the differences in the perception levels of the propositions in the study, analyzes were carried out with the t-test and the ANOVA test.

Keywords: Occupational health and Safety, Municipality, Training perception

I. GİRİŞ

Sanayi Devrimi ile birlikte fabrikaların kurulmaya başlaması ve makineleşmenin iş hayatında olumlu etkiler yarattığı gerçektir. Buna karşın, bahsi geçen sürecin işgörenler üzerinde riskler oluşturduğu ve işgörenlerin fiziksel veya psikolojik bütünlüklerini olumsuz yönde etkileyebildiği bilinmektedir. Bu durum zaman içerisinde yeni bir kavram olarak iş sağlığı ve güvenliği terimini meydana getirmiştir. Çalışanları tehditlere karşı korumak işverenin bir görevidir. Genellikle işçilerin sistematik eğitimi, açık talimatlar yayınlamak, uygun kişisel ve toplu koruma ekipmanını hazır hale getirmek, hareketli makine parçaları üzerinde etkili korumalar kullanmak gibi uygulamalarla güvenli işyerleri düzenlemeye ve kaza olasılığını önlemeye indirgenmektedir [1].

Uluslararası çalışma örgütü (ILO), ulusal açıdan iyi bir iş sağlığı ve güvenliği sisteminin, iş hastalıklarının önlenmesine yönelik ülke çapında belirlenmiş politikaların ve ortaya koyulan programın etkili bir şekilde uygulanmasında kritik öneme sahip olduğunu vurgulamıştır. Bu sistem; yasa, yönetmelik veya tüzüklerin yanı sıra iş sağlığı ve güvenliği bilgi ve eğitimlerini de içermelidir. Teknik olarak yapılan geliştirmeler, yapılan mühendislik çalışmaları, tasarlanacak ve kullanılacak ürünler için ergonomik, tıbbi ve psikososyal çalışmalar, çalışanların öz nitelikleri ve sosyal bağlam arasındaki ilişkiye odaklanmalıdır. Bu sayede iş yerinde meydana gelebilecek birçok tehlike ve risk mümkün olduğunca ortadan kaldırılmış ve yaralanmaların sayısı, şiddeti azaltılmış olacaktır [2]. İş sağlığı uygulamaları, işyeri maruziyetini önlemek için en iyi çözüm olarak tehlikelerin tamamen ortadan kaldırılmasına öncelik vermektedir [3]. Tehlikeler ortadan kaldırılamadığı zaman, en çok arzu edilen bir sonraki yaklaşım, işçilerin maruziyetini mümkün olan en yüksek derecede önlemek için onları kontrol etmektir. Eğitim de iş sağlığını iyileştirmeye yönelik en önemli araçlardan biridir [2]. İşçi eğitimi, tehlikeli maruziyetleri önlemek için bir kontrol değildir, ancak işçilerin iş süreçleri hakkındaki bilgilerini sağlıklı ve güvenli işyerleri kurma konusunda karar verme sürecine sokmak için önemli bir mekanizmadır. Eğitim, işçilerin işyerinde tehlikelerin ve oluşturduğu sağlık ve güvenlik risklerinin daha iyi anlaşılması için önemli bir araçtır. Pek çok kişi, çalışanların tehlikeleri belirleyebilmeleri, tutumları değiştirebilmeleri ve bu tehlikelere maruz kalmamak için güvenli çalışma davranışları benimseyebilmeleri, bilgi ve becerilerinin iletmesi için eğitimin gerektiğine inanmaktadır [3]. İş sağlığı ve güvenliği becerilerini öğrenmenin iş kazalarını önlemenin yararlı bir yolu olduğu konusunda fikir birliği vardır [4].

Eğitim, belirli yetkinliklerin öğrenilmesini kolaylaştırmak için planlanan çabaları ifade etmektedir. Bu etkinlikler tipik olarak belirli bir ortamda başarı için gerekli olan özel bilgi, beceri ve davranışlardan oluşmaktadır. Uygulamada, eğitim çeşitli öğretim veya uygulama yöntemlerini kullanmaktadır. İSG eğitimi genellikle tehlike tanıma ve kontrol, güvenli çalışma uygulamaları, kişisel koruyucu ekipmanların doğru kullanımı ve acil durum prosedürleri ve önleyici faaliyetler hakkında talimatları kapsamaktadır. Eğitim ayrıca işçilere potansiyel tehlikeler hakkında ek bilgilerin nasıl bulunacağı konusunda da yol gösterebilmektedir. İşçileri ve yöneticileri, tehlike kontrol programlarının uygulanmasında veya çalışma sahası korumasını geliştiren organizasyonel değişiklikleri gerçekleştirmede daha aktif hale gelmeleri için güçlendirebilmektedir. Eğitim müdahaleleri bazen etkinliği artırmak için hedef belirleme gibi talimat veya uygulamanın yanı sıra ek bileşenler içermektedir [5].

İSG eğitiminin işçiler üzerinde, iş sağlığı ve güvenliği tutumlarını iyileştirmek ve sağlıklarını koruma üzerinde etkisi olduğu kabul edildiğinde, işçilerin güvenli bir şekilde hareket etme niyetini potansiyel olarak etkileyecektir. Eğitim programlarının işçilerin davranışları üzerindeki gerçek etkisi hakkındaki soru genellikle cevapsız kalmaktadır. Bu yüzden kanıtlara dayalı olarak eğitim etkinliğinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Ancak bu kanıtlar sayesinde müdahalede bulunmak ve iyileştirmeler yapmak mümkün olabilmektedir [2].

Genç işçiler olgun veya yaşlı işçilere göre iş yerinde daha sık yaralanmaktadır. Bu durumun genel olarak deneyimsizlikle ilgili olduğu ifade edilmektedir. Genç işçiler arasında yaralanmaları önlemek için eğitim ve bilinçlendirme stratejileri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gençlere yönelik

güvenlik eğitimi müfredatı, yaralanmanın ana nedeninin tutum veya davranış olduğu varsayımı üzerine geliştirilme eğilimindedir [4]. Mostafa ve Momen [6] yaptıkları çalışmada iş sağlığı ve güvenliği eğitim programından sonra teknik lise öğrencilerinin iş hukuku bilgisinde istatistiksel olarak iyileşme olduğunu, kimyasal sızıntı veya makine gürültüsü tehlikeliliğinin bilgisinde de anlamlı istatistiksel iyileşmeler olduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak da teknik lise öğrencilerinin kendilerini ve çalışma ortamlarını korumak için, gençlerin yaşayabileceği kazaların önüne geçebilmek için ileri düzeyde eğitimler gerektiğini savunmuşlardır.

Yetişkin işçilere yönelik olarak da hem güvenlik öğrenimi hem de güvenlik eğitimi yaygın olarak araştırılmış ve bunların işçilerin davranışları, bilgileri, tutumları ve inançları üzerindeki koruyucu etkileri doğrulanmıştır. Ayrıca, eğitimin kalitesinin etkinlikte rol oynadığına ve en azından tehlikeli olayların veya maruz kalmanın şiddeti yüksek olduğunda, daha yüksek katımlı eğitimin daha etkili olduğuna dair kanıtlar bulunmaktadır. Düşük katımlı eğitim yalnızca video ve okuma materyalleri gibi pasif, tek yönlü öğretim yöntemlerine dayanırken, yüksek katımlı eğitim aktif katılım, diyalog, düşünme ve yinelemeyi içermektedir. Gençlere yönelik İSG eğitim ve öğretiminin anlaşılmasındaki boşluklar, güvenlik eğitiminin kapsamı ve kalitesinin yanı sıra hem okullarda İSG eğitimini hem de iş yerinde güvenlik eğitimi içeren daha entegre bir yaklaşımın etkinliği de dahil olmak üzere, konuyla ilgili daha fazla çalışmayı zorunlu kılmaktadır [7].

Ergonomi, eğitim, iletişim ve insan kaynakları gibi unsurlardaki eksikliklerin, sektörlerdeki kötü ergonomik koşullara ve bunun sonucu olarak işçi verimliliğinin kaybına, sağlık ve güvenliğin azalmasına katkıda bulunan faktörlerden bazıları olduğuna inanılmaktadır [8]. Bu açıdan, farklı sektörlerde İSG eğitimi önemi üzerinde durulduğu görülmektedir. Çalışmalarda güvenlik eğitimi ve şantiyelerde iş eğitimi, özellikle ilk yardım becerilerinin öğretilmesi ve kaza önleme konuları tartışılmaktadır. İnşaat işçilerinin mesleki eğitimi iş becerisinin korunmasında önemli bir faktör olarak görülmektedir [9]. Bir diğer sektör örneği olarak tarım, yüksek sıklıkta yaralanmalara sahip tehlikeli bir endüstridir. Tarım çoğunlukla küçük işletmelerden oluşan bir endüstri olduğu için, yaralanmaları önlemek zor olabilmektedir. Holte ve Follo [10] gerçekleştirdikleri çalışmalarında Norveç'te çiftçiler uygulanan iş sağlığı ve güvenliği kursunu değerlendirmeyi amaçlamıştır. Nitel mülakatlar kullanılarak olası bir keşif vaka çalışması değerlendirmesidir. Sonuçlar, açılan kursun amacının iş sağlığı ve güvenliği bilincinin oluşturulmasını sağlamak olmasına rağmen iş güvenliği sistemlerinin kullanımında ve anlaşılmasında bir artış olmadığını ortaya koymuşlardır.

Ülkemizde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde Kılıç ve Demir [11] çalışmalarında iş sağlığı ve güvenliği faaliyetleri kapsamında bulunan, işverenin eğitim verme yükümlülüğünün farklı ülkelerde ve Türkiye'de düzenlenme biçimini incelemiştir. Etkin bir eğitimde göz önünde bulundurulması gereken noktalar için öneriler sunmuşlardır. Ceylan [12] iş kazalarını önlemenin yolu olarak eğitimi göstererek, Türkiye'de en yaygın biçimsel İSG eğitiminin Meslek Yüksekokullarında verildiğini ifade etmiştir. Çalışmasında ülkemizde Meslek Yüksekokullarında verilen İSG eğitimlerini değerlendirmiş ve sorunlarını ortaya koymuştur. Savcı vd. [13], sağlık kurumlarında staj yapacak öğrencilerin İSG eğitimi almaları halinde iş kazasına maruz kalma oranının daha düşük seviyelerde gerçekleştiği ortaya konulmuştur. 2019 yılında gerçekleştirilen bir başka çalışmada [14] önce kaynak taraması gerçekleştirilmiş, ardından üniversite personeline anket uygulanmıştır. Çalışanların demografik özellikleri açısından elde edilen İSG farkındalıkları gösterilmiştir.

Literatür araştırmaları da göstermektedir ki, iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarının işletmelerde gerçekleştirilmesi işgörenlerin sağlığının korunması ve güvenliğinin sağlanması açısından önem arz etmektedir. Buna karşın, işletmelerin sadece gerekli uygulamaları gerçekleştirmeleri işgörenlerin sağlık ve güvenliklerinin korunması için yeterli olamaya bilmektedir. Bu nedenle işletmelerin işgörelere vereceği iş sağlığı ve güvenliğine yönelik eğitimler ve bu eğitimlerin işgörenler tarafından doğru algılanması iş sağlığı ve güvenliğinin sağlanması açısından önem arz etmektedir. Bu bağlamda, araştırmanın amacı, belediyelerde gerçekleştirilen iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin planlanması ve işgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği algı düzeyinin belirlenmesidir. İşgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerini algılama düzeylerinin belirlenmesi, eğitimlerin geliştirilmesi ve etki düzeyinin artırılması açısından önem arz etmektedir.

Çalışanların, yönetimin, sendikaların ve güvenlik uzmanlarının eylemleri ve uygulamaları, güvenlik çalışmaları için birçok çevre koşulu oluşturmaktadır ve değiştirmektedir [2].

II. İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ

A. İŞ SAĞLIĞI VE İŞ GÜVENLİĞİ KAVRAMI

Sanayi devriminin ardından iş ortamında gerçekleşen iş kazalarıyla meslek hastalıklarının sayılarında artış meydana gelmiş ve bu durum iş sağlığı ve güvenliği kavramını ortaya çıkarmıştır. Bu kavram en basit tanımı ile işgörenlerin sağlığını koruma altına almak ve işgören sağlığı için tehdit oluşturan unsurların oradan kaldırılmasıdır [15]. Bir diğer tanıma göre iş sağlığı ve güvenliği, işgörenleri çalıştıkları ortamda yaşanabilecek olumsuz etkilerden koruyan, güvenli iş ortamlarında çalışmayı sağlayan ve işgörenleri meslek hastalıklarından korumayı amaçlayan faaliyetler bütünüdür [16]. İş sağlığı ve güvenliği kavramı 1950 yılında Uluslararası Çalışma Örgütü ve Dünya Çalışma Örgütü'nün yayınlamış olduğu rapora göre ise; bütün meslek gruplarında çalışan işgörenlerin fiziksel, psikolojik ve sosyal hallerini en iyi seviyeye yükseltmek, ulaşılan seviyeyi korumak, işgörenlerin iş nedeniyle sağlık durumlarının bozulmasını engellemek, işgörenleri çalışmaları esnasında sağlığı olumsuz etkileyebilecek durumlardan korumak, işgörenleri fiziksel ve psikolojik durumlarına en uygun mesleki ortamlara konumlandırmak ve söz konusu durumu korumak, özetle işin işgörene ve her işgörenin yaptığı işe uyumunu sağlamaktır [17].

B. İŞ SAĞLIĞI VE İŞ GÜVENLİĞİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

İnsanların çalışma faaliyetleri ilk insanlara kadar dayandırılmakta olup, çalışma faaliyetleri esnasında işgörenlerin korunmasının tarihi de ilk insanlara kadar dayandırılabilir [18]. Literatür incelendiğinde iş sağlığı ve güvenliği ile ilgili ilk uygulamaların Hammurabi Kanunlarına dayandığı görülmektedir [19]. İş ile işgörenlerin yaşadığı sağlık sorunları arasında ilişki ise ilk kez M.Ö. 1600'lü yıllarda antik Mısır'da yaşamış olan doktor İmhotep tarafından ele alınmıştır. Antik Yunan'da ise Hipokrat tarafından hazırlanan ve meslek hastalıklarını konu eden çalışma, iş sağlığı ve güvenliğine yönelik öncü çalışmalar arasında yer almaktadır [20]. Gerçekleştirilen bu çalışmaların ardından farklı coğrafya ve farklı kişiler tarafından iş sağlığı ve güvenliği ile ilgili konuların ele alındığı görülmektedir.

İş sağlığı ve güvenliğine ilişkin literatür ve gerçekleştirilen ilgili uygulamalar incelendiğinde dünya genelinde iş kazaları ve meslek kazalarını önleyici tedbirlerin alınması ile iş sağlığı ve güvenliği kavramının önem kazanmasının 20. yüzyılın ortalarına dayandığı görülmektedir [21]. Bununla birlikte, iş sağlığı ve güvenliğine ilişkin uygulamaların hayata geçirilmeye başlaması sanayi devrimine dayandırılmaktadır. Bu dönemde fabrika sayısının artması ve makineleşme nedeniyle işgörenler eskiye nazaran daha fazla risk altında olmaya başlamışlardır [19]. Yaşanan riskler yaralanmaları, ölümleri ve meslek hastalıklarını beraberinde getirmiştir. Bu bağlamda, sanayi devriminin ardından başta İngiltere ve Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere ülkelerin işgörenlerin sağlığını koruyucu kanunlar çıkardığı görülmektedir [22]. Bu kanunlar ileri süreçte uluslararası nitelik kazanacak Uluslararası Çalışma Örgütü ve Dünya Sağlık Örgütü gibi uluslararası örgütlenmelerin oluşmasına zemin hazırlamıştır. Bu örgütlerin varlığı iş sağlığı ve güvenliği konusunun gündemde kalmasını sağlamıştır [19,20].

C. İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİNİN AMACI

İşgörenlerin, faaliyetleri esnasında oluşan risk ve tehlikelerden korunması iş sağlığı ve güvenliğinin temel amacını oluşturmaktadır. İşgörenleri yapmış oldukları faaliyetlerin olumsuz etkilerinden korumak, huzurlu ve güvenli bir iş ortamında faaliyet göstermelerini sağlamak, işgörenleri iş kazaları ve meslek hastalıklarından koruyarak fiziksel ve psikolojik bütünlüklerini sağlamak iş sağlığı ve güvenliğinin öncelikli hedeflerindedir [23]. Peker'e [24] göre iş sağlığı ve güvenliğinin üç temel amacı vardır. Bunlardan ilki işgörenlerin korunması olup, iş sağlığı ve güvenliği kapsamında işgörenlerin yaptıkları faaliyetlerin olumsuz etkilerinden ve iş kazaları ile meslek hastalıklarından

korunması amaçlanmaktadır. İş sağlığı ve güvenliğinin ikinci amacı üretim güvenliğinin sağlanmasıdır. Burada, iş sağlığı ve güvenliği aracılığı ile işgörenlerin korunarak faaliyetlerin durmadan devamlılığın sağlanması esastır. İş sağlığı ve güvenliğinin üçüncü amacı ise işletme güvenliğinin sağlanması olup, işletmenin gerçekleşebilecek iş kazaları nedeniyle fiziksel zarar görmesini engellemektir.

III. BELEDİYELERDE İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ **EĞİTİMLERİ VE İŞGÖRENLER TARAFINDAN** **ALGILANMA DÜZEYİ**

A. ARAŞTIRMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Bu çalışmada, belediyelerde gerçekleştirilen iş sağlığı ve güvenliğine yönelik eğitimlerin belirlenmesiyle işgörenlerin iş sağlığı ve güvenliğine dair algı düzeyinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İşgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerini algılama düzeylerinin belirlenmesi, eğitimlerin geliştirilmesi ve etki düzeyinin artırılması açısından önem arz etmektedir.

B. ARAŞTIRMANIN EVREN VE ÖRNEKLEMİ

Araştırma kapsamında araştırmanın evrenini Alanya Belediyesi çalışanları oluşturmaktadır. Alanya Belediyesi ile gerçekleştirilen görüşme neticesinde 2411 işgörenin Belediye bünyesinde çalıştırıldığı belirlenmiştir. Belirlenen 2411 sayısı araştırmanın evren büyüklüğünü oluşturmaktadır. Araştırmanın örneklemini belirlemek için gerçekleştirilen çalışma kapsamında Sekeran [25] geliştirmiş olduğu belirli evrenler için kabul edilebilir örnek büyüklükleri tablosundan faydalanılmıştır. Tablo'ya göre 2400 evren büyüklüğü için 331 ve 2600 evren büyüklüğü için 335 sayıları örneklem büyüklüğü olarak belirlenmiştir. Bu nedenle araştırmanın örneklem büyüklüğü en az 335 olarak kabul edilmiştir.

C. ARAŞTIRMANIN KAPSAMI

Araştırma kapsamında nicel araştırma yöntemi kullanılmış olup, ölçümler anket yolu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçeğin oluşturulmasında Yıldırım'ın [26] çalışmasından faydalanılmıştır. Ölçek 18 önermeden oluşmaktadır. İlk 3 önerme işgörenlerin demografik özelliklerine, akabindeki 3 önerme işgörenlerin iş özelliklerine ilişkindir. Ölçekte takip eden 3 önerme ise işgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği eğitimleri ile ilgilidir. Bahsi geçen ilk 9 önerme çoktan seçmeli şekilde düzenlenmiştir. Ölçekte yer alan son 9 önerme ise işgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği algılarını belirlemeye yöneliktir. Bu bölüm 5'li likert tipi ölçek şeklinde hazırlanmıştır. 5'li likert tipi ölçekte 1= kesinlikle katılmıyorum, 2= katılmıyorum, 3= ne katılıyorum ne katılmıyorum, 4= katılıyorum ve 5= kesinlikle katılıyorum şeklindedir. 5'li likert tipi ölçeğin değerlendirilmesinde ise 1,00-1,80 = kesinlikle katılmıyorum, 1,81-2,60 = katılmıyorum, 2,61-3,40= ne katılıyorum ne katılmıyorum, 3,41-4,20= katılmıyorum ve 4,21-5,00 = kesinlikle katılıyorum şeklinde değerlendirme yapılmıştır. Hazırlanan ölçek Alanya Belediyesi İnsan Kaynakları ve Eğitim Müdürlüğü tarafından Aralık 2019 tarihinde uygulanmıştır. Uygulama kapsamında 341 anket toplanmıştır. 341 anket örneklem büyüklüğü olan 335 sayısından büyük olması nedeniyle yeterli kabul edilmektedir.

D. BULGULAR

Araştırma analizleri gerçekleştirilirken ilk olarak ölçeğin güvenilirliğinin belirlenmesi amacı ile Cronbach's Alpha analizi gerçekleştirilmiştir. Ölçekte yer alan son 9 önerme üzerinde gerçekleştirilen analiz sonucunda Cronbach's Alpha değerinin 0,744 olduğu saptanmıştır. Elde edilen değer incelendiğinde ölçeğin oldukça güvenilir olduğu görülmektedir [27]. Gerçekleştirilen güvenilirlik analizinin ardından, ölçeğin güvenilir olmasından dolayı diğer analizlere geçilmiştir.

Tablo 1'de katılımcıların demografik değişkenleri ve iş özellikleri yer almaktadır. Bu bulgular incelendiğinde katılımcıların %39,6'sının kadın ve %60,4'ünün erkek olduğu görülmektedir.

Katılımcıların yaş grupları %15,2'si 18-25 yaş, %31,1'i 26-33 yaş, %23,8'i 34-41 yaş, %20,8'si 42-49 yaş ve %9,1'i 50 yaş ve üzeri şeklindedir. Katılımcıların eğitim durumları incelendiğinde ise katılımcıların %19,1'inin ilköğretim, %25,2'sinin lise, %22'sinin önlisans ve %33,7'sinin lisans ve lisansüstü eğitim aldığı belirlenmiştir. Katılımcıların iş özelliklerine yönelik bulgular incelendiğinde katılımcıların %23,5'inin memur, %56'sının taşeron, %6,7'sinin sözleşmeli ve %13,8'sinin işçi statüsünde olduğu saptanmıştır. Katılımcıların belediyede çalışma süreleri incelendiğinde %17'sinin 0-2 yıl, %17,9'unun 3-5 yıl, %22,9'unun 6-8 yıl, %15,5'inin 9-11 yıl ve %26,7'sinin 12 yıl ve üzeri süredir Alanya Belediyesinde çalıştığı belirlenmiştir. Son olarak katılımcıların kamuda çalışma süreleri incelendiğinde ise katılımcıların %11,4'ünün 0-2 yıl, %18,5'inin 3,5 yıl, %18,5'inin 6,8 yıl, %17'sinin 9-11 yıl ve %34,6'sının 12 yıl ve üzeri süredir kamuda çalıştığı saptanmıştır.

Tablo 1. Demografik bulgular.

| Özellik | n | % | Özellik | n | % |
|--------------------------------|-----|------|----------------------------|------------|------------|
| Cinsiyet | | | Eğitim | | |
| Kadın | 135 | 39,6 | İlköğretim | 65 | 19,1 |
| Erkek | 206 | 60,4 | Lise | 86 | 25,2 |
| | | | Önlisans | 75 | 22 |
| | | | Lisans ve Lisansüstü | 115 | 33,7 |
| Yaş | | | İş Türü | | |
| 18-25 yaş | 52 | 15,2 | Memur | 80 | 23,5 |
| 26-33 yaş | 106 | 31,1 | Taşeron | 191 | 56 |
| 34-41 yaş | 81 | 23,8 | Sözleşmeli | 23 | 6,7 |
| 42-49 yaş | 71 | 20,8 | İşçi | 47 | 13,8 |
| 50 yaş ve üzeri | 31 | 9,1 | | | |
| Belediye Çalışma Süresi | | | Kamu Çalışma Süresi | | |
| 0-2 yıl | 58 | 17 | 0-2 yıl | 39 | 11,4 |
| 3-5 yıl | 61 | 17,9 | 3-5 yıl | 63 | 18,5 |
| 6-8 yıl | 78 | 22,9 | 6-8 yıl | 63 | 18,5 |
| 9-11 yıl | 53 | 15,5 | 9-11 yıl | 58 | 17 |
| 12 yıl ve üzeri | 91 | 26,7 | 12 yıl ve üzeri | 118 | 34,6 |
| | | | Toplam | 341 | 100 |

Tablo 2'de katılımcıların daha önce iş sağlığı ve güvenliği eğitimi alıp almama durumlarına ilişkin bulgular yer almaktadır. Bulgular incelendiğinde katılımcıların %82,7'sinin daha önce iş sağlığı ve güvenliği eğitimi aldığı, %17,3'ünün ise daha önce iş sağlığı ve güvenliği eğitimi almadığı belirlenmiştir.

Tablo 2. İSG eğitimi.

| | İş sağlığı ve güvenliği eğitimi aldınız mı? | | |
|----------|---|-------|------------|
| | Evet | Hayır | Toplam |
| n | 282 | 59 | 341 |
| % | 82,7 | 17,3 | 100 |

Tablo 3. İSG hakkında yeterli bilgi ve donanım.

| | İş sağlığı ve güvenliği konusunda yeterli bilgi ve donanıma sahip olduğunuzu düşünüyor musunuz? | | | |
|----------|---|--------|-------|------------|
| | Evet | Kısmen | Hayır | Toplam |
| n | 156 | 148 | 37 | 341 |
| % | 45,7 | 43,4 | 10,9 | 100 |

Tablo 3'te katılımcıların iş sağlığı ve güvenliği konusunda yeterli bilgi ve donanıma sahip olmama durumlarına ilişkin bulgular yer almaktadır. Bulgular incelendiğinde katılımcıların %45,7'sinin iş

sağlığı ve güvenliği konusunda yeterli bilgi ve donanıma sahip olduklarını düşündükleri, %43,3'sünün iş sağlığı ve güvenliği konusunda kısmen yeterli bilgi ve donanıma sahip olduklarını düşündükleri ve %10,9'unun ise iş sağlığı ve güvenliği konusunda yeterli bilgi ve donanıma sahip olduğunu düşünmediği belirlenmiştir.

Tablo 4. İSG eğitim memnuniyeti.

| Genel olarak iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinden memnuniyet dereceniz | | | | |
|--|----------|--------|----------------|------------|
| | Memnunum | Kısmen | Memnun Değilim | Toplam |
| n | 188 | 100 | 53 | 341 |
| % | 55,1 | 29,3 | 15,6 | 100 |

Tablo 4'te katılımcıların almış oldukları iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerine yönelik memnuniyet derecelerine ilişkin bulgular yer almaktadır. Bulgular incelendiğinde katılımcıların %55,1'inin daha önce almış oldukları iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinden memnun oldukları, %29,3'ünün daha önce almış oldukları iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinden kısmen memnun oldukları ve %15,6'sının ise daha önce almış oldukları iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinden memnun olmadıkları saptanmıştır.

Tablo 5. Frekans dağılımları.

| Önerme Sayısı | | n | Kesinlikle Katılmıyorum | Katılmıyorum | Ne Katılıyorum Ne Katılmıyorum | Katılıyorum | Kesinlikle Katılıyorum | Ort. |
|---------------|---|----------------|-------------------------|--------------|--------------------------------|-------------|------------------------|------|
| | | | % | % | % | % | % | |
| 1 | Bulduğum pozisyon için iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin gerekli olduğuna inanıyorum. | n 20 % 6,2 | 33 10,2 | 41 12,6 | 115 35,4 | 116 35,7 | 3,84 | |
| 2 | Belediyede çalışan bütün personel için iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin gerekli olduğuna inanmıyorum. | n 72 % 21,2 | 87 25,6 | 31 9,1 | 72 21,2 | 78 22,9 | 2,99 | |
| 3 | İş kazaları ve meslek hastalıklarının çoğunluğunun iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin eksikliğinden kaynaklandığını düşünüyorum. | n 21 % 6,2 | 28 8,2 | 51 15,0 | 145 42,6 | 95 27,9 | 3,78 | |
| 4 | Kişisel koruyucu malzemelerin iş sağlığı ve güvenliği eğitimi olmadan etkin olarak kullanılmayacağını düşünüyorum. | n 18 % 5,5 | 35 10,7 | 52 15,9 | 117 35,8 | 105 32,1 | 3,78 | |
| 5 | İş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin iş yerindeki riskleri azaltabileceğine inanıyorum. | n 13 % 3,8 | 11 3,2 | 40 11,7 | 142 41,6 | 129 37,8 | 4,08 | |
| 6 | Belediye verimliliği üzerinde iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin faydalı olacağını düşünmüyorum. | n 69 % 21,1 | 86 26,3 | 40 12,2 | 65 19,9 | 67 20,5 | 2,92 | |
| 7 | İşgörenlerin; teçhizat, makine ve malzemenin doğru ve güvenli kullanılma yöntemlerini öğrenmesi ve uygulaması için işçi sağlığı ve iş güvenliği eğitiminin çokta önemli olmadığını düşünüyorum. | n 74 % 22,0 | 103 30,6 | 44 13,1 | 91 27,0 | 25 7,4 | 2,67 | |
| 8 | İşçi sağlığı ve iş güvenliği eğitimlerinin sadece ihtiyaç olduğunda değil, süreklilik arz edecek şekilde yapılması halinde fayda sağlayacağına inanıyorum. | n 10 % 3,0 | 14 4,2 | 43 12,8 | 162 48,2 | 107 31,8 | 4,02 | |
| 9 | İşçi sağlığı ve iş güvenliği eğitimi, işgörelere verilse de verilmese de aynı sayılarda iş kazası ve meslek hastalığının meydana geleceğine inanıyorum. | n 85 % 25,1 | 107 31,6 | 37 10,9 | 44 13,0 | 16 19,5 | 2,70 | |

Tablo 5'te ölçekte yer alan son 9 önermeye ilişkin frekans dağılımları yer almaktadır. Bulgular incelendiğinde katılımcıların birinci, üçüncü, dördüncü, beşinci ve sekizinci önermelere katıldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte diğer önermelere ilişkin bulgular incelendiğinde katılımcıların ikinci, altıncı, yedinci ve sekizinci önermelerle ilgili ne katılıyorum ne katılmıyorum şeklinde görüş bildirdiği saptanmıştır.

Tablo 6. Cinsiyete göre t-testi.

| t-Testi | | 6. Önerme | 7. Önerme |
|----------|-----|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Cinsiyet | n | $\bar{x} \pm ss$ | $\bar{x} \pm ss$ |
| Kadın | 135 | 2,69±1,33 | 2,43±1,20 |
| Erkek | 206 | 3,08±1,52 | 2,83±1,32 |
| t-Testi | | p=,016* (t=-2,423) | p=,005** (t=-2,835) |

* Değişkenlerin arasındaki anlamlılık düzeyi farklılığı %95'tir.

** Değişkenlerin arasındaki anlamlılık düzeyi farklılığı %99'dur.

Tablo 6'da katılımcı gruplarına göre önermelerin algılanmasında farklılığın bulunup bulunmadığının belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen t-testine yönelik bulgular yer almaktadır. Katılımcıların cinsiyet gruplarına ilişkin gerçekleştirilen t-Testi analizi incelendiğinde altıncı önermenin algılanmasında %95 anlamlılık düzeyinde ve yedinci önermede %99 anlamlılık düzeyinde farklılık olduğu saptanmıştır. Diğer önermeler ile ilgili gerçekleştirilen t-Testlerinde algılamada anlamlı farklılıklar olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, katılımcıların iş sağlığı ve güvenliği eğitimi alma durumlarına göre gerçekleştirilen t-testinde de katılımcıların algılamalarında anlamlı farklılıklara rastlanmamıştır.

Tablo 7. Yaşa göre anova testi.

| Gruplar | | 2. Önerme | 5. Önerme | 8. Önerme |
|-----------------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Yaş | n | $\bar{x} \pm ss$ | $\bar{x} \pm ss$ | $\bar{x} \pm ss$ |
| 18-25 yaş | 52 | 2,69±1,34 | 4,00±0,89 | 4,15±0,67 |
| 26-33 yaş | 106 | 2,98±1,64 | 4,38±0,93 | 4,17±0,77 |
| 34-41 yaş | 81 | 3,06±1,43 | 3,81±1,11 | 3,97±0,86 |
| 42-49 yaş | 71 | 3,46±1,38 | 4,11±0,92 | 3,74±1,32 |
| 50 yaş ve üzeri | 31 | 2,26±1,32 | 3,87±0,96 | 4,00±0,93 |
| Anova | | p=,002** (F=4,371) | p=,002** (F=4,459) | p=,0,39* (F= 2,555) |

* Değişkenlerin arasındaki anlamlılık düzeyi farklılığı %95'tir.

** Değişkenlerin arasındaki anlamlılık düzeyi farklılığı %99'dur.

Tablo 7'de katılımcıların yaş gruplarına göre önermeleri algılamalarında farklılık olup olmadığının belirlenmesi amacıyla yapılan ANOVA testine yönelik bulgular sunulmuştur. Bulgular incelendiğinde ikinci ve beşinci önermenin algılanmasında %99 anlamlılık düzeyinde farklılık ve 8. önermenin algılanmasında %95 anlamlılık düzeyinde farklılık olduğu saptanmıştır. Farklılıkların nedenlerinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen post-hoc analizine göre 2. önermede belirlenen algılama farklılığının 42-49 yaş aralığında yer alan katılımcıların önermeyi 18-25 yaş ve 50 yaş ve üzeri gruplarda yer alan katılımcılara göre daha yüksek algılamasından kaynaklandığı belirlenmiştir. 5. önermeye ilişkin post-hoc analizleri incelendiğinde farklılığın 26-33 yaş grubundaki katılımcıların önermeyi 34-41 yaş grubundaki katılımcılara göre daha yüksek değerlendirmesinden kaynaklandığı

saptanmıştır. Son olarak 8. önermeye ilişkin post-hoc analizi sonuçları incelendiğinde farklılığın 26-33 yaş grubundaki katılımcıların önermeyi 42-49 yaş grubundaki katılımcılara göre daha yüksek değerlendirmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, yaş gruplarına ilişkin gerçekleştirilen ANOVA testlerinde diğer önermelerde anlamlı farklılığa rastlanmamıştır.

Tablo 8. Eğitime göre anova testi.

| Gruplar | | 2. Önerme | 3. Önerme | 4. Önerme | 6. Önerme | 7. Önerme | 9. Önerme |
|----------------------|-----|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Eğitim | n | x± ss | x± ss | x± ss | x± ss | x± ss | x± ss |
| İlköğretim | 65 | 4,02±1,22 | 4,25±0,97 | 4,25±1,12 | 3,55±1,64 | 3,69±1,06 | 3,69±1,62 |
| Lise | 86 | 2,76±1,49 | 3,51±1,34 | 3,62±1,34 | 3,08±1,51 | 2,38±1,20 | 2,62±1,47 |
| Önlisans | 75 | 2,89±1,59 | 3,59±1,10 | 3,84±1,13 | 2,55±1,34 | 2,36±1,15 | 2,53±1,41 |
| Lisans ve Lisansüstü | 115 | 2,64±1,33 | 3,83±0,96 | 3,61±0,99 | 2,69±1,26 | 2,54±1,28 | 2,32±1,13 |
| Anova | | p=,000** (F=14,532) | p=,000** (F=6,382) | p=,003** (F= 4,738) | p=,000** (F= 6,989) | p=,000** (F=19,010) | p=,000** (F=14,566) |

* Değişkenlerin arasındaki anlamlılık düzeyi farklılığı %95'tir.

** Değişkenlerin arasındaki anlamlılık düzeyi farklılığı %99'dur.

Tablo 8'de katılımcıların eğitim gruplarına göre önermeleri algılamalarında farklılık olup olmadığının belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen ANOVA testine yönelik bulgular yer almaktadır. Bulgular incelendiğinde katılımcıların ikinci, üçüncü, dördüncü, altıncı, yedinci ve dokuzuncu önermeleri algılamalarında %99 anlamlılık düzeyinde farklılık olduğu saptanmıştır. Algılamalarda yaşanan farklılıkların belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen post-hoc analizleri incelendiğinde farklılaşmanın bütün önermelerde ilköğretim mezunlarının önermeleri diğer gruplara göre yüksek değerlendirmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, eğitim gruplarına ilişkin gerçekleştirilen ANOVA testlerinde diğer önermelerde anlamlı farklılığa rastlanmamıştır.

Tablo 9. İş türüne göre anova testi.

| Gruplar | | 3. Önerme | 4. Önerme | 6. Önerme | 7. Önerme |
|--------------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| İş Türü | n | x± ss | x± ss | x± ss | x± ss |
| Memur | 80 | 3,82±1,17 | 3,89±1,07 | 2,60±1,34 | 2,65±1,32 |
| Taşeron | 191 | 3,92±1,03 | 3,91±1,12 | 2,94±1,52 | 2,82±1,29 |
| Sözleşmeli | 23 | 3,55±1,37 | 3,22±1,51 | 3,68±1,29 | 2,00±1,24 |
| İşçi | 47 | 3,26±1,17 | 3,40±1,15 | 2,98±1,31 | 2,47±1,10 |
| Anova | | p=,003** (F=4,847) | p=,004** (F=4,501) | p=,023* (F= 3,229) | p=,018* (F=3,400) |

* Değişkenler arasında %95 anlamlılık düzeyinde farklılık vardır.

** Değişkenler arasında %99 anlamlılık düzeyinde farklılık vardır.

Tablo 9'da katılımcıların iş türü gruplarına göre önermeleri algılamalarında farklılık olup olmadığının belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen ANOVA testlerine ilişkin bulgular yer almaktadır. Bulgular incelendiğinde katılımcıların 3. ve 4. önermeyi algılamalarında %99 anlamlılık düzeyinde ve 6. ve 7. önermeyi algılamalarında %95 anlamlılık düzeyinde farklılıklar olduğu saptanmıştır. Farklılıkların belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen post-hoc analizlerine ilişkin bulgular incelendiğinde 3. önermenin algılanmasındaki farklılık işçi grubunda yer alan katılımcıların memur ve taşeron grubunda yer alan katılımcılara göre önermeyi daha düşük değerlendirmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. 4. önermeye ilişkin bulgular incelendiğinde farklılığın taşeron grubunda yer alan katılımcıların önermeyi sözleşmeli ve işçi grubunda yer alan katılımcılara göre daha yüksek değerlendirmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. 6. önermeye ilişkin bulgular incelendiğinde ise sözleşmeli grubunda yer alan katılımcıların önermeyi memur grubunda yer alan katılımcılara göre daha yüksek

değerlendirmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Son olarak 7. önermeye yönelik bulgular incelendiğinde farklılığın taşeron grubunda yer alan katılımcıların önermeyi sözleşmeli grubunda yer alan katılımcılara göre daha yüksek değerlendirmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. Bununla birlikte, iş türü gruplarına ilişkin gerçekleştirilen ANOVA testlerinde diğer önermelerde anlamlı farklılığa rastlanmamıştır.

Tablo 10’da katılımcıların belediyede çalışma süresine göre önermeleri algılamalarında farklılık olup olmadığının belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilen ANOVA testine ilişkin bulgular yer almaktadır. Tablo 9’da yer alan bulgular incelendiğinde 1. önermenin algılanmasında %95 anlamlılık düzeyine göre, 2., 6., 8. ve 9. önermelerin algılanmasında ise %99 anlamlılık düzeyinde farklılık olduğu belirlenmiştir. Algılama farklılıklarının belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen post-hoc analizine yönelik bulgular incelendiğinde farklılık çıkan bütün önermelerde farklılığın 12 yıl ve üzeri grupta yer alan katılımcıların önermeleri diğer gruplara göre daha düşük değerlendirmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. Bununla birlikte, belediyede çalışma süresi gruplarına ilişkin gerçekleştirilen ANOVA testlerinde diğer önermelerde anlamlı farklılığa rastlanmamıştır.

Tablo 10. Belediyede çalışma süresine göre anova testi.

| Gruplar | | 1. Önerme | 2. Önerme | 6. Önerme | 8. Önerme | 9. Önerme |
|-------------------------|----|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Belediye Çalışma Süresi | n | x± ss | x± ss | | x± ss | x± ss |
| 0-2 yıl | 58 | 3,80±1,12 | 3,36±1,40 | 2,93±1,33 | 4,24±0,76 | 2,45±1,45 |
| 3-5 yıl | 61 | 3,69±1,27 | 2,75±1,56 | 2,70±1,46 | 3,92±0,86 | 3,00±1,33 |
| 6-8 yıl | 78 | 3,91±1,14 | 3,14±1,38 | 2,93±1,53 | 4,20±0,82 | 3,13±1,60 |
| 9-11 yıl | 53 | 4,27±1,10 | 3,56±1,63 | 3,81±1,40 | 4,16±0,81 | 2,92±1,68 |
| 12 yıl ve üzeri | 91 | 3,65±1,24 | 2,46±1,35 | 2,54±1,30 | 3,71±1,16 | 2,18±1,10 |
| Anova | | p=,037* (F=2,580) | p=,000** (F=6,591) | p=,000** (F= 7,124) | p=,001** (F= 4,533) | p=,000** (F=6,317) |

* Değişkenler arasında %95 anlamlılık düzeyinde farklılık vardır.

** Değişkenler arasında %99 anlamlılık düzeyinde farklılık vardır.

Son olarak katılımcıların kamuda çalışma süresine göre önermeleri algılamalarında farklılık olup olmamasına yönelik gerçekleştirilen ANOVA testi sonucuna yönelik bulgular incelendiğinde farklılıkların belediyede çalışma süresine göre gerçekleştirilen test sonuçları ile aynı olduğu saptanmıştır.

IV. SONUC

Dünya nüfusunun yarısını çalışanlar temsil etmektedir ve güvenli bir çalışma ortamı sağlamak, sağlıklı bir çalışan şeklinde yansımaktadır [6]. Bu araştırmanın amacı, belediyelerde gerçekleştirilen iş sağlığı ve güvenliğine yönelik eğitimlerin belirlenmesi ve işgörenler tarafından iş sağlığı ve güvenliğine yönelik algı düzeyinin belirlenmesidir. İşgörenlerin iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerini algılama düzeylerinin belirlenmesi, eğitimlerin geliştirilmesi ve etki düzeyinin artırılması açısından önem arz etmektedir.

Araştırma kapsamında elde edilen bulgulara göre, Tablo 2’de katılımcıların %82,7’sini oluşturan büyük çoğunluğun iş sağlığı ve güvenliği eğitimi aldığı gösterilmiştir. Buna karşın, katılımcıların %45,7’si kendisini iş sağlığı ve güvenliği konusunda yeterli donanıma sahip olarak görmekte iken %43,4’ü kısmen yeterli gördüğünü belirtmiştir (Tablo 3). Kısmen yeterli gören ve yeterli görmeyenlerin toplamının kendini yeterli görenlerden fazla olmasının sebebinin, iş sağlığı ve güvenliğine ilişkin verilen eğitimlerin içeriğinin yetersiz olması veya eğitim sürelerinin kısıtlı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Durumun değişmesi için iş sağlığı ve güvenliğine ilişkin eğitimlerin sürelerinin artırılması ve eğitim içeriğinin geliştirilmesi gerektiği öngörülmektedir. Tablo 4’te de görüldüğü gibi verilen iş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinden kısmen memnun olan ve memnun

olmayanların toplamı %44,9 şeklindedir, bu değer de mevcut eğitimlerin geliştirilmesi gerektiğini kanıtlayıcı yapıdadır. Tablo 5 incelendiğinde eğitim hakkında en yüksek katılım önermesi “İş sağlığı ve güvenliği eğitimlerinin iş yerindeki riskleri azaltabileceğine inanıyorum” şeklinde iken, en düşük değerli önerme “İşgörenlerin teçhizat, makine ve malzemenin doğru ve güvenli kullanılma yöntemlerini öğrenmesi ve uygulaması için işçi sağlığı ve iş güvenliği eğitiminin çokta önemli olmadığını düşünüyorum” şeklindedir. En düşük katılım değeri gösteren önerme olumsuz yapıda olduğu için aslında eğitimin önemi açısından olumlu bir sonuçtur.

Çalışmada sunulan dokuz önermenin algılanmasında cinsiyete, yaşa, eğitime, iş türüne ve çalışma süresine göre farklılık olup olmadığına yönelik ANOVA testleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 6’da cinsiyete göre iki önermede, Tablo 7’de ise yaşa göre üç önermede, Tablo 9’da ise iş türüne göre dört önermede algılama farklılığı görülmüştür. En fazla sayıda önermede algılama farklılıkları sırasıyla beş önerme ile çalışma süresine ve altı önerme olmak üzere eğitim gruplarına göre elde edilmiştir. Katılımcıların eğitim gruplarına göre altı önermeyi algılamalarında farklılık olması dikkat çekici bir diğer sonuçtur. Tablo 8’de gösterilen bu durum incelendiğinde farklılık belirlenen önermeleri ilköğretim mezunu grubunda yer alan katılımcıların daha yüksek değerlendirdiği belirlenmiştir. Bu durum, eğitim durumu arttıkça iş sağlığı ve güvenliğe yönelik algıda düşüşler yaşandığı şeklinde yorumlanabilir. Benzer bir durum katılımcıların kamu ve belediyede çalışma sürelerinde de Tablo 9’da gösterildiği şekilde görülmektedir. Katılımcıların uzun süreli çalışmaları iş sağlığı ve güvenliğine yönelik algıda düşüşlere neden olduğu söylenebilir.

V. KAYNAKLAR

- [1] M. Stasiła-Sieradzka, A. Chudzicka-Czupała and M. Znajmiecka-Sikora, “Work safety climate. Comparison of selected occupational groups,” *PloS one*, vol. 15, no. 12, pp.e0243056, 2020.
- [2] F. Ricci, A. Chiesi, C. Bisio, C. Panari and A. Pelosi, “Effectiveness of occupational health and safety training,” *Journal of Workplace Learning*, vol. 28, no. 6, pp. 355-377, 2016.
- [3] D. Weinstock and C. Slatin, “Learning to take action: The goals of health and safety training,” *New Solut.*, vol. 22, no. 3, pp. 255–267, 2012.
- [4] M. Laberge, E. MacEachen and B. Calvet, “Why are occupational health and safety training approaches not effective? Understanding young worker learning processes using an ergonomic lens,” *Safety Science*, vol. 68, pp. 250-257, 2014.
- [5] L. Robson, C. Stephenson, P. Schulte, B. Amick, S. Chan, A. Bielecky and R. Peters, *A Systematic Review of the Effectiveness of Training & Education for the Protection of Workers*, Toronto: Institute for Work & Health, 2010.
- [6] N.S. Mostafa and M. Momen, “Occupational health and safety training: Knowledge, attitude and practice among technical education students,” *Egyptian Journal of Occupational Medicine*, vol. 38, no. 2, pp. 153-165, 2014.
- [7] M. Einarsdóttir and Á. Snorradóttir, “OHS education and safety training of teenage workers in Iceland”, *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 63, no. 2, pp. 188-198, 2020.
- [8] A. A. Shikdar and N. M. Sawaqed, “Worker productivity, and occupational health and safety issues in selected industries”, *Computers & Industrial Engineering*, vol. 45, no. 4, pp. 563-572, 2003.
- [9] T. Laukkanen, “Construction work and education: Occupational health and safety reviewed,” *Construction Management & Economics*, vol. 17, no. 1, pp. 53-62, 1999.

- [10] K. A. Holte and G. Follo, "Making occupational health and safety training relevant for farmers: Evaluation of an introductory course in occupational health and safety in Norway," *Safety Science*, vol. 109, pp. 368-376, 2018.
- [11] İ. Kılış ve S. Demir, "İşverenin iş sağlığı ve güvenliği eğitimi verme yükümlülüğü üzerine bir inceleme," *Çalışma İlişkileri Dergisi*, c.3, s.1, ss. 23-47, 2012.
- [12] H. Ceylan, "Türkiye'deki iş sağlığı ve güvenliği eğitimi sorunlar ve çözüm önerileri. *Ejovoc Electronic Journal of Vocational Colleges*," c. 2, s. 2, ss. 94-104, 2012.
- [13] C. Savcı, G. Şerbetçi ve Ü. Kılıç, "Sağlık disiplini öğrencilerinin iş sağlığı ve güvenliği konusunda eğitim alma ve iş kazasına maruz kalma durumu," *Sağlık ve Hemşirelik Yönetimi Dergisi*, c.5, s.1, ss. 36-47, 2018.
- [14] B. Yenisarı, B. Mestav ve Ö. F. Öztürk, "Üniversite çalışanlarının iş sağlığı ve güvenliği eğitimi konusundaki bilinç düzeylerinin araştırılması," *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c.5, s.2, 339-355, 2019.
- [15] G. Tozkoparan ve J. Taşoğlu, "İş sağlığı ve güvenliği uygulamaları ile ilgili işgörenlerin tutumlarını belirlemeye yönelik bir araştırma," *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, c. 30, s.1, ss.181-209, 2011.
- [16] A. Sudan, "Sağlık Kurumlarında İş Sağlığı ve Güvenliği Performansının Değerlendirilmesi: Bingöl İli Örneği" (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl, 2020.
- [17] Ö. Özkılıç, *İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemleri ve Risk Değerlendirme Metodolojileri*, Ankara: Türkiye İşveren Sendikaları Konfederasyonu Yayınları, 2005.
- [18] A. Durdu, "İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Düzenlemeleri ile İlgili İşgörenlerin Tutumlarını Belirlemeye Yönelik Bir Araştırma" (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [19] M. A. Akkaya, "Bilgi merkezlerinde iş sağlığı ve güvenliğinin önemi ve uygulanabilirliğine ilişkin bir durum değerlendirmesi," *Türk Kütüphaneciliği*, c. 31, s. 4, ss. 501-519, 2017.
- [20] F. Muratoğlu, "Lejyoner Hastalığına Hastane Personelinin İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından Yaklaşımı," (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Rumeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2020.
- [21] E. Üngüren ve T. Koç, "İş sağlığı ve güvenliği uygulamaları performans değerlendirme ölçeği: Geçerlik ve güvenilirlik çalışması," *Sosyal Güvenlik Dergisi*, c.5, s.2, ss.124-144, 2015.
- [22] A. Gençler, "İşçi sağlığı ve güvenliğine ilişkin uygulamaların tarihi gelişimi", *İş Sağlığı ve Güvenliği Dergisi*, c. 7, s.35, ss. 16-29, 2007.
- [23] H. K. Ekinci, "Yapı İşlerinde İş Sağlığı Güvenliği Uygulamalarının İncelenmesine Yönelik Örnek Çalışma: Ankara-Sivas Demiryolu Projesi," (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2020.
- [24] V. Peker, "Lojistik Sektöründe İş Sağlığı ve Güvenliği Uygulamaları ve Risk Analizleri," (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Kocaeli, 2009.
- [25] U. Serekan, *Research Methods For Business*, Amerika Birleşik Devletleri: Wiley, 1992.

[26] E. Yıldırım, “İşçi Sağlığı ve İş Güvenliğinde Eğitimin Rolü ve İşgörenlerin İşçi Sağlığı ve Güvenliği Eğitimi Konusundaki Bilinç Düzeylerini Ölçmeye Yönelik Bir Araştırma,” (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 2010.



[27] Ş. Kalaycı, *SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri*, Ankara: Asil Yayın Dağıtım, 2010.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

Geleneksel Arıcılık Faaliyetleri Kapsamında Türkiye’de Yapılmış Etnobotanik Çalışmaların Değerlendirilmesi

 Çağla ATSAY^a,  Ernaz ALTUNDAĞ ÇAKIR^{b,*}

^a *Biyoloji Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE*

^b *Biyoloji Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ernazaltundag@duzce.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.931955

Öz

İnsanlar gereksinimleri doğrultusunda yaşam sürdürdükleri coğrafyalarda yetişen bitkilerden birçok amaçla yararlanmaktadır. İnsanların bitkilerle olan tüm ilişkilerini etnobotanik bilim dalı incelemektedir. Dünyada ve ülkemizde çok eski çağlardan günümüze değin önemini devam ettirmiş olan arıcılık faaliyetleri de bitki-arı-insan üçgeninde gerçekleştiği için etnobotanik çalışmalarla birlikte değerlendirilmesi gereken bir konudur. Türkiye’de 1990-2020 yılları arasında etnobotanik alanında yapılmış olan 112 bilimsel eserin incelenmesi sonucu, geleneksel arıcılık faaliyetleri kapsamında bilgi içeren 29 etnobotanik çalışma bu çalışma kapsamında değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirme arıların ürün alımında faydalandığı bitkiler ve arıcılık faaliyetlerinde bitkilerin kullanımı olmak üzere iki ayrı kategoride gerçekleştirilmiştir. Değerlendirme sonucunda 50 bitki taksonunun polen ve nektar alımında, 1 bitki taksonunun propolis eldesinde ve 1 bitki taksonunun da polen ve nektar ile propolis eldesinde kullanıldığı kayıt edilmiştir. Ayrıca 11 bitki taksonunun başta arı kovanı ve bal çıtası yapımında kullanılmak üzere 5 farklı şekilde arıcılık faaliyetlerinde kullanıldığı saptanmıştır. Çalışma sonucunda toplam 24 familyaya ait 52 bitki taksonu tespit edilmiştir. En fazla takson sayısına sahip familyalar: Lamiaceae (14 takson), Asteraceae (6 takson), Boraginaceae (5 takson), Fabaceae (4 takson) ve Ericaceae (3 takson) olarak sıralanmaktadır. Değerlendirme sonucu ortaya çıkarılan bilgiler ülkemizin sahip olduğu geleneksel arıcılık faaliyetleri potansiyeline katkı niteliğindedir.

Anahtar Kelimeler: *Geleneksel arıcılık, Etnobotanik, Arı ürünleri*

A Review on Traditional Apicultural Activites in Terms of Ethnobotanical Studies in Turkey

ABSTRACT

People benefit from plants for various purposes around their geographies. The ethnobotanical discipline studies all the relationships between humans and plants. Since beekeeping activities take place in the triangle of plant-bee-human, that should be evaluated together with ethnobotanical studies. As a result of the review of 112 ethnobotanical studies published between the years of 1990 to 2020 in Turkey, twenty-nine of them contain information within the scope of traditional apicultural activities. The evaluation was carried out in two categories: the plants used by bees for collecting nectar, pollen and other substances, and the use of plants in apicultural activities. As a result, 50 plant taxa were recorded as pollen and nectar sources, 1 taxon was recorded as propolis and 1 taxon was recorded as pollen, nectar and propolis. 11 plant taxa were recorded in terms of other apicultural activities; mainly as beehives and honey laths. 52 plant taxa belonging to 24 families were specified. The most common families were Lamiaceae (14 taxa), Asteraceae (6 taxa), Boraginaceae (5 taxa), Fabaceae (4 taxa) and

Ericaceae (3 taxa) respectively. The results of the study contribute to the traditional apicultural activities potential of our country.

Keywords: Traditional beekeeping, Ethnobotanical, Bee products

I. GİRİŞ

Etnobotanik, insan bitki ilişkisini inceleyen çok disiplinli bir bilim dalıdır. İnsanların bitkilere dair kuşaktan kuşağa aktardığı bilgiler etnobotanik çalışmalarla kayıt edilir. Sanayi devrimi ile beraber kentlerin çekiciliğinin artması, yaşam kalitesini artırma amaçlı kırdan kente, ardından da kentten büyükşehirlere göç bitkilere ilişkin sözlü olarak aktarılan bilgilerin de kaybolmasına neden olmaktadır. Tam bu noktada etnobotanik araştırmaların önemine değinmek ve “insanlığın bitkilere ilişkin bilgi hazinesini” kayıt altına alacak kıymetli çalışmalar olduğunu hatırlatmak gerekmektedir [1].

Etnobotanik çalışmaların doğaya, insana, ekonomiye ve kültürel mirasın korunmasına önemli katkıları vardır. Etnobotanik çalışmalar ekonomik değeri olan bitkilerin belirlenmesine, hammadde ihtiyacının karşılanarak ilaç sanayinin gelişmesine katkı sağlamasının yanı sıra diğer taraftan aktarık, gıda, ekoturizm, arıcılık ve çiçekçilik gibi farklı istihdam alanlarının oluşmasına da katkı sağlar [2].

Arıcılık; arılarla bitkisel kaynakları beraber kullanarak bal, polen, bal mumu, propolis, arı sütü ve arı zehiri gibi canlı olmayan ürünlerin yanı sıra; ana arı ve oğul arı gibi canlı ürünleri üretmeyi amaçlayan doğaya bağımlı bir hayvancılık faaliyetidir. Ülkemiz sahip olduğu zengin bitki örtüsü ve uygun iklim koşulları ile arıcılık için oldukça verimli bir ülke konumundadır [3].

Arıcılık faaliyetleri insanlık tarihinde oldukça önemli ve eski bir geçmişe sahiptir. Ülkemizde özellikle Karadeniz ve Akdeniz Bölgesi'nde köylerde hala geleneksel arıcılık yapılmaktadır. Karadeniz Bölgesi'ndeki arıcılar ağaçların üst kısmına koydukları kayın ve ıhlamur ağaçlarından yapılmış karakovan ile arı oğulu yakalayarak; İç Anadolu Bölgesi'nde ise sepet kovanlar kullanılarak ve kovanların dışı hayvan dışkısı ile sıvanarak geleneksel arıcılık yapılmaktadır. Arıcı geleneksel arı kovanına herhangi bir müdahalede bulunmadığı için ürün olarak arı ne yaparsa onu almaktadır. Geleneksel arıcılık yöreye özgü yöntemlerin nesilden nesile aktarıldığı bir uğraştır. Arıcılık faaliyeti de zamanın akışında değişim göstererek ağaç, sepet ve taş kovuklarından günümüzde yaygın olarak kullanılan modern kovanlara geçiş yapmıştır [4].

Karakovanların bal veriminin düşük olması, taşınmasının ve bu kovanlardaki bal sağımının zor olması sebepleri ile geleneksel arıcılık günümüzde giderek tercih edilmemekle birlikte geleneksel arıcılığa ilişkin bilgiler de etnobotanik bilgiler gibi kaybolmaktadır.

Bu çalışmada ülkemizin farklı yörelerinde etnobotanik alanında 1990-2020 yılları arasında yapılmış 112 bilimsel eserin incelenmesiyle 29 bilimsel eserde yer alan arıcılık faaliyetlerinde kullanılan bilgiler derlenerek değerlendirilmiştir [1, 2, 5-31]. Geleneksel arıcılık faaliyetleri kapsamında arıların tercih ettiği bitkiler, kovan ve bal çıtası yapımında kullanılan bitkiler, arı kovanlarının parazitlerden doğal yollarla korunmasına dair kullanılan bitkiler ve oğul almak amacıyla kullanılan bitkiler ve bunlara ait geleneksel bilgiler çalışmamızda sunulmuştur.

II. MATERYAL YÖNTEM

Çalışma kapsamında Türkiye'nin farklı yörelerinde etnobotanik alanında yapılmış olan lisansüstü tez ve yayınlardan oluşan 112 eser geleneksel arıcılık faaliyetleri bakımından incelenmiş ve incelenmes sonucunda 29 eserde arıcılık faaliyetleri üzerine geleneksel bilginin varlığı saptanarak bilgiler değerlendirilmiştir [1, 2, 5-31]. İncelenen kaynaklar doğrultusunda geleneksel arıcılık faaliyetleri kapsamında bitkilerin rolü ile ilgili iki ayrı tablo hazırlanmıştır. Tablo 1'de arıcıların gözlemleri

sonucu arıların nektar, polen veya reçine almak amacıyla tercih ettiği bitki taksonları; Tablo 2’de ise arıcılık faaliyetlerinde kullanılan geleneksel yöntemler ve bu amaçla kullanılan bitki taksonları sunulmuştur. Tablo 1 ve Tablo 2’de yer alan bitkiler Latince isimlerine göre alfabetik düzende sıralanmıştır, bilimsel isimlerinin yanı sıra bitkilerin çalışmalarda verilen yöresel isimleri de verilmiştir. Bitkilerin bilimsel isimleri <http://www.theplantlist.org/> internet sitesinden kontrol edilerek güncel halleri ile sunulmuştur.

III. BULGULAR

Türkiye’de yapılmış etnobotanik çalışmaların değerlendirilmesi sonucunda geleneksel arıcılık faaliyetlerinde kullanıma sahip olan bitkilere ait bilgiler iki farklı kategoriye ayrılarak değerlendirilmiştir. İlk kategoride değerlendirilen bitkiler arıların gözlemlerine dayanan ve arıların nektar, polen veya reçine almak üzere tercih ettiği bitki taksonlarıdır. Bunlar Tablo 1’de bilimsel isimlerine göre alfabetik düzende sunulmuştur. Bitkilerin familyaları bilimsel isminden sonra parantez içinde yazılmıştır, ayrıca bitkilerin çalışmalarda verilen yöresel isimleri ve kullanılan kısımları da verilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Arıların arı ürünü alımında faydalandığı bitkiler.

| Takson adı | Yöresel adı | Kullanılan kısım |
|---|---|-------------------------|
| <i>Acantholimon caryophyllaceum</i> Boiss. (Plumbaginaceae) | Kirpi otu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Acantholimon venustum</i> Boiss. var. <i>assyriacum</i> (Boiss.) Boiss. (Plumbaginaceae) | Sitrin [11] | Nektar [11] |
| <i>Anchusa azurea</i> Mill. (Boraginaceae) | Ballık, Çoban çedenesi [20] | Çiçek [20] |
| <i>Anthemis cretica</i> L. subsp. <i>umbilicata</i> Grierson (Asteraceae) | Papatya [5] | Çiçek [5] |
| <i>Astragalus angustifolius</i> Lam. subsp. <i>pungens</i> (Willd.) Hayek. (Fabaceae) | Beyaz geven [5] | Çiçek [5] |
| <i>Castanea sativa</i> Mill. (Fagaceae) | Kestane [21], Kestane ağacı [21, 29] | Çiçek [21, 29] |
| <i>Cota tinctoria</i> (L.) J.Gay (Asteraceae) | Sarıpapatya [5] | Çiçek [5] |
| <i>Cistus creticus</i> L. (Cistaceae) | Pamukla, Pamuklu, Tavşancık, Tavşanak [7], Pamukluk, Pamuklu [23] | Çiçek [7, 23] |
| <i>Cistus laurifolius</i> L. (Cistaceae) | Pamuklu, Pamukla, Tavşanak [7, 15], Tavşancık, Tavşancıl [15] | Çiçek [7], Reçine [15] |
| <i>Echium italicum</i> L. (Boraginaceae) | Sorma, Sormuk [8] | Çiçek [8] |
| <i>Erica manipuliflora</i> Salisb. (Ericaceae) | Funda, Piren [23] | Çiçek [23] |
| <i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehnh. (Myrtaceae) | Galiptos, Kaliptos [19] | Çiçek [19] |
| <i>Euphorbia erubescens</i> Boiss. (Euphorbiaceae) | Haşul [12] | Çiçek [12] |
| <i>Gagea taurica</i> Steven (Liliaceae) | Orman çiçeği [30] | Çiçek [30] |
| <i>Galega officinalis</i> L. (Fabaceae) | Arı otu, Fiğ [6] | Çiçek [6] |
| <i>Gentiana verna</i> L. subsp. <i>pontica</i> (Soltok.) Hayek (Gentianaceae) | Dağ çiçeği [30] | Çiçek [30] |
| <i>Helleborus orientalis</i> Lam. (Ranunculaceae) | Dağ çiçeği [30] | Çiçek [30] |
| <i>Hypericum elongatum</i> Ledeb. Ex Rchb. (Hypericaceae) | Sarı kantaron [5] | Çiçek [5] |
| <i>Hypericum scabrum</i> L. (Hypericaceae) | Sarı kantaron [5] | Çiçek [5] |
| <i>Juniperus oxycedrus</i> L. (Cupressaceae) | Ardıç [15] | Reçine [15] |
| <i>Lamium macrodon</i> Boiss. & A. Huet (Lamiaceae) | Arı otu [22] | Çiçek [22] |

Tablo 1 (devam). Arıların arı ürünü alımında faydalandığı bitkiler.

| | | |
|--|--|----------------|
| <i>Lamium purpureum</i> L. (Lamiaceae) | Ballıbaba [6] | Çiçek [6] |
| <i>Lamium garganicum</i> L. subsp. <i>striatum</i> (Sm.) Hayek (Lamiaceae) | Ballık [5] | Çiçek [5] |
| <i>Lavandula stoechas</i> L. (Lamiaceae) | Karabaş otu [16] | Çiçek [16] |
| <i>Luzula spicata</i> (L.) DC. (Juncaceae) | Orman çiçeği [30] | Çiçek [30] |
| <i>Micromeria cristata</i> (Hampe) Griseb. subsp. <i>orientalis</i> P.H.Davis (Lamiaceae) | Kekik [5] | Çiçek [5] |
| <i>Moltkia caerulea</i> Lehm. (Boraginaceae) | Mavi emzik otu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Onosma bracteosum</i> Hausskn. & Bornm. (Boraginaceae) | Emzik otu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Onosma microcarpum</i> DC. (Boraginaceae) | Emzik otu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Phlomis armeniaca</i> Willd. (Lamiaceae) | Silvanok [27] | Çiçek [27] |
| <i>Rhododendron luteum</i> Sweet (Ericaceae) | Avu çiçeği, Kara avu [14] | Çiçek [14] |
| <i>Rhododendron ponticum</i> L. (Ericaceae) | Beyaz kumar [17], Avu, Komargülü, Ormangülü [21] | Çiçek (17, 21) |
| <i>Ribes nigrum</i> L. (Grossulariaceae) | Civek [30] | Çiçek [30] |
| <i>Rosa montana</i> Chaix ex Vill. (Rosaceae) | Kıllı kuşburnu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Rosa montana</i> Chaix ex Vill. subsp. <i>woronowii</i> (Lonacz.) Ö. Nilsson (Rosaceae) | Kuşburnu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Salvia nemorosa</i> L. (Lamiaceae) | Çöl çayı, Kara ot [9] | Çiçek [9] |
| <i>Salvia verticillata</i> L. (Lamiaceae) subsp. <i>amasiaca</i> (Freyn & Bornm.) Bornm. (Lamiaceae) | Garabaş otu, Karabaş otu [9] | Çiçek [9] |
| <i>Salvia verticillata</i> L. subsp. <i>verticillata</i> | Garabaş otu, Karabaş otu [9] | Çiçek [9] |
| <i>Saponaria prostrata</i> Willd. subsp. <i>anatolica</i> Hedge (Caryophyllaceae) | Sabun otu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Scutellaria orientalis</i> L. (Lamiaceae) | Kınalı kaside [5] | Çiçek [5] |
| <i>Stachys viscosa</i> Montbret & Aucher, ex Benth. (Lamiaceae) | Ballıbaba [5] | Çiçek [5] |
| <i>Tamarix smyrnensis</i> Bunge (Tamaricaceae) | İlgın, Yılgın [7] | Çiçek [7] |
| <i>Thymbra spicata</i> L. (Lamiaceae) | Nuzla kekiği, Zahter [19] | Çiçek [19] |
| <i>Thymus sipyleus</i> Boiss. (Lamiaceae) | Kekik [5] | Çiçek [5] |
| <i>Trifolium pratense</i> L. (Fabaceae) | Üçgül [5] | Çiçek [5] |
| <i>Trifolium repens</i> L. (Fabaceae) | Beyaz üçgül [5] | Çiçek [5] |
| <i>Tripleurospermum callosum</i> (Boiss. & Heldr.) E. Hossain (Asteraceae) | Papatya [5] | Çiçek [5] |
| <i>Tripleurospermum melanolepis</i> (Boiss. & Buhse) Pobed. (Asteraceae) | Papatya [5] | Çiçek [5] |
| <i>Tripleurospermum parviflorum</i> (Willd.) Pobed. (Asteraceae) | Papatya [5] | Çiçek [5] |
| <i>Tripleurospermum transcaucasicum</i> (Manden.) Pobed (Asteraceae) | Papatya [5] | Çiçek [5] |
| <i>Verbascum thapsus</i> L. (Scrophulariaceae) | Sığırkuyruğu [5] | Çiçek [5] |
| <i>Vitex agnus-castus</i> L. (Lamiaceae) | Ayıt, Hayıt [7] | Çiçek [7] |

İkinci kategoride bitki taksonlarının arıcılık faaliyetlerinde kullanılan geleneksel yöntemlerdeki rolleri ele alınmıştır (Tablo 2). Tablo 2’de yer alan bitkiler bilimsel isimlerine göre alfabetik olarak sıralanmıştır, ayrıca yöresel isimleri, kullanılan kısımları ve kullanım amaçları verilmiştir.

Tablo 2. Arıcılık faaliyetlerinde bitkilerin kullanımı

| Takson adı | Yöresel Adı | Kullanılan Kısım | Kullanım Amacı |
|---|---|--------------------|---|
| <i>Eucalyptus camaldulensis</i> Dehnh. (Myrtaceae) | Galiptos, Kaliptos [19] | Yaprak [19] | Yaprakları kovan örtüsünün altına yerleştirilir hastalıklara veya ölüme neden olan <i>Varroa</i> gibi bakteri ve parazitlerden uzak tutarak arılara temiz bir ortam sağlar [19] |
| <i>Fritillaria pontica</i> Wahlenb. (Liliaceae) | Lale, Oğul otu [26] | Çiçek [26] | Kovandan kolay bal alabilmek için arıları uzaklaştırmada kullanılır [26] |
| <i>Melissa officinalis</i> L. (Lamiaceae) | Arı otu, Oğul otu [10, 18, 24], Limon otu, Limon çiçeği [10], Melisa [18] | Çiçek [10, 18, 24] | Toprak üstü kısımları arıları çekmek için kovan üzerine konulur [10] Kovana oğul almak için kullanılmaktadır [18, 24] |
| <i>Micromeria cristata</i> (Hampe) Griseb. subsp. <i>orientalis</i> P. H. Davis (Lamiaceae) | Kekik [5] | Çiçek [5] | Güve kovucudur, petekli bal muhafazası için kullanılır [5] |
| <i>Pteridium aquilinum</i> (L.) Kuhn (Dennstaedtiaceae) | Akıllı eğrelti [10], Eğrelti [7, 10], Yapıldak [7] | Yaprak [7, 10] | Eskiden tüm bitki demetler halinde sarılır, daha sonra iç ve dış kısımları çamurla sıvanarak kurutulur arı kovanı yapımında kullanılmıştır [7] Yaprakları kışın arı kovanları etrafına korumak amacıyla kullanılır [10] |
| <i>Pinus nigra</i> J.F. Arnold subsp. <i>pallasiana</i> (Lamb.) Holmboe (Pinaceae) | Çam Ağacı [28] | Odun [28] | Kovan ve bal çitası yapmak için kullanılmaktadır [28] |
| <i>Pinus sylvestris</i> L. (Pinaceae) | Sarıçam [28] | Odun [28] | Kovan ve bal çitası yapımında kullanılmaktadır [28] |
| <i>Reseda lutea</i> L. (Resedaceae) | Eşek turpu [25] | Tüm bitki [25] | Arıları kovana çekmek için kullanılır [25] |
| <i>Salix alba</i> L. (Salicaceae) | Söğüt [13] | Dalları [13] | Kovan yapımında kullanılmaktadır [13] |
| <i>Thymbra spicata</i> L. (Lamiaceae) | Nuzla kekiği, Zahter [19] | Yağı [19] | Aromatik yağ çözültisi arıların hastalıklarına veya ölümüne neden olan <i>Varroa</i> gibi parazitleri uzak tutmak ve yavrular için kullanılır [19] |
| <i>Thymus sipyleus</i> Boiss. (Lamiaceae) | Kekik [5] | Çiçek [5] | Güve kovucudur, petekli bal muhafazası için kullanılır [5] |

IV. SONUÇ

Çalışma sonucunda arıların faydalandığı 24 familyaya ait 52 bitki taksonu kayıt edilmiştir. Bu bitkilerden 51 tanesi nektar ve polen alımında, 1 tanesi propolis yapımında, 1 tanesi ise nektar ve polen alımı ile propolis yapımında yararlanılmaktadır. Arıların nektar ve polen aldığı bitkilerden en

fazla takson sayısına sahip ilk beş familya; Lamiaceae (14 takson), Asteraceae (6 takson), Boraginaceae (5 takson), Fabaceae (4 takson) ve Ericaceae (3 takson) familyalarıdır. Bu taksonların çiçeklenme sürelerinin uzun olması, yetiştikleri yörelerde geniş alanlarda yayılış göstermeleri ve nektar, polen içerikleri bakımından zengin olmaları sebebiyle arıların bu bitkileri sık ziyaret ettikleri, bu sebeple de arıcılar tarafından bu bitki taksonlarının gözlemlenebilmeleri ön görülmektedir. İncelenen kaynaklara göre en fazla *Castanea sativa*, *Cistus creticus*, *C. laurifolius*, *Equisetum aquilinum*, *Melissa officinalis* ve *Rhododendron ponticum* türleri kayıt edilmiştir.

Ayrıca arıların nektar ve polen alımında bazı yöresel veya özel balların oluşumuna katkıda buldukları çalışmalarda kayıtlıdır. *Salvia nemorosa* ve *S. verticillata* çiçeklerinden elde edilen bal İğdir yöresinde ‘kara bal’ olarak adlandırılmıştır ve her derde deva olarak tavsiye edilmektedir [9]. Ericaceae familyasına ait *Rhododendron luteum* ve *Rhododendron ponticum* türlerinin içerdiği andromedatoksin grubu bileşiklerinden kaynaklı [31] elde edilen ballar deli bal (zehirli bal) olarak adlandırılır ve tüketiminde dikkatli olunması gerektiği vurgulanmaktadır [14, 17, 21].

Arı ürünleri arasında baldan sonra en çok tercih edilen ürün olan propolis oluşumu üzerine de yöresel bilgi mevcuttur. Bu bilgiye göre de arıların kışın kovan çatlaklarını ve kovan ağzını daraltmak için *Cistus laurifolius* ve *Juniperus oxycedrus* türlerinin yerel dilde pirepoli ve diri bal olarak tanımlanan reçinelerinden sert, siyahımsı renkte ve macunumsu bir madde olan propolisi elde etmektedirler [23].

Arıcılık faaliyetlerinde kullanılan geleneksel yöntemler ele alındığında *Varroa* ve parazit kovucu olarak 4 takson, kovan yapımında 4 takson, oğul almada 3 takson, çıta yapımında 2 takson ve petekli bal muhafazasında 2 taksonun kullanıldığı çalışmalarda kayıt edilmiştir. Kovan ve çıta yapımında ağırlıklı olarak ibreli bitkilerin gövde ve dallarından yararlanılmaktadır. Geleneksel kovan yapımında eğrelti türlerinden biri olan *Pteridium aquilinum* türünün yaprakları demetler halinde toplandıktan sonra çamur ile sıvanarak kovan yapımında kullanılmaktadır [7, 10]. *Melissa officinalis* türünün oğul almada kullanılması arıcılıkta kullanılan yaygın bir yöntemdir ve bitki yöresel olarak arı otu, kovan otu ve oğul otu ismi ile bilinmektedir [32]. Arı kovanları için tehlikeli bir parazit olan, tek üreme ve çoğalma yeri bal arısı kolonileri olan *Varroa* türleri tedbir alınmadığı takdirde arı kolonilerinde verim düşmesine ve arıların diğer hastalıklara karşı daha hassas olmalarına sebep olmaktadır.

Ülkemizde *Varroa* türleriyle mücadelede yaygın olarak kimyasal mücadele yolu tercih edilmekle birlikte kimyasal mücadelenin hem arı kolonilerine zarar vereceği hem de *Varroa* türlerinin direnç kazanmasına sebep olacağı bilinmelidir [33]. Etnobotanik çalışmalarda arılar için kullanılan biyolojik mücadele kapsamında *Varroa* türlerine karşı *Eucalyptus* ve *Thymbra*; güve kovucu olarak *Micromeria* ve *Thymus* taksonlarından yararlanılmaktadır [5, 19]. Uçucu yağlar bakımından özellikle karvakrol ve timol bakımından zengin olan *Thymbra* türleri ve *Thymus* türleri; mentol bakımından zengin olan *Micromeria* türleri ve ökaliptol bakımından zengin olan *Eucalyptus* türü antifungal, antibakteriyel ve antiviral özellik göstermeleri sebebiyle [31] uçucu yağ ve çiçekli dallarının parazit kovucu olarak kullanılmasının arıcılar tarafından tercih edilmesi özellikle organik bal üretimi için doğru bir tercih olduğu görülmektedir ve bu uygulamaların yaygın hale getirilmesinin arıcılık açısından önemli olacağı düşünülmektedir. Ülkemizin sahip olduğu zengin bitki örtüsü ve etnobotanik kültürel mirasının ülkemizin geleneksel arıcılık faaliyetleri potansiyeline katkı oluşturacağı öngörülmektedir.

V. KAYNAKLAR

[1] G. Kendir, ve A. Güvenç, “Etnobotanik ve Türkiye’de Yapılmış Etnobotanik Çalışmalara Genel Bir Bakış,” *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, c. 30, s. 1, ss. 49-80, 2010.

[2] A. Köysal, “Gölyaka (Düzce) yöresinde etnobotanik bir araştırma,” Yüksek lisans tezi, Biyoloji, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2020.

- [3] Z. Koday, ve H. Karadağ, “Türkiye’deki arıcılık faaliyetleri ve bal üretiminin bölgesel dağılımı (2007-2018),” *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, c. 24, s. 1, ss. 495-510, 2020.
- [4] Anonim, *Türkiye’de geleneksel arıcılık* (2017, 29 Kasım) [Çevrimiçi]. Erişim: http://www.bugday.org/portal/haber_detay.php?hid=8019.
- [5] E. Karakurt, “Kelkit (Gümüşhane) ilçesinin etnobotanik özellikleri,” Yüksek lisans tezi, Biyoloji, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan Üniversitesi, Erzincan, Türkiye, 2014.
- [6] A. Köysal, ve E. Altundağ Çakır, “Gölyaka ilçesinde (Düzce) yerel halk tarafından kullanılan bitkilerin yöresel isimleri,” *Avrasya Terim Dergisi*, c. 8, s. 2, ss. 70-78, 2020.
- [7] R. Polat, “Havran ve Burhaniye (Balıkesir) çevresinde tarımsal biyoçeşitlilik ve etnobotanik araştırmaları,” Doktora tezi, Biyoloji, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2010.
- [8] E. Altundağ, “Iğdır İlinin (Doğu Anadolu Bölgesi) doğal bitkilerinin halk tarafından kullanımı,” Doktora tezi, Farmasötik Botanik, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [9] E. Altundağ, *Iğdır’ın Faydalı ve Zehirli Bitkileri*, 1. Baskı, Medipress Matbaa, Malatya, Türkiye, 2010.
- [10] G. Emre Bulut, “Bayramiç yöresinde etnobotanik araştırmalar,” Doktora tezi, Farmasötik Botanik, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [11] C. Eksik, “Mardin İli Artuklu, Ömerli ve yeşilli ilçelerinin bazı köylerinde etnobotanik çalışma,” Yüksek lisans tezi, Biyoloji, Fen Bilimleri Enstitüsü, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, Türkiye, 2020.
- [12] H. Akan, M. M. Korkut ve M. M. Balos, “Arat Dağı ve Çevresinde (Bilecik, Şanlıurfa) etnobotanik bir araştırma,” *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilim Dergisi*, c. 20, s. 1, ss. 67-81, 2008.
- [13] O. Tugay, K. Ertuğrul, ve E. Yıldıztuğay, “Başarankavak (Konya) kasabası etnobotanik envanter çalışması,” *TÜBA- KED*, s. 9, ss. 107-126, 2011.
- [14] V. Gül ve B. Seçkin Dinler, “Kumru (Ordu)yöresinde doğal olarak yetişen bazı tıbbi ve aromatik bitkiler,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 11, s. 1, ss. 146-156, 2016.
- [15] F. Ertuğ, G. Tümen, A. Çelik, ve T. Dirmenci, “Buldan (Denizli) etnobotanik alan araştırması,” *TÜBA Kültür Envanteri Dergisi*, s. 2, ss. 187-218, 2004.
- [16] Y. Bağcı, A. Savran, ve H. Dural, “Pozantı (Adana) ve çevresindeki bazı bitkilerin yerel adları ve etnobotanik özellikleri,” *S Ü Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, s. 27, ss. 77-82, 2006.
- [17] D. Saraç, Z. C. Özkan, ve S. Akbulut, “Ethnobotanic Features of Rize/Turkey Province,” *Biological Diversity and Conservation*, vol. 6, no. 3, pp. 57-66, 2013.
- [18] E. Sevgi, Ç. Kızıllarlan Hançer, M. Akkaya, ve E. Altundağ Çakır, “Biga’da (Çanakkale) geleneksel kullanımı olan bitkilerin yöresel adları ve adlandırma yaklaşımları,” *Avrasya Terim Dergisi*, c. 6, s. 1, ss. 35-47, 2018.

- [19] S. A. Sargın, S. Selvi, ve M. Büyükcengiz, "Ethnomedicinal plants of Aydincık District of Mersin, Turkey," *Journal of Ethnopharmacology*, s. 174, ss. 200-216, 2015.
- [20] F. Ertuğ, "An ethnobotanical study in Central Anatolia (Turkey) 1," *A. Economic Botany*, vol. 54, no. 2, pp. 155-182, 2000.
- [21] Ç. Kızıllarslan, ve N. Özhatay, "An ethnobotanical study of the useful and edible plants of İzmit," *Marmara Pharmaceutical Journal*, no. 16, pp. 194-200, 2012.
- [22] Ö. Kılıç, ve E. Bağcı, "An ethnobotanical survey of some medicinal plants in Keban (Eleziğ-Turkey)," *Journal of Medicinal Plants Research*, c. 7, s. 23, ss. 1675-1684, 2013.
- [23] B. Gürdal, ve Ş. Kültür, "The edible and miscellaneous useful plants in Marmaris (Southwest Turkey)," *İstanbul Eczacılık Fakültesi Dergisi*, c. 44, s. 1, ss. 69-78, 2014.
- [24] Ş. Kültür, "An ethnobotanical study of Kırklareli (Turkey)," *Phytologia Balcanica*, vol. 14, no. 2, pp. 279-289, 2008.
- [25] I. Şimşek, F. Aytekin, E. Yeşilada, ve Ş. Yıldırım, "An ethnobotanical survey of The Beypazarı, Ayas and Gündül District Towns of Ankara Province (Turkey) 1," *Economic Botany*, vol. 58, no. 4, pp. 705-720, 2004.
- [26] N. Sadıkoğlu, ve K. Alpınar, "Etnobotanik Açısından Bartın," *XIII. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı*, İstanbul, Türkiye, 2000, ss. 87-100.
- [27] H. Özçelik, G. Ay, ve M. Öztürk, "Doğu ve Güneydoğu Anadolu'nun ekonomik yönden önemli bazı bitkileri," *X. Ulusal Biyoloji Kongresi*, Erzurum, Türkiye, 1990, ss. 18-20.
- [28] E. Kahveci, S. Malkoçoğlu, M. Yeşilkaya, ve S. N. İnce Kahveci, "Tokat İl Merkezi ve ilçelerinde yetişen bazı odunsu bitkilerin etnobotanik özellikleri," *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, c. 6, s. 2, ss. 62-75, 2017.
- [29] E. Tuzlacı, ve E. Tolan, "Turkish Folk Medicinal Plants, Part III: Şile (İstanbul)," *Fitoterapia*, no. 71, pp. 673-685, 2000.
- [30] E. Yüzbaşıoğlu, T. Tütenocaklı, ve İ. Uysal, "Reşadiye (A6, Tokat) ve çevresindeki bitkilerin etnobotanik özellikleri," *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, c. 7, s. 2, ss. 420-432, 2020.
- [31] T. Baytop, *Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi, Geçmişte ve Bugün*, 2. baskı, İstanbul, Türkiye: Nobel Tıp Kitabevleri, 1999.
- [32] E. Akçiçek, G. Tümen, ve H. Malyer, "Oğul otu (Kovan otu) ve Oğul Çıkarma," *Uludağ Arıcılık Dergisi*, c. 5, ss. 142-144, 2005.
- [33] E. Akyol, ve D. Özkök, "Varroa (*Varroa Destructor*) mücadelesinde organik asitlerin kullanımı," *Uludağ Arıcılık Dergisi*, c. 5, ss. 167-174, 2005.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Biosynthesis of Gold Nanoparticles (AuNPs) with Dimrit Raisin Extract and Their Degradation Activity for Water Contaminants

 Diğdem TRAK ^a,  Yasin ARSLAN ^{b*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Arts & Science, Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Burdur, TURKEY

^b Department of Nanoscience and Nanotechnology, Faculty of Arts & Sciences, Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Burdur, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: yasinarslan@mehmetakif.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.901949

ABSTRACT

AuNPs are being conventionally synthesized by traditional methods (physical and/or chemical) with preferred and well-defined morphology, size and shape. On the other hand, it has been reported that these methods involve difficult reaction conditions and/or toxic chemicals. In this study, an easy, cost effective and more environmentally and biological-friendly method was described for the synthesis of gold nanoparticles with Dimrit raisin extract for the first time. The effects of some experimental parameters, such as concentrations of both raisin extracts and Au solutions, synthesis time and synthesis temperature were investigated for the synthesis of AuNPs. The synthesized AuNPs were extensively characterized by UV-Visible spectrometer, Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction patterns (XRD) and Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR). TEM results show spherical along with triangular and hexagonal shaped nanoparticles with an average size of 15 nm. Large amounts of toxic dyes are used in the different industrial area and dyes posed a threat for water sources. Therefore, it has become imperative to develop inexpensive and environmentally friendly methods to remove dyes from water. In recent years, degradation using green synthesized nanoparticles has become an efficient method to remove dyes from the water sources. In this study, the catalytic activity of the AuNPs for the degradation of both methylene blue (MB) and methyl orange (MO) dyes were also studied and AuNPs behaved as effective catalysts for both degradations of MB and MO dyes in terms of percentage removal and kinetics. The experiment results showed that AuNPs can be employed as strong candidate in wastewater treatment studies.

Anahtar Kelimeler: Dimrit raisin, AuNPs, Optimization effect, Dye degradation

Altın Nanopartiküllerin (AuNP) Dimrit Kuru Üzüm Özütü İle Biyosentezi ve Su Kirleticileri İçin Bozunma Aktiviteleri

ÖZ

İstenilen morfoloji, boyut ve şekle sahip AuNP'ler, geleneksel olarak fiziksel ve/veya kimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenmektedir. Fakat, bu yöntemlerin toksik kimyasal kullanımı, pahalı olması ve zorlu reaksiyon koşullarını içerdiği de bilinmektedir. Bu çalışmada Dimrit kuru üzüm özütü ile altın nanopartiküllerin sentezlenmesi için ilk defa kolay, uygun maliyetli, daha çevreci ve biyolojik bir yöntem tarif edilmiştir. AuNP'lerin sentez çalışmalarında hem özüt hem de Au çözeltisinin derişimi, sentez süresi ve sentez sıcaklığı gibi bazı deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen AuNP'ler, UV-Vis spektrometresi, Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve Fourier dönüşümü-kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. TEM sonuçları, 15 nm ortalama boyuta sahip AuNP'lerin üçgen ve altıgen

şekiller ile birlikte nanopartiküllerin genellikle küresel şekilde olduğunu göstermiştir. Farklı endüstriyel alanlarda büyük miktarlarda toksik boyalar kullanılmaktadır ve boyalar su kaynakları için tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, boya gidermek için ucuz ve çevre dostu yöntemler geliştirmek zorunlu hale gelmiştir. Son zamanlarda, yeşil sentez ile elde edilmiş nanopartiküller kullanılarak gerçekleştirilen bozunma işlemleri, boyaların su kaynaklarından uzaklaştırılması için etkili bir yöntem haline gelmiştir. Bu çalışmada, ayrıca AuNP'lerin hem metilen mavisi (MB) hem de metil turuncu (MO) boya bozunumu için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. AuNP'ler, yüzde uzaklaştırma ve kinetik sonuçları değerlendirildiğinde hem MB hem de MO boya bozunumu için etkili bir katalizör olarak görev almıştır. Ayrıca deney sonuçları, AuNP'lerin atık su arıtma çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılabilceğini göstermiştir.

Keywords: Dimrit kuru üzümü, AuNPs, Optimizasyon etkisi, Boya bozunumu

I. INTRODUCTION

Nanotechnology is one of the most hopefully fields of study in modern nanoscience and technology, as it interacts with many different sciences such as chemistry, biology, physics and materials science [1,2]. Due to very high surface/volume ratio, their significantly small size and showing superior physicochemical properties, metal nanoparticles play a significant role in different applications such as optical, catalytic activity, magnetic, electronic, and antibacterial properties [3].

There is a broad variety of methods for producing nanoparticles, including chemical reduction [4, 5], photochemical reduction [6,7], electrochemical reduction [8] and laser ablation [9]. When the encountered environmental risks in traditional synthesis methods of metal nanoparticles were evaluated, the researchers have started to prefer in the synthesis of facile, non-toxic, environmentally-friendly green synthesis of metal nanoparticles using plants [10,11], fruits [12] and biological organisms, such as fungus [13], and bacteria extracts [14], playing both reducing and stabilizing agents [15,16]. Among them, green synthesis with plant and fruit extracts is the most profitable method to eliminate the cost and time loss that occurred during the selection and planting of microorganisms [17].

Owing to their stability, less toxicity, and biocompatibility, AuNPs have been found to have applications in sensors [18], biomedical application [19], catalytic reduction [20], antimicrobials [21] and cancer therapy [22] depending on their sizes, shapes and crystal structures in a variety of fields, such as chemistry, biology, physics, and material science.

The organic dyes are used in different industries fields, such as paper, textiles, plastics, tanneries cosmetics, food, and pharmaceuticals [23]. Accumulation of dyes in the environment poses a risk for living creatures and ecosystem [24]. Some significant disorders may be occurred with exposure to dyes, such as liver illness, skin cancer, kidney damage, and central nervous system poisoning [25]. Different methods, including oxidation, adsorption, coagulation, membrane separation, photocatalytic degradation, and reduction degradation, are successfully used to remove dyes from the environment [3]. Recently, degradation with nanoparticles has attracted attention among other methods as it has important advantages such as rapid, low cost and high catalytic efficiency [26].

In this study, we have presented our new methodology on green synthesis of Dimrit raisin mediated AuNPs, their optimizations and characterizations. The concentrations of both Dimrit raisin extracts and Au solutions, synthesis time and synthesis temperature were investigated in detail for the formation of well-defined small and stable nanoparticles. Consequently, our new methodology has also provided guidance for the synthesis of other metal nanoparticles using different biological sources. Furthermore, synthesized AuNPs using Dimrit raisin extract were tested for their ability to degrade MB and MO dyes. Experimental results showed that AuNPs were very efficient for degradation of MB and MO dyes. As far as we can ascertain, this would be the first report using Dimrit raisin fabricated AuNPs and their catalytic activity for degradation of MB and MO dyes.

II. MATERIALS AND METHODS

A. MATERIALS AND REAGENTS

The ultrapure water (18 M Ω .cm) produced using PURIS purification system (Model: Expe-UP Series) was used to prepare all aqueous solutions employed during the synthesis procedures.

The gold salt (AuCl₄Na·2H₂O) was supplied from Sigma-Aldrich. MB and MO dyes were obtained from Merck and Aldrich, respectively. 0.2 M NaBH₄ solution was prepared from NaBH₄ salt (Fluka) by necessary dilution with ultrapure water.

The Dimrit raisins used for the synthesis of AuNPs were obtained from the local bazaar in Burdur City at Turkey. The obtained samples were cleaned thoroughly with 18 M Ω .cm ultrapure water. Then, raisins were dried in shade under the room temperature for one week. Afterwards, the samples were transferred into polyethylene bottles and stored at 4°C for until use.

B. SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES

To obtain the aqueous Dimrit raisin extract, 20 g of raisins were boiled in 1000 mL ultrapure water by reflux condenser at 100 °C for 5 minutes (min) and then cooled to ambient atmosphere. The obtained extract was then filtered with Whatman paper No.1 and the supernatant was used as reducing/stabilizing agents for the synthesis of AuNPs. Afterwards, 100 mL of 2.5×10⁻³ M AuCl₄Na·2H₂O solution was added into 1000 mL of 2% extract and they were mixed for 120 min at room temperature for the synthesis of AuNPs. After the synthesis, a drop of the synthesized aqueous AuNPs was deposited in TEM copper grids covered with carbon, allowed to evaporate at room temperature. Furthermore, the aqueous AuNPs were centrifuged at 4500 rpm for 30 min and kept overnight in an oven at 35 °C and the dried AuNPs were used for XRD. For FTIR analysis, an evaporator (Heidolph Laborota 4000) was used to remove all water from the both Dimrit raisin extract and AuNPs solutions at 25 °C. FTIR analysis was performed for both extract and AuNPs.

C. CHARACTERIZATION METHODS

Surface plasmon resonance (SPR) band of AuNPs was obtained by UV-Visible spectroscopy (PG Instruments TG 60). The morphology of the AuNPs was performed with Transmission Electronic Microscopy (TEM) analysis (Zeiss Leo 906E). The crystalline size and structural properties of the AuNPs were determined by XRD (Bruker D8 Advance) with Cu Ka radiation. Moreover, the surface capping of AuNPs was investigated by FTIR (Perkin Elmer Fronter).

D. DEGRADATION STUDIES OF MB AND MO DYES

We investigated the degradation of both MB and MO dyes by AuNPs used as catalyst in the presence of NaBH₄. The catalytic studies were performed in aqueous media at room temperature under neutral pH. In the degradation procedure, 1 mL of NaBH₄ (0.2 M) was added separately to 1 mL of MB or MO dyes (1 × 10⁻⁴ M) followed by the addition of 0.1 mL AuNPs and 0.9 mL ultrapure water. Then, the spectrums of MB and MO dyes were monitored separately by using UV–Visible spectrometer at different times. Moreover, the control experiments were also performed in the presence of dyes and NaBH₄ solution together without adding AuNPs. The degradation efficiencies of both MB and MO dyes by AuNPs were calculated by the following equation;

$$\text{Percentage of degradation} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 ,$$

where A_0 is the initial absorbance and A_t is the absorbance at t time [27].

Furthermore, the kinetics of the degradation of both MB and MO dyes using AuNPs were expressed as a pseudo first-order reaction by the following equation;

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt,$$

where k is pseudo first-order rate constant, A_0 is initial absorbance and A_t is the absorbance at t time [28].

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. OPTIMIZATION STUDIES FOR GOLD NANOPARTICLES

In this study, it was aimed to synthesize AuNPs with small size and high stability. Therefore, some important parameters were optimized such as extract concentration, metal salt concentration, synthesis time and synthesis temperature. Furthermore, optimum synthesis conditions were determined by evaluating the SPR bands obtained by UV-Vis spectrometer. The narrow of the SPR bands and the blue shift of the SPR bands are two important factors when evaluating SPR bands. While the narrow SPR band indicates that the nanoparticles formed are homogeneous, the wide SPR band shows the multiple distribution of the particles [29]. In addition, while the blue shift of the SPR bands indicates that the particle size of the nanoparticles is small size, the red shift of the SPR band indicates that the nanoparticles are large size [30].

Different concentrations of Dimrit raisin (0.5%; 1.0%; 1.5%; 2.0% and 2.5%) and Au solutions (10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M and 10^{-6} M) were prepared and Au solutions were added onto the Dimrit raisin extract as the ratio of 1:10 (v/v). The synthesis studies of AuNPs were carried out in the dark medium at room temperature. UV-Visible spectroscopy was used to observe the plasmon bands of AuNPs. The obtained SPR bands are shown in Figure 1a. When Figure 1a is evaluated, the narrowest and blue shifted band was obtained at 2% of extract concentration. Therefore, 2% was chosen as the optimum extract concentration. In addition, SPR bands of AuNP were obtained in the case of both 10^{-2} M and 10^{-3} M Au solutions and the SPR band was not observed at other concentrations. (10^{-1} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M and 10^{-6} M). Therefore, it was decided that the concentration range of 10^{-2} M and 10^{-3} M should be optimized in more detail.

The effects of different concentration of gold solutions varied from 10^{-3} M to 10^{-1} M (1.0×10^{-3} M, 2.5×10^{-3} M, 5.0×10^{-3} M, 7.5×10^{-3} M, 1.0×10^{-2} M, 2.5×10^{-2} M, 5.0×10^{-2} M, 7.5×10^{-2} M, 1.0×10^{-1} M) for the synthesis of AuNPs by using 2% Dimrit raisin extract were investigated again in detail at room temperature after 24 h synthesis time to decrease the particle size and to enhance the intensity of SPR. Compared to other concentrations, 2.5×10^{-3} M Au was chosen as the optimum Au concentration based on peak height and shape corresponding to higher and sharper peak (Figure 1b).

During the synthesis of metal nanoparticles, the optimum synthesis time should be also determined to complete nucleation and obtain stable nanoparticles. For this, the experiments were carried out between 0 h and 240 min (Figure 1b). As can be seen from Figure 1c, the formation of AuNPs was started within 4 min and the significant increase was not observed in the absorbance value after 120 min. Since 120 min would be sufficient for the formation of stable AuNPs, it was chosen as the optimum synthesis time.

So as to investigate the effect of temperature, the synthesis for 120 min synthesis time using both 2% Dimrit raisin extract and 2.5×10^{-3} M Au solution was conducted at 4°C, 25°C, 35°C, 40°C, 45°C and 55°C, respectively (Figure 1d). When the obtained SPR bands in Figure 1d were evaluated in detail, it

was determined that nanoparticle formation was low at +4 °C and almost same formations were obtained at other temperatures. Since high temperature have not a significant effect on the formation of AuNPs, 25 °C was chosen as the optimum synthesis temperature.

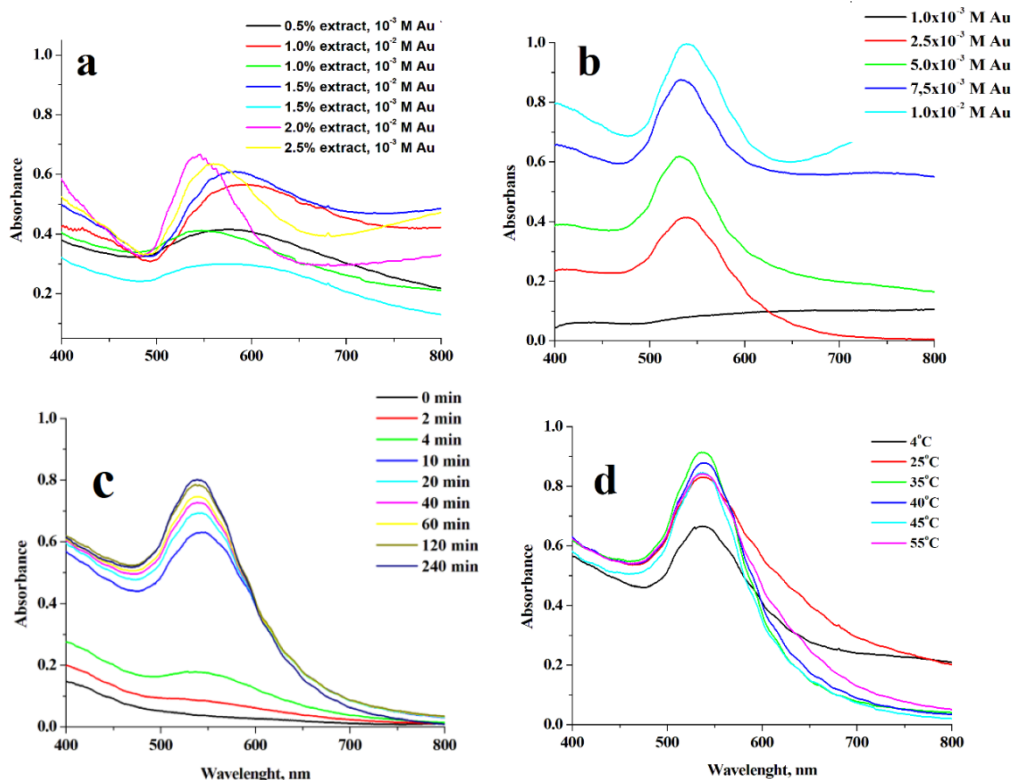


Figure 1. The optimum (a) Dimrit raisin extract concentration, (b) Au concentration for the synthesis of AuNPs, (c) synthesis time for AuNPs, (d) synthesis temperature for AuNPs.

The stability of AuNPs were also investigated by UV Visible spectroscopy at different synthesis time shown in Figure 2. The results showed that SPR bands were not shifted and the signals were not significantly changed with an increase of synthesis time. This result implied that the AuNPs were very stable without any aggregation.

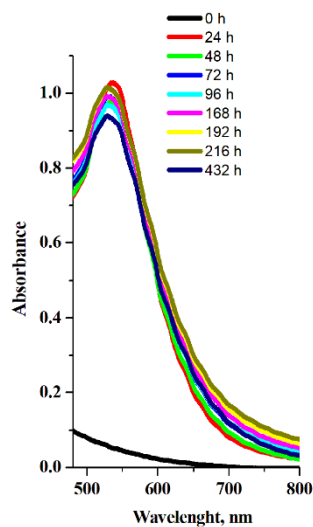


Figure 2. Stability study of AuNPs

B. CHARACTERIZATION STUDIES OF THE GOLD NANOPARTICLES

The several methods were used to determine the size, morphology and crystallinity of the synthesized AuNPs. The first observation for the formation of metal nanoparticle was the colour change of the synthesis medium. The instant colour change was observed from pale yellow to violet during the formation of AuNPs. The characteristic signal of AuNPs in UV-Visible spectroscopy was observed at 538 nm while Dimrit raisin extract itself did not present any signals close to the SPR band of the AuNPs. Moreover, the structures and sizes of the AuNPs were identified by TEM analysis and the Image-Pro Plus program was used to determine the dimensions of the obtained AuNPs. TEM results revealed spherical along with triangular and hexagonal shaped nanoparticles with an average size of 15 nm corresponding to optimum synthesized conditions shown in Figure 3a. The TEM image showed that the synthesized AuNPs were separated from each other by a homogenous separation. Moreover, it showed that some organic molecules in Dimrit raisin capped the AuNPs.

Additionally, the XRD analysis was also performed to verify the crystal structure of synthesized AuNPs. Figure 3b showed the XRD pattern of AuNPs prepared at optimum conditions. The characteristic peaks at 2θ corresponding to approximately 38.1° , 44.4° , 64.6° and 77.8° which can be indexed to planes (111), (200), (220) and (311) indicating the cubic crystal structure centered on the faces (FCC) of the Au (0) (PDF 00-004-0784).

FTIR measurements were also performed to identify the main functional groups on the Dimrit raisin, which played important role in reducing and capping AuNPs. Two FTIR spectra were shown in Figure 3c: Dimrit raisin and AuNPs, respectively. A broad band corresponding to the $-\text{OH}$ group was appeared at 3310 cm^{-1} for Dimrit raisin. This band was slightly shifted to 3300 cm^{-1} for AuNPs. The presence of bands for Dimrit raisin at 2939 cm^{-1} and 1639 cm^{-1} could be related to stretching of C-H and C=C groups, respectively. After the synthesis, these bands were appeared at 2935 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} for AuNPs. The observed band at 1418 cm^{-1} was due to C-C group for Dimrit raisin and this band was appeared at 1419 cm^{-1} for AuNPs. The bands at 1359 cm^{-1} and 1261 cm^{-1} were due to C-N group for Dimrit raisin. These bands were appeared at 1356 cm^{-1} and 1260 cm^{-1} for AuNPs. The band at 1030 cm^{-1} was attributed to C-N group for Dimrit raisin and this band was appeared at 1026 cm^{-1} for AuNPs. The main bands existing in FTIR spectrum of the extract were also present in FTIR spectrum of the synthesized AuNPs with lower intensities and slightly shifted. This is evident that the Dimrit raisin acts not only as reducing agent, but stabilizers too during the synthesis of AuNPs.

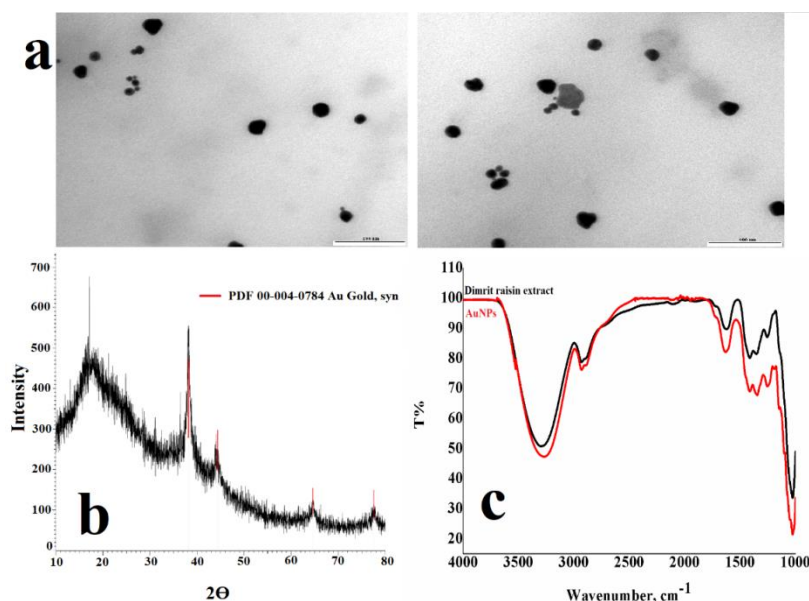


Figure 3. (a) TEM images of AuNPs, (b) XRD patterns of AuNPs (c) FTIR spectra of Dimrit raisin extract and AuNPs.

C. CATALYTIC ACTIVITY OF MB AND MO DYES

After the optimization studies of AuNPs were carried out, the catalytic activities of AuNPs were investigated for the colour removal of both MM and MO dyes which are frequently used in the textile industry and likely to be in wastewater. Both MB and MO dyes show maximum absorption peaks in UV-Visible spectrometer at 665 nm [31] and 465 nm [32], respectively. The catalytic activities of the obtained AuNPs were studied for the degradation of both MB and MO dyes with NaBH_4 used as reducing agent. Moreover, the degradations of both MB and MO dyes based on reduction were examined by evaluating the absorbance values at these wavelengths in the certain time intervals. The UV-Visible spectrums of both MB and MO dyes with only presence of NaBH_4 were shown in Figure 4a and 4b, respectively. As shown in both Figures, the absorption peaks of both dyes were slowly decreased with time. It was determined that the degradation reactions of MO and MB dyes were proceeded very slowly when NaBH_4 was only used. Then, the usability of AuNPs were investigated to accelerate this reaction as catalysts. In the degradation of dyes, NaBH_4 is acted as both electron donor and hydrogen donor, and nanoparticles are played a role as electron transfer mediator. Nanoparticles with a high surface-to-volume ratio are provided more catalytic sites and lower the activation energy. Therefore, nanoparticles catalyse the degradation of dyes [33]. The activities of AuNPs as catalysts were given in Figure 4c and Figure 4d. As illustrated in Figure 4c and Figure 4d, degradation rates based on the degradation of MB and MO by NaBH_4 of both dyes were also accelerated with the presence of AuNPs. The maximum degradation for the absorption intensity of MB and MO dyes was obtained with the presence of both AuNPs and NaBH_4 solution at 7 min and 11 min, respectively (Figure 4c and Figure 4d).

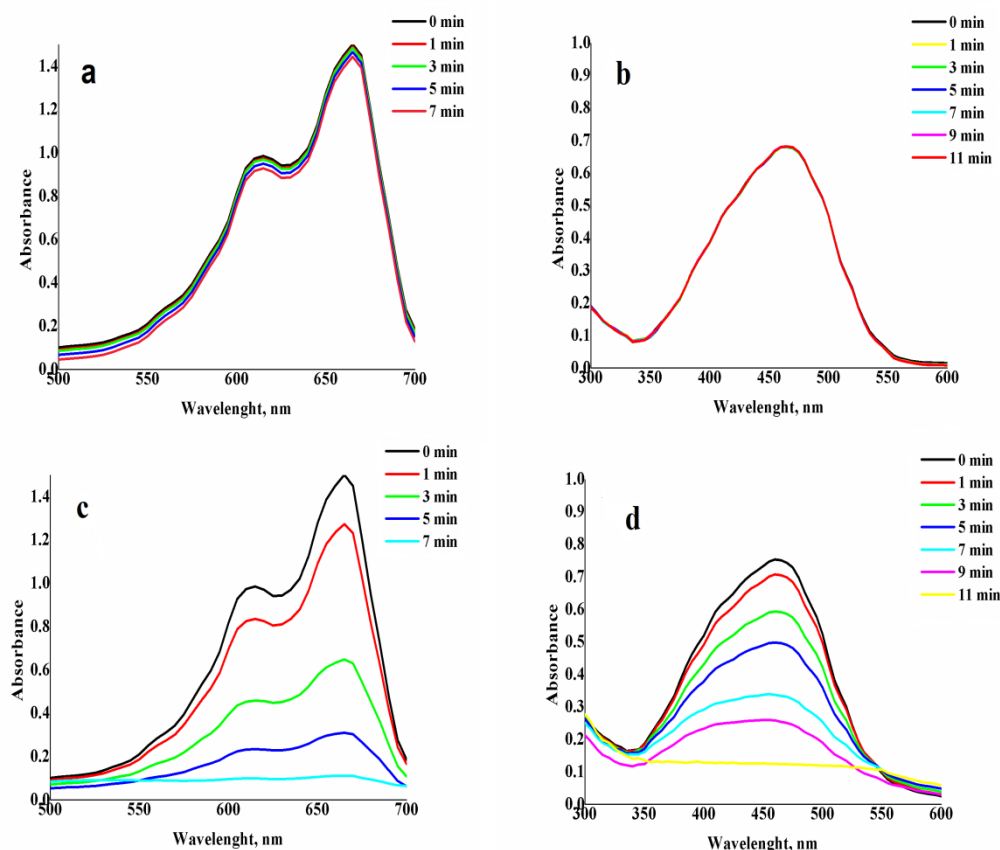


Figure 4. UV-Vis absorption spectra of (a) MB in the presence of only NaBH_4 at time course intervals (b) MO in the presence of only NaBH_4 at time course intervals (c) MB in the presence of both NaBH_4 and AuNPs at time course intervals (d) MO in the presence of both NaBH_4 and AuNPs at time course intervals.

At that times, the dye degradation percentage of MB and MO dyes were found to be 93% and 83%, respectively (Figure 5a). Furthermore, the degradation kinetics of MB and MO dyes were also obtained by plotting the $\ln(A_t/A_0)$ versus time shown in Figure 5b. The kinetic reaction rate constants determined from the degradation of MB and MO dyes were found to be 0.403 min^{-1} ($R^2= 0.9904$), and $0,166 \text{ min}^{-1}$ ($R^2= 0.934$), respectively. The experimental results showed that the presence of AuNPs even at small volumes of 0.1 mL showed effective catalytic activity for the degradation of MB and MO dyes.

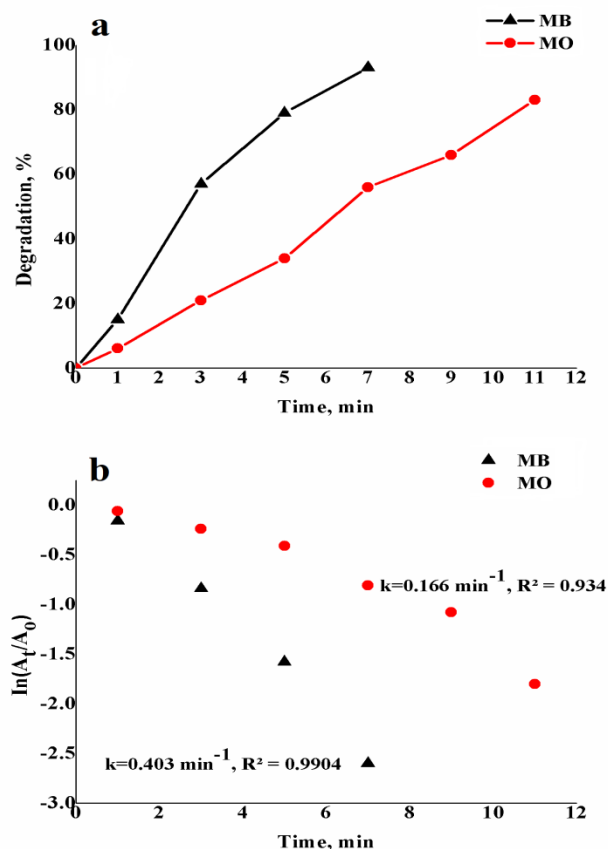


Figure 5. (a) The change of degradation efficiency for MB and MO (b) Plot of $\ln(A_t/A_0)$ versus time for the catalytic degradation of MB and MO by AuNPs.

IV. CONCLUSION

A facile, simple, and green method for the synthesis of AuNPs were successfully developed using Dimrit raisin. The effect of various experimental parameters, such as concentrations of Dimrit raisin extract and Au solutions, synthesis time and synthesis temperature were investigated in detail, respectively. The optimization study was found to be very crucial because AuNPs occurred immediately after mixing 2% extract with $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Au based on changing the coloration from pale yellow to violet but higher SPR band and lower size of AuNPs received for 120 min synthesis time and that was not changed for further values. Additionally, synthesized AuNPs were still stable and no precipitation occurred up to 432 h. The average size of the spherical shaped AuNPs was found to be 15 nm using optimum synthesis conditions. Furthermore, the catalytic activity of AuNPs was tested for the degradation of MB and MO dyes based on the reduction by NaBH_4 . The obtained results showed that the presence of AuNPs even at small volumes of 0.1 mL showed effective catalytic activity for the degradation of MB and MO dyes. As a result, the obtained AuNPs using Dimrit raisin can be efficiently used in dye treatment and water purification systems.

ACKNOWLEDGMENT: This research was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Coordinator (Project no: 0501-DR-18).

V. REFERENCES

- [1] N. Abdel-Raouf, N.M. Al-Enazi and I.B.M. Ibraheem, "Green biosynthesis of gold nanoparticles using *galaxaura elongata* and characterization of their antibacterial activity," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. 3029–3039, 2017.
- [2] P.N. Sibiya, M.J. Moloto, "Synthesis, characterisation and antimicrobial effect of starch capped silver sulphide nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," *International Journal of Nanotechnology*, vol. 14, pp. 385-398, 2017.
- [3] E.F. Aboelfetoh, R.A. El-Shenody and M.M. Ghobara, "Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles using green algae (*Caulerpa serrulata*): reaction optimization, catalytic and antibacterial activities," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol.189, pp. 349-363, 2017.
- [4] N. Fattori, C.M. Maroneze, L.P.D. Costa, M. Strauss, I.O. Mazali and Y. Gushikem, "Chemical and photochemical formation of gold nanoparticles supported on viologen-functionalized SBA-15", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 437, pp. 120– 126, 2013.
- [5] K. Soliwoda, M. Rosowski, E. Tomaszewska, B. Tkacz-Szczesna, G. Celichowski, M. Psarski, and Grobelny, "Synthesis of monodisperse gold nanoparticles via electrospray-assisted chemical reduction method in cyclohexane," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 482, pp. 148–153, 2015.
- [6] S. Eustis, H. Hsu and M.M. El-Sayed, "Aspect ratio dependence of the enhanced fluorescence intensity of gold nanorods: experimental and simulation study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 11, pp. 4811-4815, 2005.
- [7] V.K. Meader, M.G. John, L.M.F. Batista, S. Ahsan, and K.M. Tibbetts, "Radical chemistry in a femtosecond laser plasma: photochemical reduction of Ag⁺ in liquid ammonia solution," *Molecules*, vol. 23, pp. 532-544, 2018.
- [8] J.P. Winiarski, M.R. de Barros, H.A. Magosso and C.L. Jost, "Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 251, pp. 522–531, 2017.
- [9] T.E. Saraswati, Y.P. Putra, M.R. Ihsan, Isnaeni and Y. Herbani, "Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) substrate of colloidal ag nanoparticles prepared by laser ablation for ascorbic acid detection," *Molecules*, vol. 13, no. 1, pp. 48 – 55, 2018.
- [10] A.A.A. Aljabali, Y. Akkam, M.S. Al Zoubi, K.M. Al-Batayneh, B. Al-Trad, O.A. Alrob, A.M. Alkilany, M. Benamara and D.J. Evans, "Synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of *Ziziphus zizyphus* and their antimicrobial activity," *Nanomaterials*, vol. 8, pp. 174-188, 2018.
- [11] U.K. Sur, B. Ankamwar, S. Karmakar, A. Halder and P. Das, "green synthesis of silver nanoparticles using the plant extract of Shikakai and Reetha," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, pp. 2321–2329, 2018.

- [12] G. Lakshmanan, A. Sathiyaseelan, P.T. Kalaichelvan and K. Murugesan, "Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles using fruit extract of *Cleome viscosa* L.: assessment of their antibacterial and anticancer activity," *Karala International Journal of Modern Science*, vol. 4, pp. 61-68, 2018.
- [13] A. Basu, S. Ray, S. Chowdhury, A. Sarkar, D.P. Mandal, S. Bhattacharjee and S. Kundu, "Evaluating the antimicrobial, apoptotic, and cancer cell gene delivery properties of protein-capped gold nanoparticles synthesized from the edible mycorrhizal fungus *Tricholoma crissum*," *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, pp. 154-169, 2018.
- [14] R.K. Thakur and P. Shirkot, "Molecular identification of gold nanoparticles synthesizing bacteria through in silico methods," *International Journal of Chemical Studies*, vol. 6, no. 1, 218-226, 2018.
- [15] N. Vigneshwaran, R.P. Nachane, R.H. Balasubramanya and P.V. Varadarajan, "A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch," *Carbohydrate Research*, vol. 341, pp. 2012-2018, 2006.
- [16] B. Yang, J. Chou, X. Dong, C. Qu, Q. Yu, K.J. Lee and N. Harvey, "Size-controlled green synthesis of highly stable and uniform small to ultrasmall gold nanoparticles by controlling reaction steps and pH," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 8961-8967, 2017.
- [17] C. Yuan, C. Huo, S. Yu and B. Gui, "Biosynthesis of gold nanoparticles using *Capsicum annuum* var. *grossum* Pulp extract and its catalytic activity," *Physica E*, vol. 85, pp. 19-26, 2017.
- [18] C. Fang, R. Dharmarajan, M. Megharaj and R. Naidu, "Gold nanoparticle-based optical sensors for selected anionic contaminants," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 86, pp. 143-154, 2017.
- [19] H. Singh, J. Du, P. Singh and T.H. Yi, "Ecofriendly synthesis of silver and gold nanoparticles by *Euphrasia officinalis* leaf extract and its biomedical applications," *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, vol. 46, no. 6, pp. 1163-1170, 2018.
- [20] S. Amdouni, Y. Cherifi, Y. Coffinier, A. Addad, M.A. Zaïbie, M. Oueslati and R. Boukherroub, "Gold nanoparticles coated silicon nanowires for efficient catalytic and photocatalytic applications," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 75, pp. 206-213, 2018.
- [21] R. Vijayan, S. Joseph and B. Mathew, "*Indigofera tinctoria* leaf extract mediated green synthesis of silver and gold nanoparticles and assessment of their anticancer, antimicrobial, antioxidant and catalytic properties," *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, vol. 46, no. 4, pp. 861-871, 2018.
- [22] C. Satriano, A. Munzone, L.M. Cucci, C. Giacomelli, M.L. Trincavelli, C. Martini, E. Rizzarelli and D.L. Mendola, "Angiogenin-mimetic peptide functionalised gold nanoparticles for cancer therapy applications," *Microchemical Journal*, vol. 136, pp. 157-163, 2018.
- [23] N. Garg, S. B.L. Rastogi, A. Ballal and M.V. Balaramakrishna, "Synthesis and Characterization of L-asparagine stabilised gold nanoparticles: catalyst for degradation of organic dyes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 232 pp. 118126, 2020.
- [24] T. Varadavenkatesan, R. Selvaraj and R., Vinayagam, "Green synthesis of silver nanoparticles using *Thunbergia grandiflora* flower extract and its catalytic action in reduction of Congo red dye," *Materials Today: Proceedings*, vol. 23, pp. 39-42, 2020.






- [25] P. Kumari and Abha Meena, "Green synthesis of gold nanoparticles from lawsoniainermis and its catalytic activities following the langmuir-hinshelwood mechanism," *Colloids and Surfaces A* vol. 606 pp. 125447, 2020.
- [26] T. Rasheed, F. Nabeel, M. Bilal and H.M.N. Iqbal, "Biogenic synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles for catalytic reduction of direct yellow-142 and methyl orange dyes," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 19, pp. 101154, 2019.
- [27] M. Sivaramakrishnan, V.J. Sharavanan, D.K. Govindarajan, Y. Meganathan, B.S. Devaraj, S. Natesan, R. Kothandan and K. Kandaswamy, "Green synthesized silver nanoparticles using aqueous leaf extracts of *Leucas aspera* exhibits antimicrobial and catalytic dye degradation properties," *SN Applied Sciences*, vol. 1, pp. 208-215, 2019.
- [28] H. Veisi, S. Azizi and P. Mohammadi, "Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by *Thymbra spicata* extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water," *Journal of Cleaner Production*, vol. 170, pp. 1536-1543 2018.
- [29] J.P. Oliveira, A.R. Prado, W.J. Keijok, M.R.N. Ribeiro, M.J. Pontes, B.V. Nogueira, M.C.C. Guimarães, "A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modelling," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, pp. 216–226, 2020.
- [30] J.Krajczewski, K. Kołataj and A. Kudelski, "Plasmonic nanoparticles in chemical analysis," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 17559–17576, 2017.
- [31] M. Jayapriya, D. Dhanasekaran, M. Arulmozhi, E. Nandhakumar, N. Senthilkumar and K. Sureshkumar, "Green synthesis of silver nanoparticles using *Piper longum catkin* extract irradiated by sunlight: antibacterial and catalytic activity," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, pp. 3617–3631, 2019.
- [32] M.A.J. Kouhbanani, N. Beheshtkhoo, S. Taghizadeh, A.M. Amani and V. Alimardani, "One-step green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using aqueous leaf extract of *Teucrium polium* and their catalytic application in dye degradation," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, pp. 015007, 2019.
- [33] T.N.J. I. Edison, R. Atchudan, M.G. Sethuraman, Y.R. Lee, "Reductive-degradation of carcinogenic azo dyes using *Anacardium occidentale* testa derived silver nanoparticles," *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* vol. 162, pp. 604–610, 2016.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

1-(4-klorofenil)-3-metil-5-{4-[(2-metilfenil)metoksi]fenil}-1H-pirazol'ün Kristal Yapısı ve Hirshfeld Yüzey Analizi

 Abdullah AYDIN^{a,*},  Sümeyye TURANLI^b,  Mehmet AKKURT^c,  Erden BANOĞLU^b,
 Nefise ÖZÇELİK^d

^a Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Eğitim Fakültesi, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, TÜRKİYE

^b Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, Eczacılık Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, TÜRKİYE

^c Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, TÜRKİYE

^d Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: aaydin@kastamonu.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.823399

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, 1-(4-klorofenil)-3-metil-5-{4-[(2-metilfenil)metoksi]fenil}-1H-pirazol bileşiğinin X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile kristal yapısının ve Hirshfeld yüzey analizinin araştırılmasıdır. Kapalı formülü $C_{24}H_{21}ClN_2O$ olan bu bileşikte; 4-klorofenil, 2-metilfenil ve benzen halkaları, 3-metil-1H-pirazol halkasına göre sırasıyla 59.8 (2), 25.2 (2) ve 45.6 (2)° lik dihedral açılarıyla yönelenmektedirler. Moleküller, moleküler paketlemenin dengelenmesine katkıda bulunmak için moleküller arası C-H \cdots π etkileşimleriyle bağlanmıştır. Ayrıca bileşikteki supramoleküler etkileşimleri doğrulamak ve ölçmek için Hirshfeld yüzey analizi kullanılmıştır. Elde edilen veriler, kristal paketlemede en önemli katkıların H \cdots H (%49.8), H \cdots C/C \cdots H (%27.6) ve H \cdots Cl/Cl \cdots H (%10.4) etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, Antikanser, Pirazol halkası, C-H \cdots π etkileşimleri, Hirshfeld yüzey analizi

Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of 1-(4-chlorophenyl)-3-methyl-5-{4-[(2-methylphenyl)methoxy]phenyl}-1H-pyrazole

ABSTRACT

The aim of the present work is to explore crystal structure and hirshfeld surface analysis of 1-(4-chlorophenyl)-3-methyl-5-{4-[(2-methylphenyl)methoxy]phenyl}-1H-pyrazole. In the title compound, $C_{24}H_{21}ClN_2O$, the 4-chlorophenyl, 2-methylphenyl and benzene rings are oriented with dihedral angles of 59.8 (2), 25.2 (2) and 45.6 (2)°, respectively, with respect to the 3-methyl-1H-pyrazole ring. Molecules are linked by intermolecular C-H \cdots π interactions to contribute to the stabilization of the molecular packing. Hirshfeld surface analysis has been used to confirm and quantify the supramolecular interactions and report that the most important contributions for the crystal packing are from H \cdots H (49.8%) and H \cdots C/C \cdots H (27.6%) and H \cdots Cl/Cl \cdots H (10.4%) interactions.

Keywords: Crystal structure, Anticancer, Pyrazole ring, C-H \cdots π interactions, Hirshfeld surface analysis

I. GİRİŞ

İlaç keşif ve geliştirme çalışmalarında sentezlenen bileşiklerin yapılarında bulunan atom veya gruplarının uygun organizasyonu farklı farmakolojik etkilerin ortaya çıkmasına neden olarak eczacılık ve tıp alanında yeni tedavi yöntemlerinin geliştirilmesi için kullanılmaktadır [1].

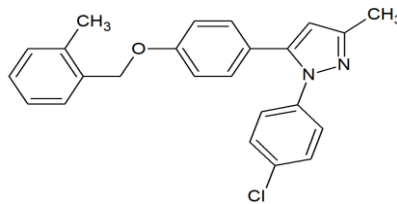
Biyolojik hedef ile etkileşimde stratejik önemi olan pirazol halkasının bitişik konumlarında iki aril halkasının sübtitüe edildiği yapılar visinal diaril pirazoller olarak belirtilmektedir. Literatürde geniş bir biyolojik aktivite spektrumu taşıyan, visinal diaril heterosiklik halka içeren çok çeşitli terapötik olarak etkili bileşikler bildirilmiştir [2]. Heterosiklik bileşikler arasında, visinal diaril pirazoller, klinik olarak potansiyel taşıyan birçok ilacın bulunduğu kimyasal sınıfı temsil eder. Bu heterosiklik kimyasal yapı iskeletini taşıyan ilaç veya ilaç aday molekülleri NSAEİ (non-steroidal antienflamatuar ilaç), antikanser, antidepresan, antiviral, antioksidan gibi geniş bir farmakolojik aktivite yelpazesini kapsamaktadır. Özellikle antikanser etkili ilaç adaylarının geliştirilmesi üzerine yürütülen çalışmalarda visinal diarilpirazol halka sistemini taşıyan bileşiklerle antikanser aktivite arasında yakın bir ilişki olduğu görülmektedir [3-11].

Medisinal kimya açısından ayrıcalıklı yapı olarak nitelendirilen ve farmakolojik öneme sahip bileşiklerin yapısal özelliklerinin anlaşılabilmesi için kimyasal yapılarının belirlenmesi X-ışınları kırınım yöntemiyle yapılabilmektedir. Ayrıca, bileşik içerisinde bulunan fonksiyonel grupların üç boyutlu olarak tam şeklinin elde edilebilmesi, bileşikteki atomların nereden ve nasıl bağlandıklarının tespit edilebilmesi yine bu yöntemle mümkündür. Bu çalışmada, önemli antikanser etkiye sahip olan $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin kristal yapısı aydınlatılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ BİLEŞİĞİNİN SENTEZ VE KRİSTALLENDİRİLMESİ

1-(4-((2-metilbenzil)oksi)fenil)bütan-1,3-dion (282 mg, 1 mmol) ve 4-klorofenilhidrazin (197 mg, 1.1 mmol) metanolde çözülüp üzerine Et_3N (73.5 μ L, 1.0 mmol) eklendi. Elde edilen reaksiyon karışımı 4 saat boyunca geri çeviren soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon ortamı rota evaporatör yardımıyla kuruluğa kadar uçuruldu. Ardından distile su eklenerek etil asetat ile 2 defa ekstre edildi (2 x 50 ml), organik fazlar toplanarak susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve organik faz kuruluğa kadar tekrar uçuruldu. Ham ürün, su-asetonitrilden oluşan bir mobil faz kullanılarak preparatif yüksek basınçlı sıvı kromatogafi yöntemi ile saflaştırıldı (gradyan elüsyonu, asetonitril, % 60 \rightarrow % 100, 10 dakika). Şematik görünümü Şekil 1’de gösterildiği gibi elde edilen bu saf ürün metanolden yeniden kristallendirildi ve X-ışınları kırınımı için kullanılabilir hale getirildi. Verim: %54, Erime noktası: 111.8-113.6 $^{\circ}C$. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 2.37 (3H, s), 2.38 (3H, s), 5.03 (2H, s), 6.25(1H, s), 6.93 (2H, d, $J=8.8$ Hz), 7.14 (2H, d, $J=8.8$ Hz), 7.21-7.30 (7H, m), 7.38-7.41 (1H, m). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 13.52, 18.89, 68.63, 107.68, 114.83, 123.04, 126.06, 126.16, 128.43, 128.65, 128.98, 129.96, 130.46, 132.59, 134.38, 136.70, 138.68, 143.61, 149.71, 158.96. HRMS (m/z): $[M+H]^+$ $C_{24}H_{22}ClN_2O$ bileşiği için hesaplanan: 389.1421; bulunan: 389.1413’tür.



Şekil 1. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin kimyasal diyagramı

B. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Çalışmada, 0.91×0.38×0.18 mm boyutlarına sahip, prizmatik şekilli ve yarı saydam krem renkli tek kristalin verileri Bruker APEX2 [12] difraktometresi ile, $\lambda=0.71073$ Å dalga boyuna sahip ve Mo K α ışınları kullanılarak 296 K oda sıcaklığında toplanmıştır. Veri arıtma ve indirgeme süreçlerinde SAINT [12] programı kullanılmıştır. Toplam 18626 yansımanın 4942'si bağımsız yansımadır. Bağımsız yansımalarla soğurma düzeltmesi uygulanmış ve $I>2\sigma(I)$ koşulunu sağlayan 2460 yansıma, gözlenen yansıma olarak belirlenmiştir. Bileşiğin kristal yapısı direkt yöntemler kullanılarak SHELXT-2014/4 [13] kristal yapı çözüm programıyla çözüldü ve hidrojen atomları hariç bileşikteki tüm atomların konumları belirlendi. Daha sonra full-matrix en küçük kareler yöntemi ile SHELXL-2018/3 [14] programı kullanılarak yapı arıtımı yapılmıştır. Karbon atomlarına bağlanan bütün hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş ve C-H bağ uzunlukları 0.93 ve 0.97 Å olarak sabitlenmiştir. ORTEP-3 çizim [15] ve PLATON hesaplama [16] programları kullanılarak molekül modeli ve paketlenmesi ile ilgili şekiller çizilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. SPEKTRAL ÇALIŞMALAR

Sentezlenen bileşik, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri ile karakterize edilmiştir. CDCl_3 çözeltilisinde elde edilen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verileri yapısal sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$ bileşiğine ait önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Bileşiğin önemli $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları

| $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ) | $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ) |
|--|---|
| 2.37 (3H, s) | 13.52 |
| 6.93 (2H, d, $J=8.8$ Hz) | 128.43 |
| 7.14 (2H, d, $J=8.8$ Hz) | 143.61 |
| 7.21-7.30 (7H, m) | 149.71 |
| 7.38-7.41 (1H, m) | 158.96 |

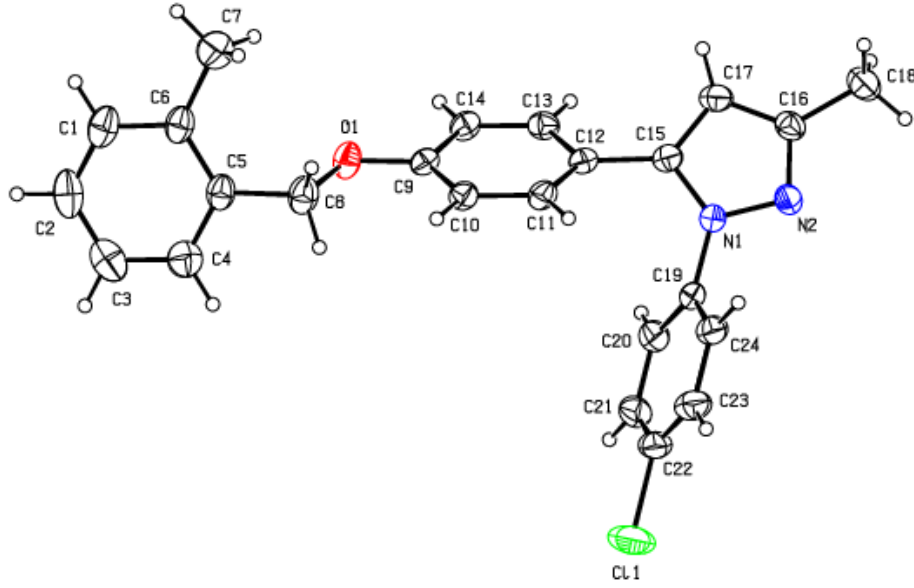
B. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$ BİLEŞİĞİNİN KRİSTAL YAPISI

Literatüre göre, Şekil 1'de kimyasal açık formülü görülen 1-(4-klorofenil)-3-metil-5-{4-[(2-metilfenil)metoksi]fenil}-1H-pirazol ($\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$) bileşiğinin ilk kez tek kristali elde edilip yapısı çözüldü. Seçilen tek kristalin şiddet verileri X-ışını difraktometresi ile toplandı ve elde edilen veriler kristalografi çalışmalarında kullanılan bilgisayar programları aracılığı ile incelenerek kristalin yapısı çözüldü. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}$ bileşiğinin atom numaralı ORTEP gösterimi Şekil 2' deki gibidir. Şekil 2' de gösterilen molekülün, H atomları dışındaki atomlarının yerdeğiştirme elipsoidleri %30 olasılıkla çizilmiştir. Molekülle ilgili parametreler, veri toplama, yapı çözüm ve arıtım bilgileri Tablo 2' de verilmiştir. Bileşiğin tek kristalinin triklinik $P-1$ uzay grubunda kristallendiği, birim hücresinde iki molekül bulunduğu tespit edilmiştir.

Tablo 2. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ tek kristalinin parametre, yapı çözüm ve arıtım bilgileri

| Kristal Parametreleri | |
|---|---|
| CCDC No | 2023972 |
| Kimyasal Formül | $C_{24}H_{21}ClN_2O$ |
| Formül Ağırlığı, M_r (a.k.b.) | 388.88 |
| Sıcaklık (K) | 296 |
| Kristal Sistemi | Triklinik |
| Uzay Grubu | $P-1$ |
| Birim Hücre Parametreleri | |
| a, b, c (Å) | 6.3410 (7), 10.9438 (11), 15.4712 (15) |
| α, β, γ (°) | 80.533 (6), 86.420 (7), 76.528 (7) |
| Kristal Boyutları (mm) | 0.91×0.38×0.18 |
| Hacim, V (Å ³) | 1029.53 (19) |
| Z | 2 |
| Soğurma Katsayısı, μ (mm ⁻¹) | 0.20 |
| F000 | 408 |
| Yoğunluk, D_x (Mg/m ³) | 1.254 |
| Veri Toplama | |
| Difraktometre | Bruker APEX-II CCD |
| Veri Toplama Aralığı, θ (°) | 1.254- 28.31 |
| İndeks Aralığı | |
| h_{min}, h_{max} | -8→8 |
| k_{min}, k_{max} | -14→14 |
| l_{min}, l_{max} | -20→20 |
| Veri Toplama Yöntemi | f ve ω scans |
| Ölçülen Yansıma | |
| Bağımsız Yansıma | 18626 |
| Gözlenen Yansıma $I > 2\sigma(I)$ | 4942 |
| Soğurma Düzeltmesi | 2426 |
| T_{min}, T_{max} | Multi-scan, SADABS V2014/4 (Bruker AXS) |
| R_{int} | 0.73, 0.96 |
| R_{int} | 0.069 |
| Verilerin Arıtılması | |
| Yansıma Sayısı | 4942 |
| Parametre Sayısı | 255 |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 0.089 |
| $wR(F^2)$ | 0.183 |
| S | 1.20 |
| $\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³) | 0.27; -0.25 |

Tablo 2' de gösterilen $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ değeri, çalışmada kullanılan tek kristalin kalitesinin zayıf olması kırınım piklerinin şiddetlerini etkilediği için beklenenden biraz büyük elde edilmiştir.



Şekil 2. Bileşiğin atomlarının numaralandırılmış görünüşü

Şekil 2’de de görüldüğü gibi, 4-kloro-fenil, 2-metil-fenil ve nenzen halkaları, 3-metil-1H-pirazol halkasına göre sırasıyla 59.8 (2), 25.2 (2) ve 45.6 (2)° dihedral açılarıyla yönelimlidir. 2-metilfenil ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı 69.3 (2)° iken, 4-kloro-fenil halkası, 2-metil-fenil ve benzen halkalarıyla sırasıyla, 57.3 (2) ve 62.79 (19)°’lik dihedral açılar yaptığı görülmüştür. C5–C8–O1–C9 and C20–C21–C22–C11 torsiyon açıları -176.2(3) ve -179.9(3)°’dir. Bu çalışmada $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğine ait tüm bağ ve açı değerleri normal değerlerde ve tutarlıdır. Elde edilen bu sonuçların, literatürde yapılmış diğer benzer çalışmaların sonuçlarıyla [17, 18] benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bileşiğin seçilmiş bağ uzunluğu, bağ açısı ve torsiyon açısı değerleri Tablo 3’ te verilmiştir.

Tablo 3. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunluğu (Å), bağ açısı (°) ve torsiyon açı değerleri

| | | | |
|---------------|------------|-----------------|------------|
| N1–N2 | 1.369 (4) | C15–N1 | 1.354 (5) |
| C19–N1 | 1.429 (4) | C22–C11 | 1.740 (4) |
| C9–O1 | 1.372 (4) | C23–C24 | 1.381 (5) |
| O1–C9–C10 | 125.0 (3) | C6–C5–C8 | 121.8 (4) |
| N1–C15–C17 | 105.6(3) | N2–C16–C17 | 110.5 (3) |
| C24–C19–N1 | 119.9 (3) | C23–C22–C11 | 119.1 (4) |
| C6–C1–C2–C3 | -0.5 (7) | C11–C22–C23–C24 | 179.8 (3) |
| O1–C9–C14–C13 | -178.4 (3) | C17–C15–N1–C19 | -176.5 (4) |
| C17–C15–N1–N2 | 0.1(4) | C5–C8–O1–C9 | -176.2 (3) |

1-(4-klorofenil)-3-metil-5-[4-[(2-metilfenil)metoksi]fenil]-1H-pirazol isimli molekülün pirazol halkasında üçüncü pozisyonda sadece bir metil grubu olduğu gözlemlenmiştir. Bileşikte karşılık gelen değerler sırasıyla; 57.3 (2), 62.79 (19)° ve 69.3 (2)°’dir. Ayrıca, 2-metilfenil ve benzen halkaları arasındaki dihedral açı 77.07 (9)°’dir. Bileşikte karşılık gelen bu değerler sırasıyla 57.3 (2), 62.79 (19)° ve 69.3 (2)°’dir.

Muhtemelen daha büyük açı, metoksifenil ve kloro-fenil grupları ile pirazol halkasındaki bitişik metil ikame edicisi arasındaki sterik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Benzer bir sonucun, [3-(4-metilfenil)-1-fenilpirazol-5-il] asetonitril [19]’de gözlemlendiği görülmüştür. Şekil 2’ de görüldüğü gibi, molekül çiftleri moleküller arası C–H···O hidrojen kontakları ve C–H··· π etkileşimleri ile birbirlerine bağlıdır. Burada moleküller, moleküler paketlemenin dengelenmesine katkıda bulunmak için sadece C–H··· π etkileşimleriyle birbirlerine bağlanmıştır.

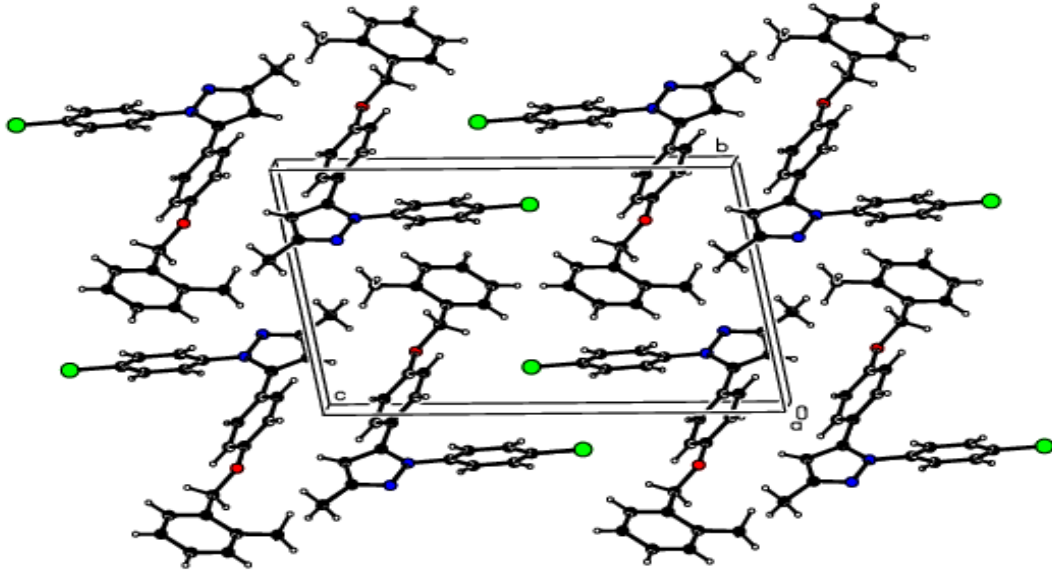
Kristal yapıda, C—H $\cdots\pi$ etkileşimleri molekülleri birbirine bağlamaktadır (Tablo 4). Burada π – π yığılma etkileşimleri gözlemlenmemiştir. Şekil 3’ te görüldüğü gibi molekülün paketlenme biçimi a-ekseni boyuncadır.

Tablo 4. Hidrojen bağ parametreleri (Å, °)

| D—H \cdots A | D—H | H \cdots A | D \cdots A | D—H \cdots A |
|------------------------------------|------|--------------|--------------|----------------|
| C2—H2 \cdots Cg4 ⁱ | 0.93 | 2.94 | 3.692(6) | 139 |
| C14—H14 \cdots Cg1 ⁱⁱ | 0.93 | 2.93 | 3.472(4) | 118 |

Simetri kodları: (i) $x+2, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$.

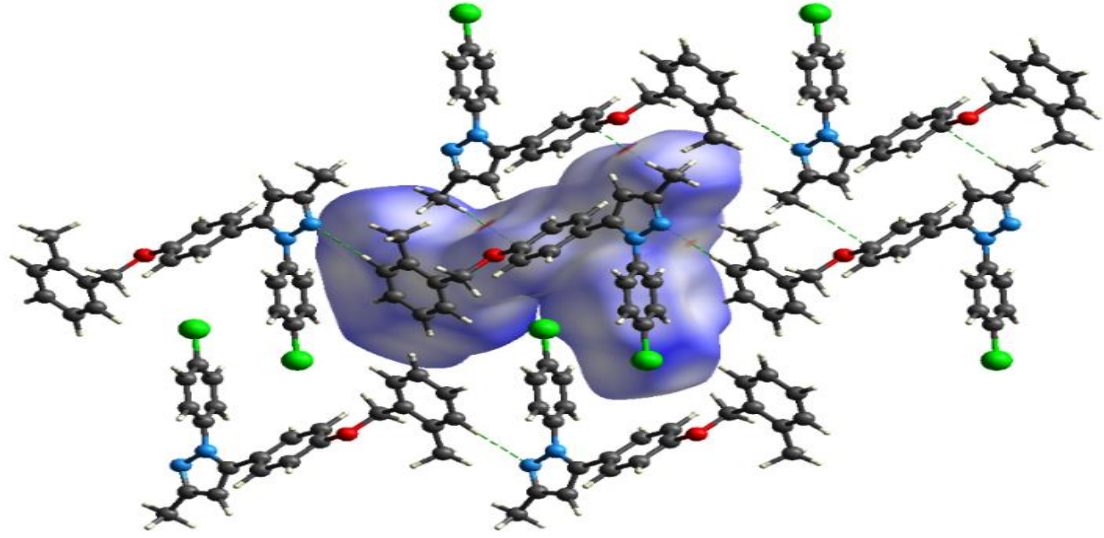
Burada, Cg1 ve Cg4, sırasıyla, N1/N2/C15–C17 pirazol ve C19–C24 klorofenil halkalarının ağırlık merkezleridir.



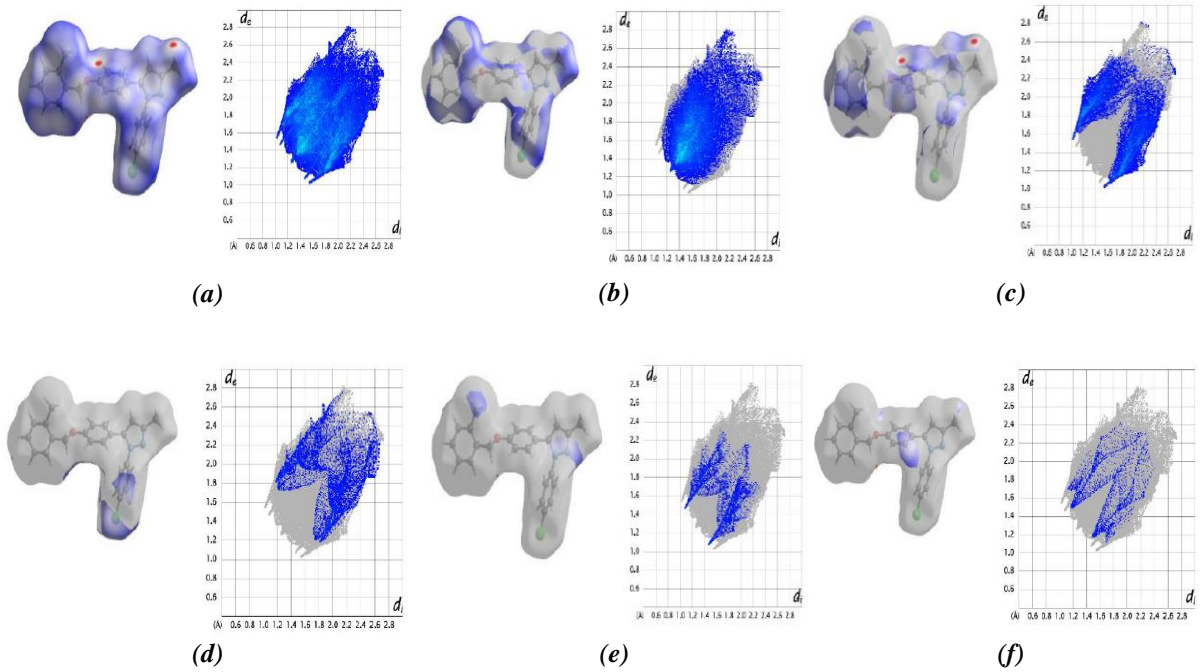
Şekil 3. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin kristal yapısının a akseni boyunca çizilen görüntüsü

C. HIRSHFELD YÜZEY ANALİZİ

$C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin hidrojen bağları oluşturma potansiyeline sahip atomların yerini ve bu etkileşimlerin sayısal oranını araştırmak için Hirshfeld yüzey analizi yapılmıştır [20, 21]. Atomik koordinatları kullanarak Hirshfeld yüzeyini ve iki boyutlu parmak izi grafiklerini [23, 24] (Şekil 4 ve 5) oluşturmak için *Crystal Explorer17.5* programı kullanılmıştır [22].



Şekil 4. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin normalize temas mesafeli (d_{norm}) Hirshfeld yüzeyi



Şekil 5. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin Hirshfeld yüzeyine çeşitli etkileşimlerin iki boyutlu parmak izi grafikleri ve göreceli katkıları (a) Tamamı...Tamamı (%100), (b) $H \cdots H$ (%49.8), (c) $H \cdots C/C \cdots H$ (%27.6), (d) $H \cdots Cl/Cl \cdots H$ (%10.4), (e) $H \cdots N/N \cdots H$ (%5.9) ve (f) $H \cdots O/O \cdots H$ (%3.1)

Kırmızı olarak gösterilen noktalar, yüzey üzerindeki daha yakın noktaları ve negatif d_{norm} değerlerini göstermekte ve $C-H \cdots N$ [(C1) H1...N2 (N1)] ve $C-H \cdots \pi$ [(C2) C1...H20 (C20) ve (C18) H18C...C9 (O1)] etkileşimlerine karşılık gelmektedir. Bileşikteki atomlar arası kısa etkileşimlerden bazıları Tablo 5' te gösterilmiştir.

Tablo 5. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinde seçilmiş bazı atomlar arası etkileşimler

| Etkileşim | Uzaklık | Simetri işlemi |
|-----------------------|---------|-----------------------|
| (C10) H10...Cl1 (C22) | 3.02 | - x, 2 - y, 1 - z |
| (C23) H23...Cl1 (C22) | 3.14 | - 1 - x, 2 - y, 1 - z |
| (C8) O1...H11 (C11) | 2.78 | 1 + x, y, z |
| (N1) N2...H1 (C1) | 2.71 | - 2 + x, 1 + y, z |
| (C2) C1...H20 (C20) | 3.02 | 1 + x, - 1 + y, z |
| (C18) H18C...C9 (O1) | 2.70 | - x, 2 - y, - z |

Hirshfeld yüzey analizi moleküller arası etkileşimleri inceleyen bir yöntemdir. Bu yüzeyler, Van der Waals uzaklıklarını görselleştirmek ve aynı zamanda moleküller arasındaki etkileşim noktalarını belirlemede kullanılmaktadır. Hirshfeld yüzey haritaları d_{norm} , d_i , d_e , şekil ve eğrilik indekslerini içermektedir ve en temel yüzey haritası d_{norm} ile görselleştirilebilmektedir. d_i ve d_e parametreleri ise, molekülün Hirshfeld yüzeyinin elde edilmesinde kullanılır. Bu parametrelerden d_i ; Hirshfeld yüzeyinden yüzey içindeki en yakın atoma olan uzaklığı temsil ederken, d_e ise; Hirshfeld yüzeyinden yüzeyin dışındaki en yakın atoma olan mesafeyi temsil etmektedir. Ayrıca, normalize temas mesafesi olarak adlandırılan d_{norm} ; moleküller arası hidrojen bağları için özel önem taşıyan bölgelerin belirlenmesini sağlamaktadır. Bu değer, yukarıda bahsedilen iki parametreye ve atomun Van der Waals yarıçapına bağlıdır. Yüzey üzerinde görselleştirilen renk kodları; kırmızı, mavi ve beyazdır. Hirshfeld yüzeyindeki kırmızı renkle gösterilen yerler, Van der Waals yarıçaplarının toplamından daha kısa olan temas bölgelerini göstermektedir. Mavi olarak gösterilen yerlerde moleküller arası mesafe bu yarıçapların toplamından daha uzun, beyaz olarak gösterilen yerlerde ise bu yarıçapların toplamına eşittir [21, 25, 26].

Şekil 5' te görüldüğü gibi, kırmızı noktalar haricinde, d_{norm} üzerinde haritalanan genel yüzey beyaz ve mavi renklerle kaplıdır, bu da moleküller arası temaslardaki temas atomları arasındaki mesafelerin Van der Waals yarıçaplarının toplamıyla neredeyse aynı veya daha uzun olduğunu gösterir. $H...H$, $H...C/C...H$, $Cl...H/H...Cl$, $H...N/N...H$ ve $H...O/O...H$ etkileşimleri sırasıyla Şekil 5' te gösterilen iki-boyutlu parmak izi haritalarında doğrulanmıştır. Atomlar arası temasların Hirshfeld yüzeyine olan göreceli katkıları Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6. Atomlar arası temasların bileşiğin Hirshfeld yüzeyine yüzdellik katkıları

| Temas | Yüzdellik Katkı |
|-----------------|-----------------|
| $H...H$ | 49.8 |
| $H...C/C...H$ | 27.6 |
| $Cl...H/H...Cl$ | 10.4 |
| $H...N/N...H$ | 5.9 |
| $H...O/O...H$ | 3.1 |
| $Cl...C/C...Cl$ | 2.9 |
| $C...C$ | 0.1 |

Tablo 6'ya göre Hirshfeld yüzeyine yüzdellik olarak en büyük katkı (%49.8), $H...H$, en küçük katkı (%0.1) ise, $C...C$ temaslarından geldiği görülmüştür.

IV. SONUC

Bu çalışmada, $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiği sentezlenmiş ve elementel analiz 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi çalışmaları yapılarak karakterize edilmiştir. Tek kristal X-ışınları kırınım yöntemi ile toplanan verilerden yararlanılarak bileşiğin kristal yapısı aydınlatılmıştır. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiği triklinik $P-1$ uzay grubunda kristalleşmiştir. Hidrojen bağları oluşturma potansiyeline sahip atomların

konumunu ve bu etkileşimlerinin oranını araştırmak için $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin Hirshfeld yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın sonucunda, kristal paket için en önemli katkıların $H\cdots H$ (%49.8), $H\cdots C/C\cdots H$ (%27.6) ve $H\cdots Cl/Cl\cdots H$ (%10.4) etkileşimlerinden, en az katkıların ise $Cl\cdots C/C\cdots Cl$ (%2.9) ve $C\cdots C$ (%0.1)' den geldiği tespit edilmiştir. Moleküller, moleküler paketlemenin dengelenmesine katkıda bulunmak için $C-H\cdots\pi$ etkileşimleriyle birbirine bağlanmıştır. $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin moleküler paketlenmesi a-ekseninde gözlenmiştir ve $\pi-\pi$ istifleme etkileşimleri gözlenmemiştir.

EKBİLGİ: 1-(4-klorofenil)-3-metil-5-{4-[(2-metilfenil)metoksi]fenil}-1H-pirazol isimli bileşiğin kristal verilerine, Cambridge Crystallographic Data Centre, www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif web adresinden CCDC numarası: 2023972 kullanılarak ulaşılabilir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışmanın verileri, Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Devlet Planlama Teşkilatının 2010K120480 numarası ile satın alınan Bruker SMART BREEZE CCD difraktometresinden elde edilmiştir. Ayrıca, $C_{24}H_{21}ClN_2O$ bileşiğinin geliştirilmesi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu araştırma projesi (TÜBİTAK # 215S015) kapsamında desteklenmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] F. Şen, "4-(3-metil-3-fenilsiklobütül)-2-(2-(piridin-4-ylmetilen)hidrazinil) tiyazol'un sentezi, karakterizasyonu, kristalografik yapısı ve Hirshfeld yüzeyinin incelenmesi," *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 8, s. 1, ss. 157–168, 2018.
- [2] M. R. Yadav, P. Murumkar, and R. Ghuge, *Vicinal Diaryl Substituted Heterocycles*, 1st ed., Oxford, UK: Elsevier, 2018, pp. 1–20.
- [3] E. Banoglu, E. Celikoglu, S. Volker, A. Olgac, J. Gerstmeier, U. Garscha, B. Caliskan, U. S. Schubert, A. Carotti, A. Macchiarulo, and O. Werz, "4, 5-Diarylisoxazol-3-carboxylic acids: A new class of leukotriene biosynthesis inhibitors potentially targeting 5-lipoxygenase-activating protein (FLAP)," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 113, pp. 1–10, 2016.
- [4] B. Caliskan, S. Luderer, Y. Ozkan, O. Werz and E. Banoglu, "Pyrazol-3-propanoic acid derivatives as novel inhibitors of leukotriene biosynthesis in human neutrophils," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 46, no. 10, pp. 5021–5033, 2011.
- [5] Y. Dundar, S. Unlu, E. Banoglu, A. Entrena, G. Costantino, M. T. Nunez, F. Ledo, M. F. Sahin, and N. Noyanalpan, "Synthesis and biological evaluation of 4,5-diphenyloxazolonederivatives on route towards selective COX-2 inhibitors," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 44, pp. 4785–4785, 2009.
- [6] G. Eren, S. Unlu, M. T. Nunez, L. Labeaga, F. Ledo, A. Entrena, E. Banoglu, G. Costantino, and M. F. Sahin, "Synthesis, biological evaluation, and docking studies of novel heterocyclic diaryl compounds as selective COX-2 inhibitors," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 18, no. 17, pp. 6367–6376, 2010.
- [7] B. C. Ergun, M. T. Nunez, L. Labeaga, F. Ledo, J. Darlington, G. Bain, B. Cakir, and E. Banoglu, "Synthesis of 1,5-diarylpyrazol-3-propanoic acids towards inhibition of cyclooxygenase-1/2 activity and 5-lipoxygenase-mediated LTB4 formation," *Arzneimittel-forschung*, vol. 60, no. 8, 497–505, 2010.

- [8] U. Garscha, S. Voelker, S. Pace, J. Gerstmeier, B. Emini, S. Liening, A. Rossi, C. Weinigel, S. Rummeler, U. S. Schubert, G. K. Scriba, E. Celikoglu, B. Caliskan, E. Banoglu, L. Sautebin, and O. Werz, "BRP-187: A potent inhibitor of leukotriene biosynthesis that acts through impeding the dynamic 5-lipoxygenase/5-lipoxygenase-activating protein (FLAP) complex assembly," *Biochemical Pharmacology*, vol. 119, no. 17–26, 2016.
- [9] S. Levent, B. Caliskan, M. Ciftci, Y. Ozkan, I. Yenicesu, H. Unver, and E. Banoglu, "Pyrazole derivatives as inhibitors of arachidonic acid-induced platelet aggregation," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 64, pp. 42–53, 2013.
- [10] S. C. Pirol, B. Caliskan, I. Durmaz, R. Atalay, and E. Banoglu, "Synthesis and preliminary mechanistic evaluation of 5-(p-tolyl)-1-(quinolin-2-yl)pyrazole-3-carboxylic acid amides with potent antiproliferative activity on human cancer cell lines," *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 87, pp. 140–149, 2014.
- [11] S. Unlu, E. Banoglu, S. Ito, T. Niiya, G. Eren, B. Okcelik, and M. F. Sahin, "Synthesis, characterization and preliminary screening of regioisomeric 1-(3-pyridazinyl)-3-arylpyrazole and 1-(3-pyridazinyl)-5-arylpyrazole derivatives towards cyclooxygenase inhibition," *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, vol. 22, no. 3, pp. 351–361, 2007.
- [12] Bruker, *APEX2, SAINT and SADABS*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2007.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXT-2014/4*, 2014.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2018/3*, 2018.
- [15] L. J. Farrugia, "WinGX and ORTEP for Windows: an update," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 45, pp. 849–854, 2012.
- [16] A. L. Spek, "Structure validation in chemical crystallography," *Acta Cryst.*, vol. D65, pp. 148–155, 2009.
- [17] A. Aydin, Z. Soyer, M. Akkurt, and O. Buyukgungor, "Crystal structure and theoretical study of N,N-di[(5-chloro-2-oxo-2,3-dihydrobenzo[d]oxazole-3-yl)methyl]ethanamine," *Universal Journal of Physics and Application*, vol. 11, no. 2, pp. 57–61, 2017.
- [18] A. Aydin, M. Akkurt, M. Sukuroglu, and O. Buyukgungor, "Crystal structure of 4-(4-chlorophenyl)-6-(morpholin-4-yl)pyridazin-3(2H)-one," *Acta Cryst.*, vol. E71, pp. 944–946, 2015.
- [19] S. K. Singh, A. Kumar, A. Vats, K. S. Bisht, V. S Parmar, and W. Errington, "5-Cyanomethyl-3-(4-methylphenyl)-1-phenylpyrazole," *Acta Cryst.*, vol. C51, pp. 2404–2406, 1995.
- [20] H. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities," *Theoretica Chimica Acta*, vol. 44, pp. 129–138, 1977.
- [21] M. A Spackman, and D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis," *Crystal Engineering Communication*, vol. 11, no.1, pp. 19–32, 2009.
- [22] M. J. Turner, J. J. MacKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman, *Crystal Explorer17.5*, University of Western Australia: Perth, Australia, 2017.
- [23] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. J. Gilmore, D. Jayatilaka, J. J. McKinnon, M. A. Spackman, and C. C. Wilson, "Comparing entire crystal structures: Structural genetic fingerprinting," *Crystal Engineering Communication*, vol. 9, no. 8, pp. 648–652, 2007.

- [24] A. L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J. J. McKinnon, and B. Kahr, “Hirshfeld surfaces identify inadequacies in computation of intermolecular interactions in crystals: Pentamorphic 1,8-dihydroxyanthraquinone,” *Crystal Growth & Design*, vol. 8, no. 12, pp. 4517–4525, 2008.
- [25] M. Spackman, and J. J. McKinnon, “Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals,” *Crystal Engineering Communication*, vol. 4, pp. 378–392, 2002.
- [26] S. Uzun, ve Z. Demircioğlu, “Bis[2-(metilamino)troponato]bakır(II) molekülünün yapısal ve elektronik özelliklerinin deneysel ve kuramsal analizleri,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, c. 15, s. 1, ss. 9–22, 2020.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Single-phase Boost-type Active Tracking AC-AC Voltage Regulator with an Improved Hybrid Control Technique

 Faruk YALÇIN ^{a,*},  Felix A. HIMMELSTOSS ^b

^a Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Technology, Sakarya University of Applied Sciences, Sakarya, TURKEY

^b Department of Electronic Engineering, University of Applied Sciences Technikum Wien, Vienna, AUSTRIA

* Corresponding author's e-mail address: farukyalcin@sakarya.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.923414

ABSTRACT

This paper presents a switch-mode single-phase boost-type AC-AC voltage regulator. The topology of the regulator needs only reduced numbers of components. Unlike the similar studies in the literature, a new hybrid control technique with a closed-loop PID controller and a novel developed feedforward controller is applied to the regulator that enhances the active tracking of the reference output voltage to obtain a higher quality of the sine-wave output voltage, when the input AC voltage is an ideal pure sine or including different harmonics levels. The proposed regulator with the proposed control technique is tested both by simulation and experimentally. The experimental set-up for the regulator is designed for 0.75 kW output power, 0-100 V_p input voltage (50 Hz), and 0-200 V_p output voltage. The results have shown that the proposed switch-mode boost type regulator is capable of obtaining the desired AC voltage with harmonics lower than 5% THD (total harmonic distortion) for different input/output parameters and different load conditions.

Keywords: Boost converter, AC-AC regulator, Single-phase, Active tracking, Harmonics

İyileştirilmiş Hibrit Kontrol Tekniği ile Tek Faz Yükseltici Tip Aktif İzleyen AA-AA Gerilim Regülatörü

ÖZ

Bu çalışmada anahtarlamalı mod tek faz yükseltici tip bir AA-AA gerilim regülatörü sunulmuştur. Literatürdeki benzer çalışmalardan farklı olarak, çıkışta yüksek kalitede sinüs formunda gerilim elde edebilmek için referans çıkış geriliminin takibini iyileştiren yeni bir hibrit kontrol tekniği regülatör çalışmasını kontrol için uygulanmıştır. Bu hibrit kontrol tekniğinde, kapalı çevrim PID kontrol yöntemi yeni geliştirilen ileri beslemeli açık çevrim kontrolcü ile desteklenmiştir. Önerilen çevirici ile önerilen kontrol tekniği hem simülasyon olarak hem de deneysel olarak test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, önerilen regülatörün farklı çalışma şartlarında üstünlüğünü göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yükseltici çevirici, AA-AA regülatörü, Tek faz, Aktif izleyen, Harmonik

I. INTRODUCTION

Power quality is becoming a major problem for AC consumers continuously depending on the increasing demand for electrical power. AC devices require an alternating supply voltage with a magnitude band, this band is very narrow for some sensitive devices. Voltage sag/swell effects in the distribution systems occurring at the different loading levels are the mostly mentioned problems for the AC consumers. On the other hand, some AC consumers may demand variable voltage magnitudes different from the grid voltage levels. So, AC voltage regulation is one of the major concerns for the researchers in the literature and many kinds of solutions are proposed by the researchers.

FACTS devices such as DVRs (dynamic voltage restorers) [1,2], voltage conditioners [3,4], voltage sag supporters [5,6], and voltage sag/swell compensators [7,8] are used for regulation of the voltage variations in distribution systems. These devices provide the desired distribution network voltage to the consumers which are connected to the distribution buses. So, independent voltage regulation for each end-user is not possible in this way. Also, these FACTS-based regulators are structured by a coupling transformer with a VSI (voltage source inverter). VSIs which are used in these FACTS devices may be either a DC-AC converter or an AC-DC-AC converter. DC-AC converter-based VSIs require independent external DC storage systems, such as capacitors or batteries. So, DC-AC converter-based VSIs cannot meet efficient compensation of voltage sags/swells for long durations. On the other hand, the compensation capabilities are limited, depending on the capacities of the external storage units. AC-DC-AC based converters do not need external storage systems as they have an AC-DC sub-unit in their structures. In spite of this advantage, the additional AC-DC stage of the AC-DC-AC converters increases the losses of the FACTS devices.

Standalone AC-DC-AC based VSIs can be used for voltage regulation for AC consumers instead of the FACTS-based regulators [9,10]. This solution is less complex as there is no need for a coupling transformer. Also, voltage regulation for each individual consumer can be provided independently. But, an additional AC-DC stage for AC-AC conversion still increases the total loss.

Because of the mentioned complexity and other disadvantages of the FACTS devices-based regulators and direct VSI applications, direct AC-AC conversion becomes more efficient. In the literature, many kinds of AC-AC regulators are developed. The traditional AC-AC PWM choppers are the basic regulators for AC-AC regulation [11]. But these regulators produce alternating voltages at the output with high-level harmonics. So, they need additional filtering units, such as passive filters or coupling transformers. In recent years, switch-mode buck [12,13], boost [14,15], and buck-boost [16,17] type AC-AC regulators were developed for AC regulation. The switch-mode structures of these regulators provide close to sine-wave output voltages with low harmonics levels without the need for additional filtering units. The topology structures are also less complex in these regulators. Although the mentioned switch-mode AC-AC regulators are applied for AC regulations in the literature successfully, the main lack of these studies is the absence of applying input AC voltages including harmonics. The similar existing studies in the literature are only interested in the application of the pure sine-wave input AC voltage. But in practice, many AC consumers are supplied with sine-wave voltages including higher harmonics, because of the distortions in the mains AC power networks. In this case, harmonic elimination is also needed as is the AC voltage regulation. This is so important as the AC customers must be supplied with a high-quality sine-wave voltage with less than 5% THD [18].

In this paper, a single-phase boost-type active tracking AC-AC voltage regulator is developed. For the active tracking of the desired reference output sine-wave voltage, an improved control technique is developed. The proposed regulator topology and the control technique are patented by the co-author of this paper [19]. The proposed regulator topology includes reduced numbers of components, just four active switches, one inductor, and one capacitor compared to the similar boost AC-AC regulator studies for [14] and [15] (Four active switches, two inductors, two capacitors and one transformer are required for [14]. Eight active switches, one inductor and three capacitors are required for [15]). The

boost-type structure of the proposed regulator provides a wide range of output voltage amplitude higher than the input voltage amplitude. Unlike similar studies in the literature, the proposed control technique is structured as a new hybrid control method with a closed-loop PID controller and a new feedforward controller. Thus, active tracking of the reference sine-wave output voltage is enhanced to obtain ideally close to sine-wave output voltage, when the input voltage is a pure sine or is including harmonics. The proposed regulator with the proposed control technique is tested both by simulation and experimentally. The results have shown that the proposed switch-mode boost type regulator is capable of obtaining a desired AC voltage with harmonics lower than 5% THD for different input/output parameters and different load conditions.

II. THE PROPOSED SINGLE-PHASE BOOST AC-AC REGULATOR

This section presents the proposed single-phase boost-type AC-AC regulator topology, the operation procedure of the regulator, and the dynamic analysis of the regulator topology.

A. THE TOPOLOGY

The main circuit of the proposed single-phase boost-type AC-AC regulator is shown in Figure 1 [19].

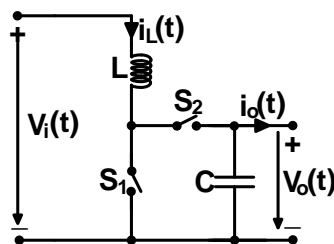


Figure 1. General topology of the proposed single-phase boost-type AC-AC regulator

In Figure 1, V_i , V_o , L , and C represent input AC voltage, output AC voltage, inductor and capacitor, respectively. S_1 and S_2 are the bidirectional active switches. These active switches are composed of MOSFETs in this study. So, the proposed regulator circuit with MOSFETs can be shown in Figure 2.

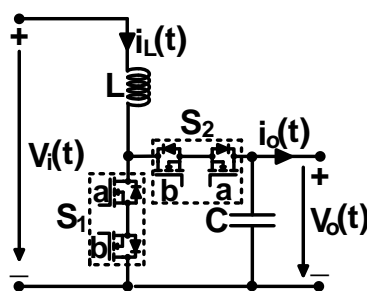


Figure 2. Proposed single-phase boost-type AC-AC regulator with MOSFETs

B. THE OPERATION PROCEDURE

The operation procedure of the proposed single-phase AC-AC regulator is based on the well-known traditional boost converter. Depending on the PWM duty ratio (d) control of S_1 , the applied input voltage $V_i(t)$ is boosted to $V_o(t)$ at the output. So, the output voltage is obtained as an AC voltage with the same polarity of the input voltage, but with higher amplitude value than of the input. S_2 is the supplementary switch of S_1 . When S_1 is turned on, S_2 is turned off. In this stage, V_i supplies the

inductor and the pre-energized capacitor supplies the output load. When S_1 is turned off, S_2 is turned on. In this stage, V_i supplies the inductor, the capacitor, and the output load.

As the input voltage V_i is an alternating voltage, the polarity of V_i changes in each half period. So, the states of the sub-active switches of the bidirectional active switches S_1 and S_2 change depending on the kind of the half-period of the input voltage. Table 1 summarizes the control of the active switches S_1 and S_2 .

Table 1. Control signal of MOSFETs used in Figure 2 as part of AC-switches S_1 and S_2 .

| State | S_1 | | | | S_2 | | | |
|-------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| | Positive Half-Wave Stage | | Negative Half-Wave Stage | | Positive Half-Wave Stage | | Negative Half-Wave Stage | |
| | S_{1a} | S_{1b} | S_{1a} | S_{1b} | S_{2a} | S_{2b} | S_{2a} | S_{2b} |
| ON | on | off | off | on | off | on | on | off |
| OFF | off | off | off | off | off | off | off | off |

The switching pattern of the MOSFETs are shown in Figure 3.

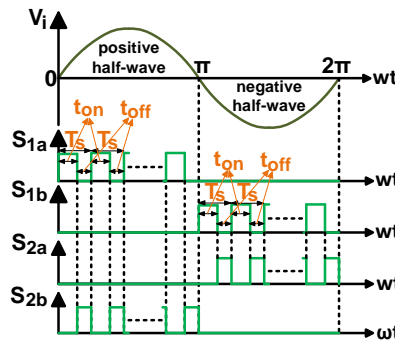


Figure 3. Switching pattern of the MOSFETs

In Figure 4, the equivalent sub-circuits of the proposed regulator topology given in Figure 2 are shown depending on the control of the active switches for one cycle sine-wave input voltage.

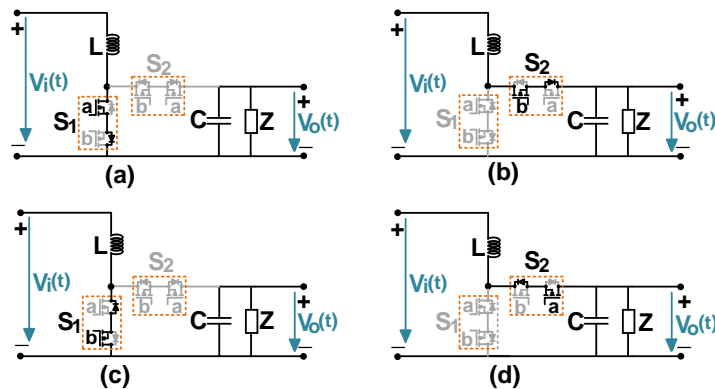


Figure 4. Equivalent sub-circuits of the proposed boost type regulator (a) Positive half-wave output stage, on mode (S_1 is on, S_2 is off), (b) Positive half-wave output stage, off mode (S_1 is off, S_2 is on), (c) Negative half-wave output stage, on mode (S_1 is on, S_2 is off), (d) Negative half-wave output stage, off mode (S_1 is off, S_2 is on)

The voltage producing operation of the proposed regulator for one cycle of output voltage can be determined as a combination of Figure 3 and Figure 4 to the two main stages as follows.

Stage 1 ($0 \leq \omega t < \pi$): In this stage, input voltage is the positive half-wave. During PWM on-stage of S_1 (S_2 is off), S_{1a} is turned on, S_{1b} is turned off and both S_{2a} and S_{2b} are turned off. During PWM off-stage of S_1 (S_2 is on), both S_{1a} and S_{1b} are turned off, S_{2a} is turned off, and S_{2b} is turned on. Depending on the continuously proper control of d that is the PWM duty ratio of S_1 , the positive half sine-wave desired output voltage is produced from the input voltage.

Stage 2 ($\pi \leq \omega t < 2\pi$): In this stage, input voltage is the negative half-wave. During PWM on-stage of S_1 (S_2 is off), S_{1b} is turned on, S_{1a} is turned off and both S_{2a} and S_{2b} are turned off. During PWM off-stage of S_1 (S_2 is on), both S_{1a} and S_{1b} are turned off, S_{2a} is turned on, and S_{2b} is turned off. Depending on the continuously proper control of d that is the PWM duty ratio of S_1 , the negative half sine-wave desired output voltage is produced from the input voltage.

C. THE DYNAMIC ANALYSIS

In this section, the detailed dynamic analysis of the proposed single-phase boost-type AC-AC regulator is given. In the analysis, real parasitic effects of the elements used in the topology are taken into account, in order to provide accurate analysis for real-time applications.

The equivalent circuit of the proposed regulator for positive half-wave input stage is shown in Figure 5. In the equivalent circuit, it is assumed that the selected MOSFETs are the same.

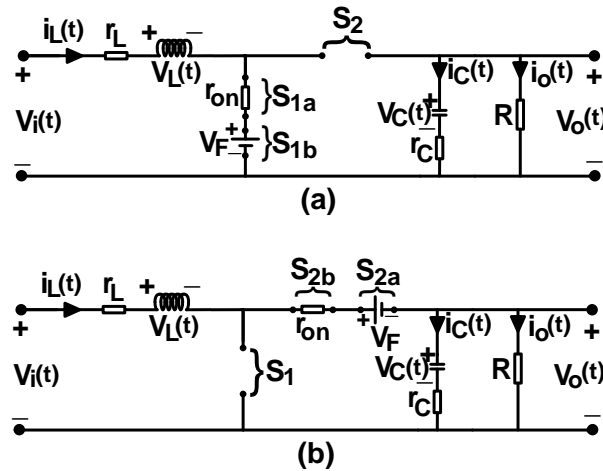


Figure 5. Positive half-wave stage equivalent circuit of the regulator (a) on-mode – S_1 is turned on and S_2 is turned off, (b) off-mode – S_1 is turned off and S_2 is turned on

In Figure 5, i_o , i_L , i_C , V_L , V_C , V_F , r_{on} , r_L , r_C , and R represent the output current, inductor current, capacitor current, inductor voltage, capacitor voltage, forward biasing voltage of the MOSFET's anti-parallel diode, on-resistance of the MOSFET, equivalent series resistance (ESR) of the inductor, ESR of the capacitor, and output load resistance, respectively.

The dynamic analysis of the regulator can be achieved from Figure 5 for positive half-wave input stage. The dynamic equations of the state variables that are the inductor current and the output voltage are derived for the on-mode and the off-mode as seen in Figure 5.

On-mode (S_1 is on and S_2 is off): The state equations for the inductor current and the output voltage for this mode can be derived from Figure 5a according to

$$\frac{di_L(t)}{dt} = -\frac{1}{L}(r_L + r_{on})i_L(t) + \frac{1}{L}[V_i(t) - V_F] \quad (1)$$

$$\frac{dV_o(t)}{dt} = -\frac{1}{(R+r_c)C}V_o(t). \quad (2)$$

Off-mode (S_1 is off and S_2 is on): The state equations for the inductor current and the output voltage for this mode can be derived from Figure 5b according to

$$\frac{di_L(t)}{dt} = -\frac{1}{L}(r_L+r_{on})i_L(t) - \frac{1}{L}V_o(t) + \frac{1}{L}[V_i(t) - V_F] \quad (3)$$

$$\frac{dV_o(t)}{dt} = \left(\frac{R}{R+r_c}\right)\left[\frac{1}{C} - \frac{r_c}{L}(r_L+r_{on})\right]i_L(t) - \left(\frac{R}{R+r_c}\right)\left(\frac{r_c}{L} + \frac{1}{RC}\right)V_o(t) + \frac{r_c R}{(R+r_c)L}[V_i(t) - V_F]. \quad (4)$$

The equation of the state-space model for on-mode can be obtained by (1) and (2) to

$$\begin{bmatrix} \dot{i}_L(t) \\ V_o(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{L}(r_L+r_{on}) & 0 \\ 0 & -\frac{1}{(R+r_c)C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_L(t) \\ V_o(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{L} & -\frac{1}{L} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_i(t) \\ V_F \end{bmatrix}. \quad (5)$$

The equation of the state-space model for off-mode can be obtained by (3) and (4) as follows,

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{i}_L(t) \\ V_o(t) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{L}(r_L+r_{on}) & -\frac{1}{L} \\ \frac{R}{R+r_c}\left[\frac{1}{C} - \frac{r_c}{L}(r_L+r_{on})\right] & -\frac{R}{R+r_c}\left(\frac{r_c}{L} + \frac{1}{RC}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_L(t) \\ V_o(t) \end{bmatrix} \\ &+ \begin{bmatrix} \frac{1}{L} & -\frac{1}{L} \\ \frac{R}{R+r_c}\frac{r_c}{L} & -\frac{R}{R+r_c}\frac{r_c}{L} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_i(t) \\ V_F \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (6)$$

As explained before, the above dynamic analysis is done for the positive half-wave input case. Similarly, if a dynamic analysis is done for the negative half-wave input case, the same state-space equations (5) and (6) are derived. So, the state-space equations (5) and (6) are also valid for all input cases.

Thus, the small signal transfer function between the output voltage and the PWM duty ratio can be derived from (5) and (6) according to

$$G_{boost}(s) = \frac{\hat{V}_o(s)}{\hat{d}(s)} = \frac{gs + (ag + cf)}{s^2 + (a + e)s + (ae - bc)}. \quad (7)$$

The coefficients used in (7) can be given as

$$a = \frac{(r_L+r_{on})}{L} \quad (8)$$

$$b = -\frac{(1-\bar{D})}{L} \quad (9)$$

$$c = \frac{(1-\bar{D})R}{R+r_c} \left[\frac{1}{C} - \frac{r_c}{L}(r_L+r_{on}) \right] \quad (10)$$

$$e = \frac{(1-\bar{D})R}{R+r_c} \frac{r_c}{L} + \frac{1}{(R+r_c)C} \quad (11)$$

$$f = \frac{\bar{V}_o}{L} \quad (12)$$

$$g = -\frac{R}{R+r_c} \left[\frac{1}{C} - \frac{r_c}{L}(r_L+r_{on}) \right] \bar{i}_L + \frac{R}{R+r_c} \frac{r_c}{L} \left[\bar{V}_o - \bar{V}_i + V_F \right]. \quad (13)$$

In (9)-(13), \bar{D} , \bar{i}_L , \bar{V}_o , and \bar{V}_i represent the values of the PWM duty ratio, the inductor current, the output voltage, and the input voltage respectively at the operating point. \bar{V}_o and \bar{i}_L can be formulated as below

$$\bar{V}_o = \frac{\bar{V}_i}{(1-\bar{D})}, \quad \bar{i}_L = \frac{\bar{V}_i}{(1-\bar{D})R}. \quad (14)$$

III. THE PROPOSED HYBRID CONTROL TECHNIQUE

This section presents the proposed hybrid control technique that is used for the control of the proposed AC-AC regulator. The general control diagram of the proposed regulator can be seen in Figure 6.

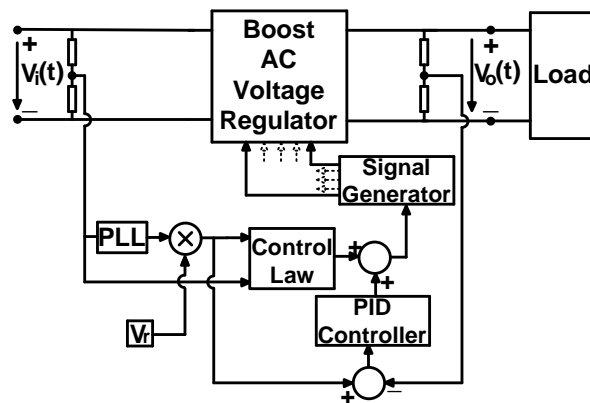


Figure 6. General control diagram of the proposed regulator

In Figure 6, the PLL determines the frequency of the input AC voltage and V_r defines the magnitude of the reference output AC voltage. Thus, the desired sine-wave reference output voltage can be derived as

$$V_{ref}(wt) = V_r \sin wt. \quad (15)$$

As shown in Figure 6, the proposed hybrid controller is structured by two main units. One of these units is the traditional PID controller. The PID controller has to eliminate the error between the real output voltage and the reference output voltage by satisfying the response performance depending on the design criteria. The other unit of the hybrid controller is the new developed feedforward controller and it is called as “control law (CL)” in Figure 6. The CL is an open-loop controller that produces a PWM duty ratio depending on the topology parameters as can be seen below.

$$d_{CL}(wt) = \sqrt{\frac{2L|V_r \sin wt|^2 (|V_r \sin wt| - |V_i(wt)| + V_F)}{|V_i(wt)||V_r \sin wt| (|V_i(wt)| - V_F) T_s R}} \quad (16)$$

In (16), T_s represents the PWM switching period. The PWM duty ratio of the CL in (16) cannot directly meet the desired PWM duty ratio for obtaining the reference output voltage. But it can produce a duty ratio close to the real duty ratio. As seen from (16), the duty ratio produced by the CL has a static structure and it can be produced in a fast manner. Thus, the CL supports the PID controller to obtain the desired duty ratio with an improved response performance. So, the proposed hybrid control technique provides accurate and efficient active tracking of the reference output voltage in order to obtain close to sine-wave output voltage with low THD. As a result, the desired PWM duty ratio is obtained by the PID controller and the CL

$$d(wt) = d_{PID}(wt) + d_{CL}(wt). \quad (17)$$

The signal generator is the switch control sub-algorithm of the digital controller. It produces the switches signals depending on the determined duty ratio and the switching pattern logic given in Figure 3.

In this study, discrete time control is used for the regulator operation control. So, the control block diagram of the regulator based on the proposed hybrid control technique can be shown in Figure 7.

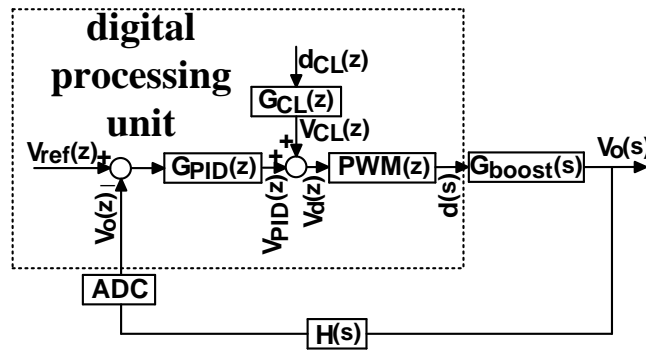


Figure 7. Discrete-time control block diagram based on the proposed hybrid control technique for the boost-type regulator

From Figure 7, the major relations between the control signals and the transfer functions of the discrete time control block diagram can be given as below.

$$G_{CL}(z) = \frac{1}{PWM(z)} \quad (18)$$

$$V_d(z) = V_{CL}(z) + V_{PID}(z) \quad (19)$$

$$d(z) = V_d(z) \cdot PWM(z) \quad (20)$$

The transfer function of the discrete PID controller is determined in the study as

$$G_{PID}(z) = K_p + K_I \frac{z}{z-1} + K_D \frac{z-1}{z} \quad (21)$$

IV. THE RESULTS

In this section, the design steps of the proposed regulator and the results of both the simulation and the experimental tests for the regulator are given.

A. THE DESIGN PARAMETERS

For the real-time experimental application of the proposed regulator, a laboratory set-up is designed. The set-up is designed for 0.75 kW output power, 0-100 Vp input voltage (50 Hz), and 0-200 Vp output voltage. IXFK98N50P3 type n-channel, high-speed, low on-resistance MOSFETs ($V_{DSS}=500$ V, $r_{on}=50$ m Ω , $I_D=98$ A, $V_F=1.5$ V) are used in the set-up circuit. The determined values of the switching frequency, the inductor and the capacitor for the regulator circuit are given in Table 2.

Table 2. The selected values of the inductor, capacitor and the switching frequency.

| Switching Frequency f_s (kHz) | Capacitor | | Inductor | |
|---------------------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|
| | C (μF) | r_c (m Ω) | L (μH) | r_L (m Ω) |
| 50 | 4.7 | 150 | 33 | 120 |

The determined operating point parameters that are used in the discrete time PID controller design are given in Table 3.

Table 3. The operating point parameters of the regulator.

| \bar{V}_i (V) | \bar{D} | \bar{V}_o (V) | R (Ω) |
|--------------------|-----------|--------------------|-------------------|
| 40 | 0.5 | 80 | 60 |

The parameters of the PID controller used in (21) are obtained through the optimum design and performance analysis in MATLAB-Sisotool as can be seen below

$$K_p = -0.713, \quad K_I = 0.098, \quad K_D = 0.0624 \quad (22)$$

B. THE SIMULATION TESTS

The simulation tests are applied to the proposed converter with the proposed hybrid control technique in order to verify the theoretical results of the study.

Three different simulation test cases given in Table 4 are applied to the regulator system in MATLAB Simulink. The simulation wave form test results are given in Figures 8-10. The detailed numerical results of the output for the simulation tests are given in Table 5. In Table 5, THD_V and THD_I represent the voltage THD, and the current THD, respectively.

As seen from Figures 8-10 and Table 5, the proposed single-phase boost-type AC-AC regulator is capable of obtaining the desired reference AC sine-wave voltages as close as possible with low THD levels under 5%, even if the input AC voltages have harmonics. So, the wave form results in Figures 8-10 and the numerical results in Table 5 prove that the proposed hybrid control technique is accurate and efficient for the active tracking of the reference output voltages.

Table 4. Test cases for the simulation tests.

| Test Cases No | V_i | Output Load Z | Desired output fundamental sine-wave voltage V_o (V) |
|---------------|----------------------------|-----------------------------------|--|
| 1 | 50V sine + HOH (f=50Hz) | Resistive R=22 Ω | 110 |
| 2 | 30V sine + fluct. (f=50Hz) | Inductive R=6 Ω , L=1mH | 80 |
| 3 | 40V sine + LOH (f=50Hz) | Capacitive R=5 Ω , C=0.5mF | 75 |

fluct.: fluctuations, HOH: high order harmonics, LOH: low order harmonics

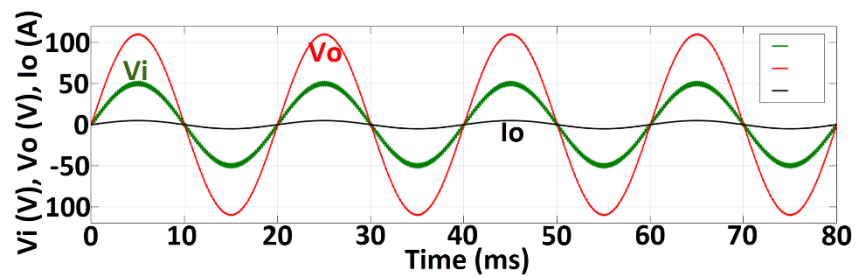


Figure 8. The simulation results for the test case-1

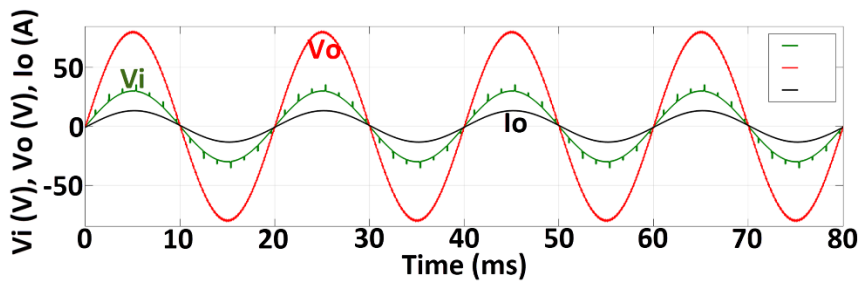


Figure 9. The simulation results for the test case-2

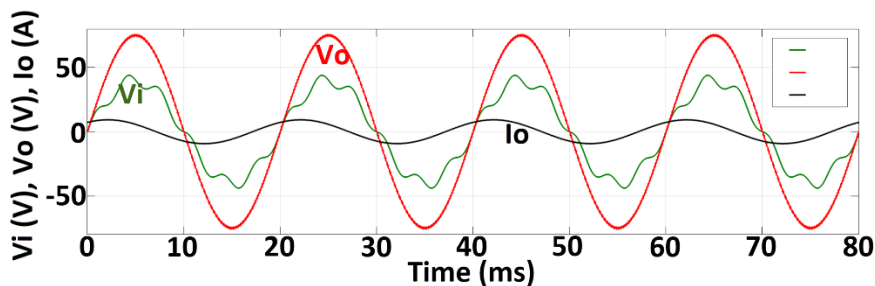


Figure 10. The simulation results for the test case-3

Table 5. The achieved numerical simulation results of the test cases

| Test Case No | Obtained Fundamental V_o (V) | THD_V (%) | THD_I (%) |
|--------------|-----------------------------------|----------------|----------------|
| 1 | 110.2 | 1.82 | 1.82 |
| 2 | 79.9 | 1.96 | 1.73 |
| 3 | 75.1 | 2.01 | 2.14 |

C. THE EXPERIMENTAL TESTS

The experimental tests are applied to the proposed converter with the suggested hybrid control technique in order to verify the real-time practical application of the proposed regulator system. The built experimental set-up of the regulator system is demonstrated in Figure 11.

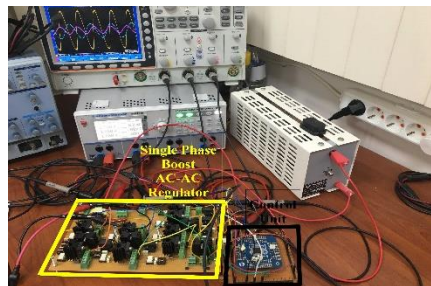


Figure 11. The built experimental set-up of the regulator system

Three different experimental test cases that are given in Table 6 are applied to the regulator system on the experimental set-up. The experimental wave form test results are given in Figures 12-14. The detailed numerical results of the output for the experimental tests are also given in Table 7.

Table 6. Test cases for the experimental tests.

| Test Cases No | V_i | Output Load Z | Desired output fundamental sine-wave voltage V_o (V) |
|---------------|------------------------------|---|---|
| 1 | 35V sine ($f=50\text{Hz}$) | Resistive $R=15\Omega$ | 70 |
| 2 | 45V sine ($f=50\text{Hz}$) | Inductive $R=25\Omega$, $L=10\text{mH}$ | 80 |
| 3 | 55V sine ($f=50\text{Hz}$) | Capacitive $R=20\Omega$, $C=0.33\text{mF}$ | 120 |

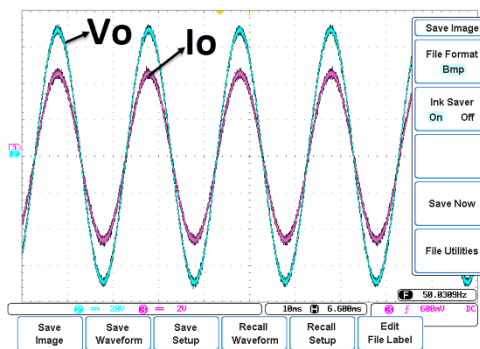


Figure 12. Experimental results for the test case-1 ($V/\text{div}=A/\text{div}$ for I_o)

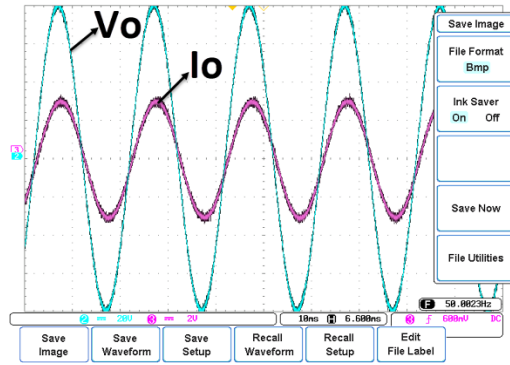


Figure 13. Experimental results for the test case-2 ($V/div=A/div$ for I_o)

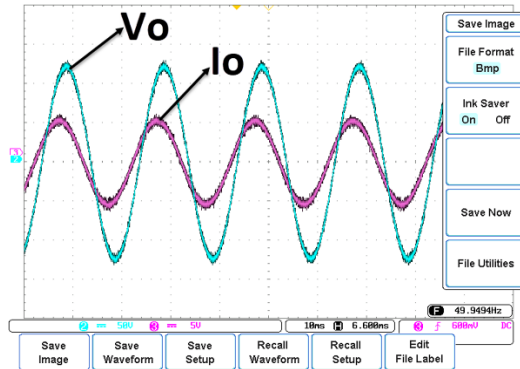


Figure 14. Experimental results for the test case-3 ($V/div=A/div$ for I_o)

Table 7. The achieved numerical experimental results of the test cases.

| Test Case No | Obtained Fundamental V_o (V) | THD_V (%) | THD_I (%) |
|--------------|-----------------------------------|----------------|----------------|
| 1 | 70.4 | 1.95 | 1.88 |
| 2 | 80.3 | 2.08 | 1.85 |
| 3 | 119.8 | 2.16 | 2.27 |

The experimental results given in Figures 12-14 and Table 7 prove the experimental validity of the proposed single-phase boost-type AC-AC regulator for providing the desired reference AC sine-wave voltages as close as possible with low THD levels under 5%. Thus, the wave form results in Figures 12-14 and the numerical results in Table 7 prove that the proposed hybrid control technique is capable of obtaining accurate and efficient active tracking of the reference input voltages also in real-time practical operation of the proposed regulator.

In order to reveal the efficiency of the proposed hybrid control technique on active tracking, a comparative test study is done. In this test study, the proposed hybrid control technique and the standalone PID control are applied to the proposed regulator separately for the experimental test case-1. The obtained output voltage waveforms for the mentioned two separate applications are given together in Figure 15. Also, the comparative numerical output THD results of these applications are given in Table 8.

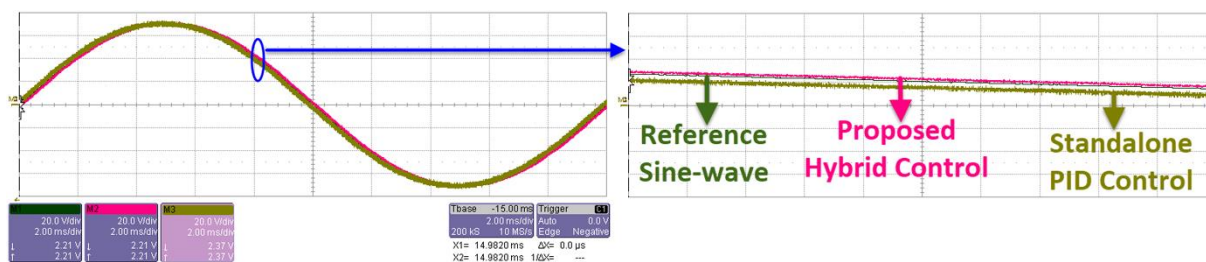


Figure 15. Comparative output voltage V_o wave forms of the proposed hybrid control and the standalone PID control for the test case-1 (20V/div, 2ms/div)

Table 8. Comparative THD results of the proposed hybrid control and the standalone traditional PID control on the experimental test cases.

| Test Case No | THD results of the proposed hybrid control method (%) | | THD results of the traditional standalone PID control (%) | |
|--------------|---|------------------|---|------------------|
| | THD _V | THD _I | THD _V | THD _I |
| 1 | 1.95 | 1.88 | 2.06 | 2.00 |
| 2 | 2.08 | 1.85 | 2.21 | 1.99 |
| 3 | 2.16 | 2.27 | 2.31 | 2.43 |

As seen from Figure 15, active tracking of the reference output sine-wave voltage is better for the proposed hybrid control technique than the traditional PID-control. This proves the efficiency of the developed CL on supporting the PID controller. The output THD results in Table 8 also prove that the proposed hybrid control technique provides closer sine-wave output voltages with low THD values that are lower than 5% with high quality.

The proposed single-phase boost-type regulator's efficiency is obtained for different output power rates considering the power rate that is determined in the design criteria. The regulator's efficiency curve is achieved as demonstrated in Figure 16. The proposed regulator has an average 95% efficiency for loads higher than one third of the designed maximum power rate.

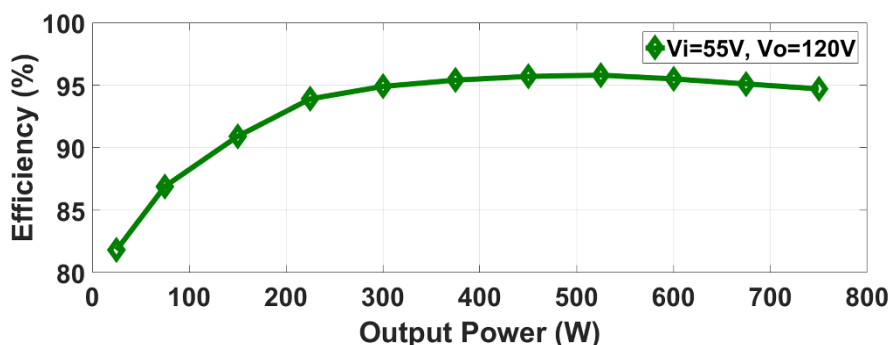


Figure 16. Regulator efficiency curve for different output power rates

V. CONCLUSION

In this paper, a single-phase boost-type switch-mode AC-AC voltage regulator is presented with a reduced numbers of components in the topology. A new hybrid control technique is developed for the control of the regulator. The closed-loop PID controller is supported with a newly developed feedforward controller in the proposed hybrid control technique to augment the active tracking of the reference output voltage. In this way, close to sine-wave high-quality output voltage is obtained

efficiently for both pure sine-wave AC input voltage and AC input voltage containing higher harmonics. Both the simulation and experimental studies are performed for the here described regulator system. The results obtained for both the simulation and the experimental tests prove that the proposed single-phase boost-type switch-mode regulator can produce a desired AC voltage close to the sine-wave for various load and input/output parameters with lower than 5% THD values.

ACKNOWLEDGEMENTS: The topology and control theory of the proposed AC regulator in the study are patented by the co-author in Austrian Patent Office as “Aktive Netzfilter” (patent no: AT 505460 B1, filed 10.07.2007, applied 15.06.2012).

VI. REFERENCES

- [1] T. A. Naidu, S. R. Arya, A. Al-Durra, and T. H. M. El-Fouly, “Comparative performance of dynamic voltage restorer using adaptive control algorithms with optimized error regulator gains,” *Int. Trans. Elect. Energy Syst.*, early access, article no: e12696, 2020.
- [2] T. Kandil and M. A. Ahmed, “Control and operation of dynamic voltage restorer with online regulated DC-link capacitor in microgrid system,” *Can. J. Elect. Comput. Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 331–341, 2020.
- [3] J. You, D. M. Vilathgamuwa, N. Ghasemi, and W. L. Malan, “Analysis and control of integrated DC bus voltage conditioner for cascade power converter system,” *IEEE 3rd Int. Futur. Energy Electron. Conf. Ecce Asia (IFEEC 2017-ECCE ASIA)*, 2017, pp. 522–527.
- [4] P. Vu, V. T. N. Van, Q. Nguyen, N. Q. Dich, and M. Tran, “Design and implementation of active voltage conditioner in low-voltage distribution system,” *J. Elect. Syst.*, vol. 16, no. 4, pp. 569–581, 2020.
- [5] D. M. Lee, T. G. Habetler, R. G. Harley, T. L. Keister, and J. R. Rostron, “A voltage sag supporter utilizing a PWM-switched autotransformer,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 22, no. 2, pp. 626–635, 2007.
- [6] S. Subramanian and M. K. Mishra, “Interphase AC-AC topology for voltage sag supporter,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 25, no. 2, pp. 514–518, 2010.
- [7] J. Kaniewski, Z. Fedyczak, and G. Benysek, “AC voltage sag/swell compensator based on three-phase hybrid transformer with buck-boost matrix-reactance chopper,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 61, no. 8, pp. 3835–3846, 2014.
- [8] K. Yamamoto, K. Ikeda, Y. Tsurusaki, and M. Ikeda, “Characteristics of voltage sag/swell compensator utilizing single-phase matrix converter,” *Int. Conf. Elect. Mach. Syst. (ICEMS)*, 2013, pp. 1863–1868.
- [9] R. P. R De Sousa, N. S. D. L. Marinus, C. B. Jacobina, and N. Rocha, “A unidirectional single-phase AC-DC-AC three-level three-leg converter,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 55, no. 2, pp. 1708–1716, 2019.
- [10] L. Yang, H. Zhao, S. Wang, and Y. J. Zhi, “Common-mode EMI noise analysis and reduction for AC-DC-AC systems with paralleled power modules,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 35, no. 7, pp. 6989–7000, 2020.




- [11] M. Lucanu, O. Ursaru, C. Aghion, and N. Lućanu, “Efficient high frequency single-phase AC chopper,” *Rev. Roum. Sci. Techn. – Électrotechn. Et Énerg.*, vol. 64, no. 1, pp. 69–74, 2019.
- [12] M. R. Hajimoradi and H. Mokhtari, “AC voltage regulator based on AC/AC buck converter,” *7th Power Electron. Driv. Syst. Technol. Conf. (PEDSTC)*, 2016, pp. 140–146.
- [13] Y. B. Wang, P. Wang, G. W. Cai, C. Liu, D. B. Guo, H. W. Zhang, and B. D. Zhu, “An improved bipolar-type AC-AC converter topology based on nondifferential dual-buck PWM AC choppers,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 36, no. 4, pp. 4052–4065, 2021.
- [14] S. Sakamoto, T. Mishima, and C. Ide, “A phase-shift PWM-controlled ZVS boost full-bridge AC-AC converter for metal-surface high-frequency induction heating applications,” *IEEE Energy Convers. Congr. Expo. (ECCE)*, 2016.
- [15] M. S. Dall'Asta, I. Barbi, and T. B. Lazzarin, “AC-AC hybrid boost switched-capacitor converter,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 35, no. 12, pp. 13115–13125, 2020.
- [16] F. Yalcin and F. A. Himmelstoss, “A new 3-phase buck-boost AC voltage regulator,” *Elect. Power Compon. Syst.*, vol. 44, no. 20, pp. 2338–2351, 2016.
- [17] A. A. Khan, H. Cha, and H. F. Ahmed, “A new reliable three-phase buck-boost AC-AC converter,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 65, no. 2, pp. 1000–1010, 2018.
- [18] Energylogix. (2021, March 2). *Harmonics and IEEE 519* [Online]. Available: http://energylogix.ca/harmonics_and_ieee.pdf.
- [19] F. Himmelstoss, “Aktive Netzfilter,” *Austrian Patent*, patent no: AT 505460 B1, 2012.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Preparation, Characterization and Investigation of Swelling Behavior of HEMA-Based Amphiphilic Semi-IPN Cryogels Containing Polymeric Linoleic Acid

 Cansu Meltem GÜREL^a,  Koray ŞARKAYA^{b*},  Abdülkadir ALLI^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Arts & Sciences, Düzce University, Düzce, Turkey

^b Department of Chemistry, Faculty of Arts & Sciences, Pamukkale University, Denizli, Turkey

*Corresponding author's e-mail address: ksarkaya@pau.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.970641

ABSTRACT

In this study, it was aimed to synthesize and characterize a new polymeric cryogel system to be formed with polymeric linoleic acid (PLina), a vegetable oil-based polymeric fatty acid, and the widely preferred 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomer. cryogels. For this purpose, firstly, autoxidation and hydroxylation reactions were carried out for polymeric linoleic acid, respectively. Hydroxylated polymeric linoleic acid (PLina-OH) and HEMA monomer were subjected to a cryogenic gelation reaction in the presence of N,N'-methylene bisacrylamide (MBAA) as crosslinking agent. The obtained new cryogel was characterized by FTIR, SEM, BET, TGA analyses. The swelling behavior of the synthesized PLinaOH-HEMA cryogels in water was concluded with kinetic studies. In the other hands, some of polar and non-polar other solvents was used for investigation of all cryogels to see their potentials for solvent uptake.

Anahtar Kelimeler: Cryogel, Amphiphilic, Semi-IPN, Polimerik linoleik asit

Polimerik Linoleik Asit İçeren HEMA Bazlı Amfifilik Yarı IPN Kriyojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Şişme Davranışının Araştırılması

ÖZ

Bu çalışmada, bitkisel yağ bazlı bir polimerik yağ asidi olan polimerik linoleik asit (PLina) ve yaygın olarak tercih edilen 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri ile oluşturulacak yeni bir polimerik kriyojel sisteminin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle polimerik linoleik asit için sırasıyla otooksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Hidroksillenmiş polimerik linoleik asit ve HEMA monomer, çapraz bağlayıcı olarak MBAA varlığında bir kriyojenik jelleşme reaksiyonuna tabi tutuldu. Elde edilen yeni kriyojeller, FTIR, SEM, BET, TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen PLinaOH-HEMA kriyojellerinin sudaki şişme davranışı kinetik çalışmalarla sonuçlandırılmıştır. Öte yandan, tüm kriyojellerin çözücü alımı için potansiyellerini görmek için araştırmak için bazı polar ve polar olmayan diğer çözücüler kullanıldı.

Keywords: Kriyojel, Amfifilik, Yarı-IPN, Polimerik linoleik asit

I. INTRODUCTION

Polymeric gels are three-dimensional polymer networks crosslinked by physical or chemical interactions [1]. Polymeric gel systems attract the attention of researchers interested in materials science because of their high liquid absorption capacity, their ability to change the volume abruptly due to external stimuli such as pH, temperature, magnetic field, and ionic strength, and their similarity to biological systems [2][3]. In classification of gels, one of the most common classification branches is grouping by solvent type, together with titles such as the structure of the polymer or the type of crosslinking [4]. Hydrogels are known as three-dimensional polymeric gels that swell in water or aqueous solutions [5]. Cryogels are gel matrices synthesized by cryogelation at sub-zero temperatures (-10 or -20 °C), and are known as members of a subclass of hydrogels [6]. Thanks to the cryogelation method, macroporous gels (cryogels) with increased mechanical strength and a faster response to stimuli are obtained compared to hydrogels [7], [8]. The sensitivity of conventional hydrogels to environmental stimuli also applies to cryogels, on the contrary, cryogels have large interconnected pore sizes, rapid mass transfer, rapid shrink-swell cycle, good biocompatibility, much elasticity, high mechanical and physical durability [9]. On the other hand, the most obvious difference that distinguishes cryogels from hydrogels is their higher mechanical stability [10]. Hydrogels are soft and brittle when inflated, so the mechanical strength of highly swollen hydrogels is not very strong. Cryogels, on the other hand, show high mechanical strength and elasticity. On the other hand, cryogels are spongy, whereas hydrogels are more gel-like [11]. Thanks to these distinctive features, cryogels have a wide range of applications covering many fields such as biomedicine, biotechnology, environment, health, food, electronics (including ,devices, dielectric studies and sensors) [12]–[19]. Amphiphilic materials contain both hydrophilic and hydrophobic units in their structure. Mostly, they contain surfactants, block copolymers and some important biological molecules [20][21]. Amphiphiles can make phase separation at interfaces and self-assemble in aqueous solution due to their special structure consisting of different hydrophilic and hydrophobic groups [22]. Thus, they can easily form amphiphilic polymer networks. Polymeric hydrogels containing hydrophobic units in addition to hydrophilic units are called amphiphilic polymer hydrogels or amphiphilic polymer networks (APNs) [23]. So, it can create a new platform as consisting of both hydrophilic and hydrophobic moieties in hydrogel structure for use especially in biomedical applications, either. On the other hand, due to the presence of hydrophobic units, amphiphilic hydrogels have improved mechanical properties and adhesion capacity compared to pure (homopolymer) hydrophilic conventional hydrogels [23]. Amphiphilic hydrogels can be synthesized on a natural (biological) or synthetic basis. At this stage, peptides, polysaccharides and organic acids can be used as natural molecules, while commercial monomers can be preferred as synthetic bases. Peptide [24], [25], polysaccharide (α -cyclodextrins [26], chitosan [27], pullulan [28]), or organic acid [29] based amphiphilic hydrogels are the most common of examples for natural sources. It can be prepared with environmentally friendly methods at low costs and, thanks to its biodegradable and renewable material properties, vegetable oils or triglycerides of fatty acids can be considered as alternative comonomer sources for synthesis of amphiphilic hydrogels [30]. Fatty acids can be produced water-soluble as a result of the hydroxylation reaction, thus it earns monomer properties for polymerization reactions [31]. The widespread use of non-biodegradable, petroleum-based polymers is reported to raise many concerns, both economically and environmentally [32]. At this point, there is an increasing interest in biomaterials derived from renewable resources of vegetable oils, such as hydroxy fatty acids. The reason for this is these biopolymers are considered as an alternative source due to the advantages of low cost, ready availability of starting materials and possible biodegradability [33]. Therefore, since vegetable oils are both a renewable material and a suitable source for preparing new raw materials as an alternative to some raw materials of fossil origin, the variety of studies on the evaluation of such sources is increasing day by day [34]. However, chemical modification of polymers has been one of the intensive research topics in recent years, since block/graft copolymers gain amphiphilic, elastomer and/or biodegradable properties depending on the type of different blocks they contain [35]. In parallel with this interest, many new graft copolymers have been synthesized using fatty/fatty acids and various applicable aspects have been studied [36]–[41]. In addition, In the literature, there are studies on hydrogels synthesized by combining oil or fatty acids with synthetic monomers (NIPAM, N-

isopropylacrylamide) [42]–[44], but there are hardly any studies on cryogels involving the combination of oil or fatty acids and synthetic monomers. 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) is a highly water-soluble, biocompatible, and physicochemically stable monomer and obtained as poly(HEMA) by polymerization as a result of crosslinking under cryogenic conditions [45]. poly(HEMA) cryogels can uptake a high amount of water, so one of their most important properties is their very good swelling behavior [46]. In this study, the main factors are choosing for HEMA as the main monomer are the inert, mechanical resistance, chemical, and biological stability properties of the monomer [47]. “Interlocking Polymer Network (IPN)” are network structures in which one or all of the polymers that make up it are cross-linked and three-dimensional. Each network that creates the IPN can be created at the same time or later. If one of the polymers that make up the IPN is in straight-chain structure rather than network structure, it is defined as semi-IPN [48].

The aim of this study is to synthesize a new cryogel by cryopolymerization of HEMA in the presence of Linoleic acid and *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBAA), as crosslinker. It was investigated how physico-chemical and swelling properties of HEMA-based cryogels changed with the increase of Linoleic acid concentration, either.

II. MATERIALS AND METHODS

A. 1. Materials

The chemicals and suppliers for the synthesis of cryogels are as follows: 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as monomer, *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBAA) as crosslinker, as polymerization precursors; reaction accelerator *N,N,N',N'*-tetramethylene diamine (TEMED) and initiator ammonium persulfate (APS) were obtained from Sigma Aldrich (Munich, Germany). Chemicals and suppliers for the autoxidation and hydroxylation reaction of linoleic acid are as follows: linoleic acid, petroleum ether (Sigma Aldrich, Munich, Germany), isopropyl alcohol (Carlo Eba, Barcelona, Spain), chloroform and sodium thiosulfate (Merck, Darmstadt, Germany). All chemicals are of analytical purity and have not been subjected to extra purification.

A. 2. Experimental Procedure

A.2.1. Autoxidation Of Linoleic Acid

The autoxidation of linoleic acid process was performed as given in the literature [41]. To form polymeric fatty acid, 10 g of fatty acid was placed in a petri dish (diameter (d):16 cm) and exposed to sunlight for 3 months at room temperature. After 3 months, a viscous liquid with a polymer gel film layer on the surface was obtained. The resulting polymeric fatty acid was kept in chloroform for 24 h at room temperature and then filtered. The filtrate was evaporated in the evaporator. The resulting viscous liquid was dried in a vacuum oven at 25 °C for 5 h. The resulting polymeric autooxide fatty acid was stored in the refrigerator + 4 °C for later use.

A.2.2. Hydroxylation Of Polymeric Linoleic Acid

The hydroxylation reaction of polymeric linoleic acid with diethanolamine was carried out at 90 °C for 24 h. To form hydroxylated linoleic acid, 100 grams of fatty acid and 100 ml of diethanolamine were placed in a 500 ml glass flask and treated in an oil bath at 90 °C for a day. The resulting product was dissolved with the addition of 30 ml acetone, then filtered, and finally precipitated in 100 ml of petroleum ether. Afterwards, it was dried in a vacuum oven at room temperature for a day. Reaction schemes for auto-oxidation and hydroxylation reactions of polymeric linoic acid are presented in Fig. 1. and Fig. 2, respectively.

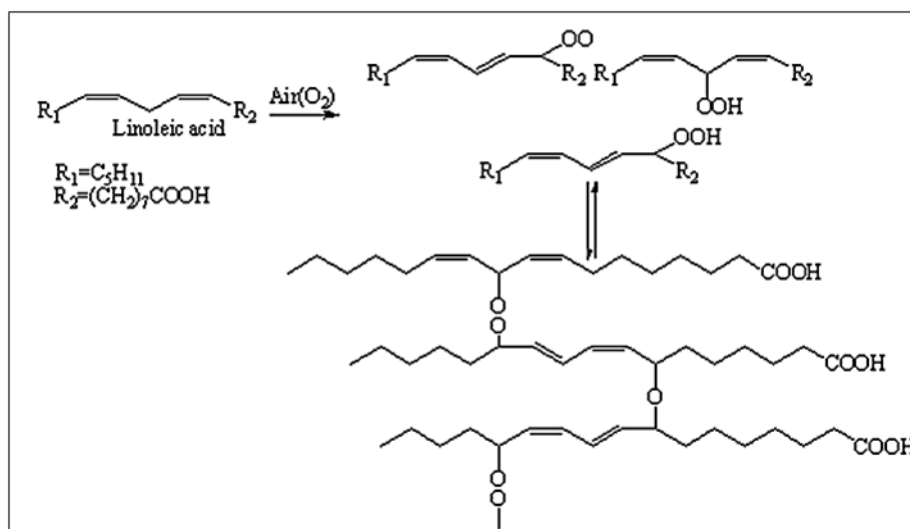


Figure 1. Schematic representation of the auto-oxidation reaction of polymeric linoleic acid

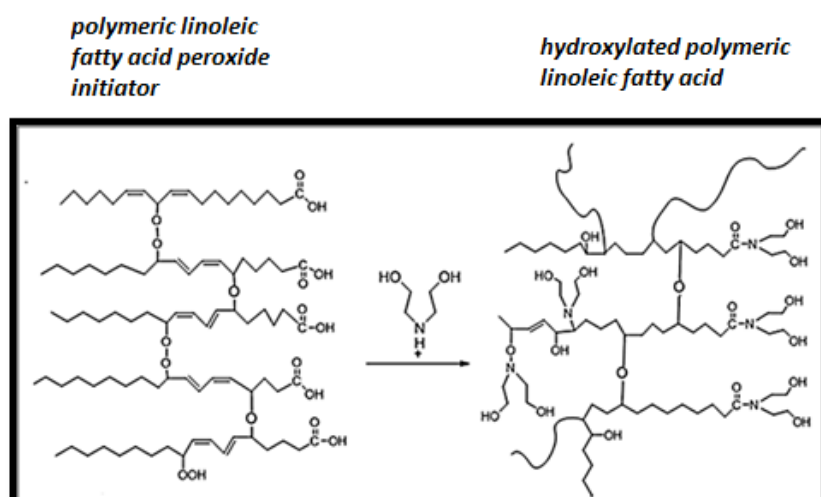


Figure 2. Schematic representation of the hydroxylation reaction of polymeric linoleic acid

A.2.3. Preparation Of Plinaoh-HEMA Amphiphilic Semi-IPN Cryogels

All cryogels for this study were synthesized in accordance with the procedures in previous study [49]. 100 mg of MBAA was dissolved in 4.60 mL of water and phase I was formed. Then, 430 μ L of HEMA monomer was mixed with PLina-OH in different ratios (20, 40, 60, 80 and 100 mg, respectively) in a plastic tube (phase II), and the resulting mixture was added to phase I. The combined mixture was continued to be stirred in the ice bath for approximately an h with the help of a magnetic stirrer. Then, 20 mg of APS and 25 ml of TEMED were added to this mixture as the polymerization precursor. The prepared solution for polymerization was poured rapidly into a pre-chilled 0.8 cm diameter 5 mL plastic syringes. Plastic syringes containing cryogel solutions were then quickly placed in the freezer at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ and held for 24 h. All cryogels, which were taken out of the freezer after 24 h, were taken out of the plastic syringes at room temperature and left to melt for a while, and then washed with distilled water several times to remove the polymerization agents from the reaction medium, assuming that they were not involved in the polymerization reaction, before. Finally, cryogels were cut with a scalpel and stored at $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ for using in characterization and experimental studies. In order to compare the results, the synthesis of pure HEMA cryogels was performed without

hydroxylated polymeric linoleic acid addition to polymer matrix towards over same procedure. The code numbers of the cryogels were arranged as HC0, HC2, HC4, HC6, HC8 and HC10, starting from the pure HEMA-based cryogel to the PLinaOH-HEMA cryogel with the highest concentration of hydroxylated polymeric fatty acids. At this point, the numbers in the codes are related to the number of polymeric fatty acid droplets cryopolymerized with HEMA monomer.

A. 3. Instrumentation And Methods

Agilent brand Premium Compact NMR device (at Çankırı Karatekin University) with 600 MHz frequency and 14.1 Tesla field strength was used for the determination of the ^1H -NMR spectrum of PLinaOH. In addition, Tetramethylsilane (TMS) was applied as a standard. TOSOH brand UV ($\lambda=254$ nm) and EcoSEC HLC-8320 GPC device with RI detector was used for determination of molecular weight of PLinaOH. Characterization studies of cryogels were conducted with spectroscopic, thermal, swelling properties, as well as surface and pore analysis methods. FT-IR spectra of polymer samples were taken to perform spectroscopic characterization of cryogels with the spectroscopic scanning was conducted in the region of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Shimadzu, IRPrestige21) device in Düzce University Scientific and Technological Research Application and Research Center (DUBIT) was used for obtaining FT-IR spectra of cryogels. Thermogravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC) were applied for the examination of thermal behavior of cryogels. TGA-DSC measurements were acquired at $50\text{ cm}^3/\text{min}$ airflow rate, $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ temperature increment rate and at the temperature ranges from $0\text{ }^\circ\text{C}$ to $800\text{ }^\circ\text{C}$, via using the device (DSC-TGA: Shimadzu, DTG 60H - DSC 60 in DUBIT). Micrograph images were obtained by using a scanning electron microscope (SEM; FEI, Quanta FEG 250 in DUBIT) device to examine the surface morphology of cryogels. Also, samples were coated with a gold-palladium mixture, before SEM micrographs of polymeric cryogel samples were taken. Hexane, toluene, chloroform, methanol and dimethyl sulfoxide solvents together with distilled water were used for determination of the swelling behavior of the cryogels. In order to determine the swelling properties of the prepared cryogels, the polymer samples were first dried and brought to constant weight. Then, the polymer samples were placed in 25 mL of distilled water and kept at room temperature for 2 h. Then, the polymer samples were taken from the aqueous medium and the water on the surface was removed by means of moist filter paper and their weights were carried out. These processes were repeated for other solutions as well. The moment the polymeric sample remained in the water was approved as the starting time and at certain time intervals, cryogels were removed from water, and water on the outer surface was dried and weighed with the same precision. Weighing was continued regularly until mass values that did not change over time were obtained, and when the values did not change, experimental procedure was terminated by assuming that swelling reached to equilibrium.

Equilibrium swelling degree, swelling rate and macropore amount (macroporosity) of cryogels were calculated with the help of the following equations Eq (1-2-3) [50]:

$$\text{Equilibrium Swelling degree (S)} = \frac{\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dried}}}{W_{\text{dried}}}}{\frac{\rho}{\rho_0}} \quad \text{Eq (1)}$$

$$\text{Swelling rate \%} = \frac{\frac{W_s - W_{\text{dried}}}{W_{\text{dried}}}}{\frac{\rho}{\rho_0}} \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

$$\text{Macroporosity} = \frac{\frac{W_s - W_{\text{squeezed}}}{W_{\text{squeezed}}}}{\frac{\rho}{\rho_0}} \times 100 \quad \text{Eq (3)}$$

The abbreviations in these calculations are as follows (in gram): W_s ; weight of swollen cryogel, W_{wet} ; weight of wet cryogel, W_{dried} ; the dry mass of the cryogel, W_{squeezed} ; weighing of cryogel after mechanical compression.

The swelling kinetic curves formed as a result of dynamic swelling tests are assumed to be quadratic and the following Eq (4) is applied;

$$\frac{ds}{dt} = k_s (W_{\max} - W)^2 \quad \text{Eq (4)}$$

In this Eq (4), (d_s/d_t) is swelling rate, W_{\max} : swelling value of the cryogel at equilibrium degree (from t), W ; swelling value at time, t : time (in min), and k_s ; swelling rate constant. As a result of the mathematical arrangement of the Eq (4) for the boundary conditions $S=0$ for $t=0$ and $S=S_{\max}$ for $t=t$;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad \text{Eq (5)}$$

In the equation $A(=1/S_{\max}^2 k_s)$; it is the inverse of the initial swelling rate ($1/r_0$), and $B(=1/S_{\max})$ is the inverse of the maximum swelling value [51].

III. RESULTS

Some amount of fatty acids placed in petri dishes with a diameter of 16 cm were exposed to sunlight for 3 months at room temperature to obtain polymeric linoleic acid form. After 3 months, a viscous liquid with a polymer gel film layer on the surface was obtained. The resulting polymeric fatty acids were filtered after being kept in chloroform for 24 h. This product was treated with diethanol amine to obtain hydroxylated polymeric linoleic fatty acid polymers. Then, hydroxylated polymeric fatty acids were characterized by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR and GPC analyses. Molecular weight of the hydroxylated polymeric linoleic acid is PLina-OH: 970 Da (PDI: 2.33). After the peroxide and epoxide groups were opened by treatment with diethanolamine with PLina, the hydroxylation step was completed. Diethanol amine was converted to a maximum of two fatty acids repeating units by cleaving the fatty acid. Therefore, molecular weight is decreased. In the FTIR spectrum (in Fig. 3.), the peak around at 3300 cm^{-1} belongs to ($-\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{NH}$) groups, 1615 cm^{-1} is the carbonyl peak bounds to the amide group, and peak at 1046 cm^{-1} is ($-\text{C}-\text{O}$).

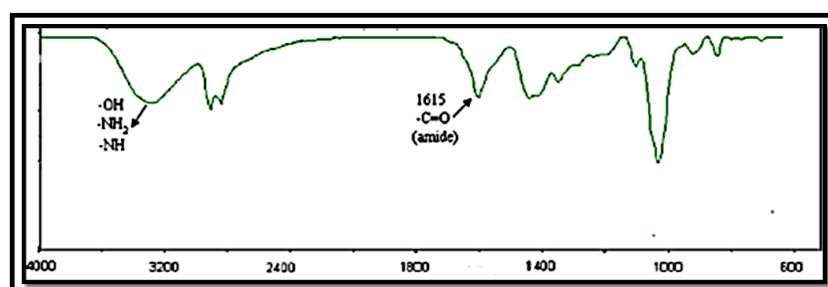


Figure 3. FT-IR spectra of PLinaOH

$^1\text{H-NMR}$ results of PLinaOH are shown in Fig. 4. According to this, functional groups of PLinaOH and their chemical shifts are as follows, respectively: ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) at 2.7 ppm, ($-\text{CO}-$) at 4.1 ppm and ($-\text{C}-\text{OH}$) at 3.5-3.8 ppm.

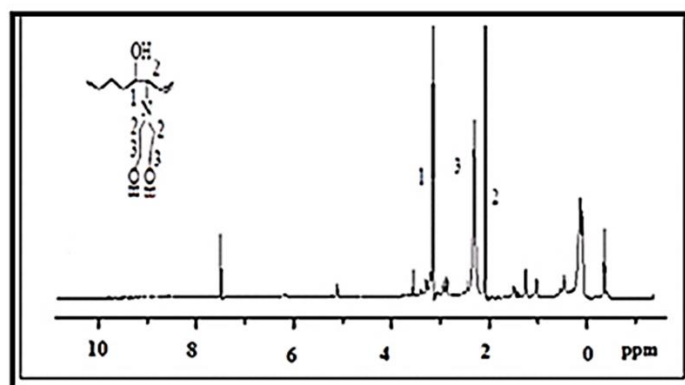


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PLinaOH

In this study, polymerization of synthesized PLinaOH-HEMA cryogels was carried out at $-18\text{ }^\circ\text{C}$ via cryo-polymerizations of HEMA in presence of PLinaOH and MBAA. PLinaOH-HEMA cryogels, which were incubated at this temperature for 24 h, were taken to room temperature conditions at the end of this period. Cylindrical shaped cryogels were obtained in an elastic structure and opaque appearance in accordance with the nature of cryogels [52]. On the other hand, with the increase in the concentration of hydroxylated polymeric oil entering the cryogel structure, the color of the cryogels changed from white to dark yellow. Optical images of cryogels can be seen in Fig. 5.

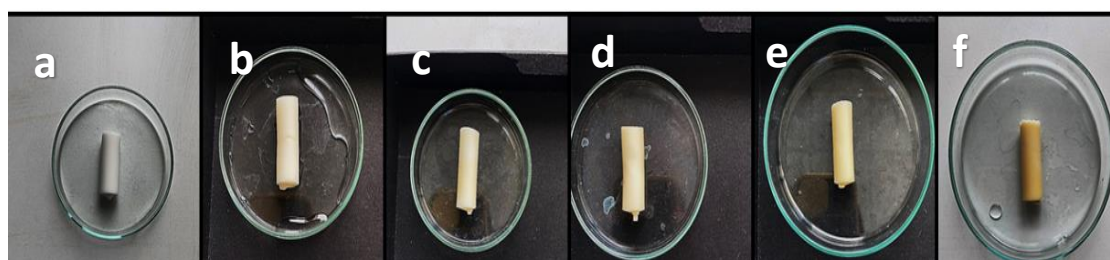


Figure 5. Optical images of PLinaOH-HEMA series cryogel

The FTIR spectra of the unmodified (pure) HEMA and PLinaOH-HEMA cryogels can be seen in Fig. 6. According to this spectrum, there are characteristic peaks including, 3280 cm^{-1} region (OH stretch), 2940 cm^{-1} (CH alkyl stretches), 1716 cm^{-1} (C=O stretch) and 1160 cm^{-1} (C-O stretch) bands. For the characteristic bands of polymeric linoleic acid, the most prominent ones are alkyl peaks. In particular, as the concentration of the fatty acid increases, the alkyl peaks become more pronounced. The hydroxyl tip and some other peaks could not be clearly distinguished as they could peak in similar regions with the pure HEMA cryogel.

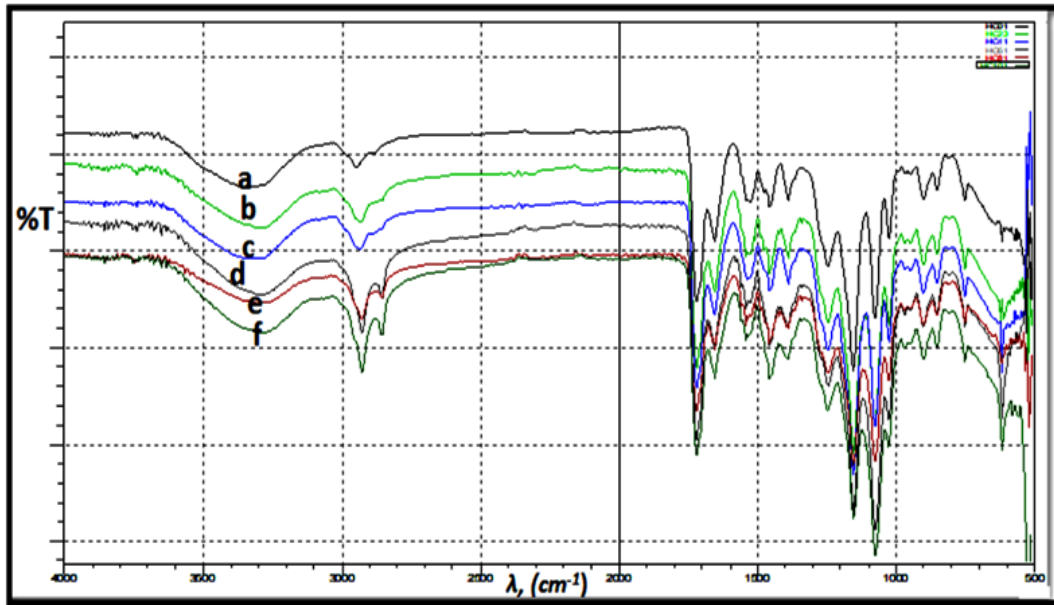


Figure 6. FTIR spectra of PLinaOH-HEMA cryogel series; (a: HC0, b: HC2, c: HC4, d: HC6, e: HC8 and f: HC10)

Fig. 7. presents SEM images of cryogels. SEM images were obtained to examine the surface morphology of the cryogels. A porous structure is formed as a result of the melting of ice crystals formed during cryogelation using water as a solvent. These images clearly show that the cryogels have a highly macroporous structure. The synthesized cryogels appear to have a smooth and uniform wall surface and interconnected flow channels. According to the size distribution of the pores (1-100 μm), the structure contains micro- and macro-pores together. This makes the column flow dynamics of cryogels very smooth and their use for adsorption-desorption purposes. Despite the inclusion of polymeric hydroxylated fatty acids used in this study, no large deformation is observed in the porous structure of the cryogels.

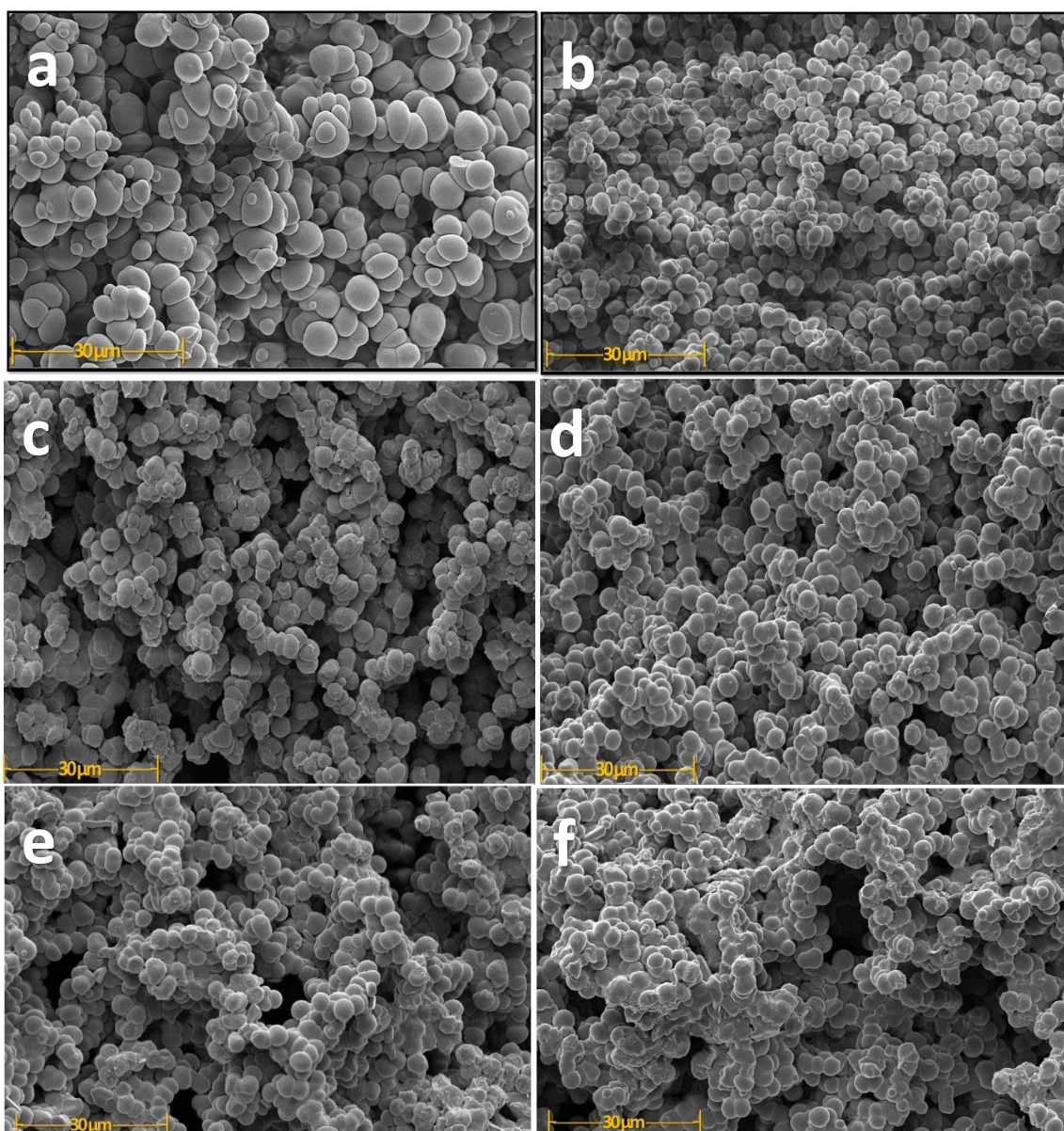


Figure 7. SEM images of PLinaOH-HEMA cryogel series; (a): HC0, (b): HC2, (c): HC:4, (d): HC6, (e): HC8 and (f): HC10

PLinaOH-HEMA and pure HEMA cryogels were investigated in the range of between 0-800 °C with a thermal gravimetric analyzer, and the diagrams for results of the cryogels mass losses are shown in Fig. 8, respectively. In these diagrams, thermogravimetric analysis (TGA) curves provide data on the mass losses resulting from the heating process, and the differential thermal analysis (DTA) curves provide data on the examination of the heat receiving (endothermic) and exothermic (exothermic) properties of the reactions. The mass loss stability of HEMA-based cryogels with increasing temperature appears similar. However, it is observed that the thermal life of cryogels increases with the increase in the amount of organic residues in the cryogel content. Also, looking at the DTA graphs of all cryogels, it can be assumed that the degradation (decomposition) reactions of cryogels under the influence of temperature are endothermic.

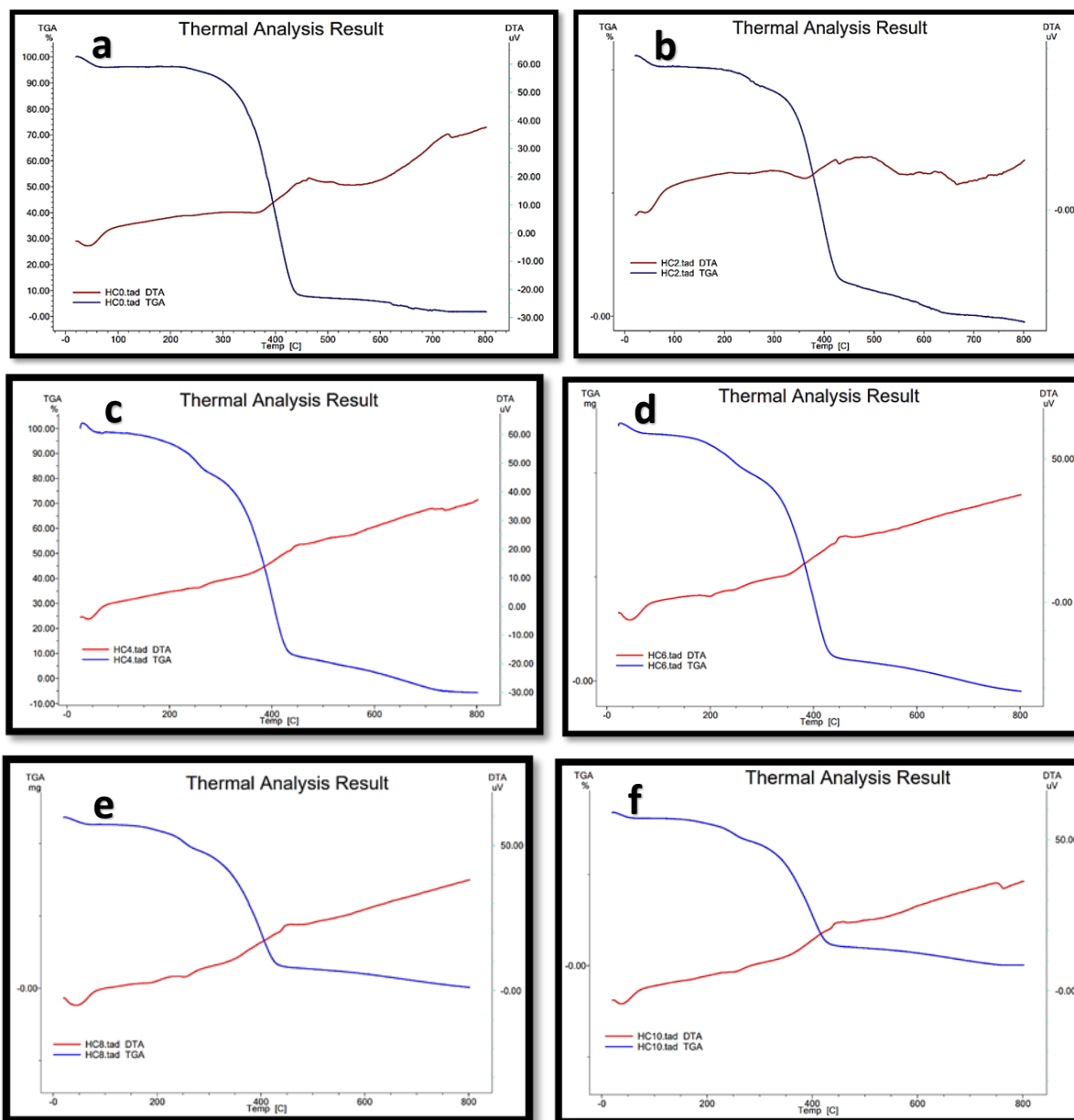


Figure 8. TGA/DSC diagrams of PLinaOH-HEMA cryogel series; (a): HC0, (b): HC2, (c): HC4, (d): HC6, (e): HC8 and (f): HC10)

Swelling properties of cryogels are very important in terms of their usability in many fields, especially in biomedical fields. HEMA-based cryogels have the ability to high rate uptake of water thanks to their hydrophilic structure [53]. HEMA cryogels have a reticulated porous structure thanks to their cross-linking with MBAA. So, HEMA-based cryogels have the ability to absorb water at a high rate in their structure. In this study, swelling properties of HEMA-based cryogels prepared by adding different amounts of PLinaOH were investigated. Among of cryogels, the highest water uptaking capacity was HC0. On the other hand, as the PLinaOH content of HEMA-based cryogels increased, swelling test results decreased. Because, although PLina is included in the hydroxylated form, the length of the straight chain structure of linoleic acid contributes more to hydrophobicity of cryogel. However, this decrease did not occur in large proportions, the flexible structure of the cryogels was preserved. In this context, it can be said that hydrophobic properties of the synthesized cryogels have been improved. Porosity is one of the parameters that can directly affect the adsorption-based applications of cryogels. Therefore, macroporosity degree of cryogels is a practical and rapid method

that can give an idea for the adsorption based biomedical usability of the prepared cryogel. According to the analysis of macroporosity of HC series cryogels, it is observed that the percentage of macroporosity decreases for cryogels with increased polymeric fatty acid content. This is because PLinaOH may have been involved in the structure without direct bonding with HEMA. Swelling behavior of cryogels has been investigated in some other solvents with different polarities. In this context, n-hexane, toluene, chloroform, methanol, and dimethyl sulfoxide were used. If the polarity of the solvents increased, the swelling ratio of the H0 sample with the highest hydrophilicity was determined as the highest. In addition, the cryogels reached the highest swelling values in DMSO, which has the highest dielectric constant and polarity among the existing solutions. This is supported by the results of a previous study [47]. Since cryogels are hydrophilic structures, it has been observed that although swelling rates are high in solvents containing hydrophilic groups, they can absorb liquid in organic solvents [19]. In addition, hydrophobic interactions may have come to the fore in solvents such as n-hexane and toluene, therefore, swelling values in these solvents increased with the condensation of the fatty acid content in PLinaOH-HEMA cryogels. Swelling characterizations of cryogels are presented in Table 1., also swelling uptake results for all cryogels in other solvents are presented in Table 2. Optical images of cryogels in both states (dried and swollen in water) are shown in Fig. 9, respectively.

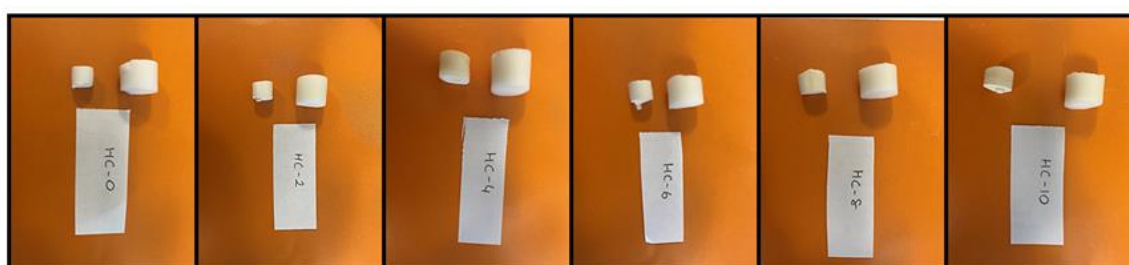


Figure 9. Optical images of cryogels in both states (dried and swollen states in water)

Table 1. Swelling characterization results of cryogels

| cryogels | Equilibrium swelling degree (S) % | Swelling rate % | Macroporosity % |
|------------------------|---|---------------------------|---------------------------|
| HC0 (pure HEMA) | 5.90 | 590.08 | 80.5 |
| HC2 | 5.80 | 580.40 | 78.8 |
| HC4 | 5.68 | 568.02 | 75.6 |
| HC6 | 5.52 | 552.08 | 73.5 |
| HC8 | 5.22 | 522.47 | 71.2 |
| HC10 | 5.00 | 500.10 | 70.2 |

Table 2. Swelling rates (%) of cryogels in other solvents

| cryogels | n-hexane | toluene | chloroform | methanol | DMSO |
|------------------------|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|-------------|
| HC0 (pure HEMA) | 145.80 | 165.43 | 190.7 | 577.33 | 1037.85 |
| HC2 | 158.44 | 167.16 | 250.6 | 495.01 | 1037.5 |
| HC4 | 160.50 | 180.03 | 293.67 | 501.77 | 1168.6 |
| HC6 | 171.88 | 198.57 | 300.54 | 508.53 | 1190.8 |
| HC8 | 183.80 | 205.54 | 312.5 | 520.20 | 1207.6 |
| HC10 | 188.32 | 210.20 | 335.6 | 540.08 | 1260.3 |

Parameters for the determination of swelling rate of cryogels in water; swelling rate constant k_s , initial swelling speed r and theoretical equilibrium swelling value S_{max} are calculated with help of Eq (4)

and, and Eq (5) are presented in Table 3. In order to calculate these values, the slopes and cut points of the lines obtained from the $t/S-t$ graphs presented in Fig. 10 below were used.

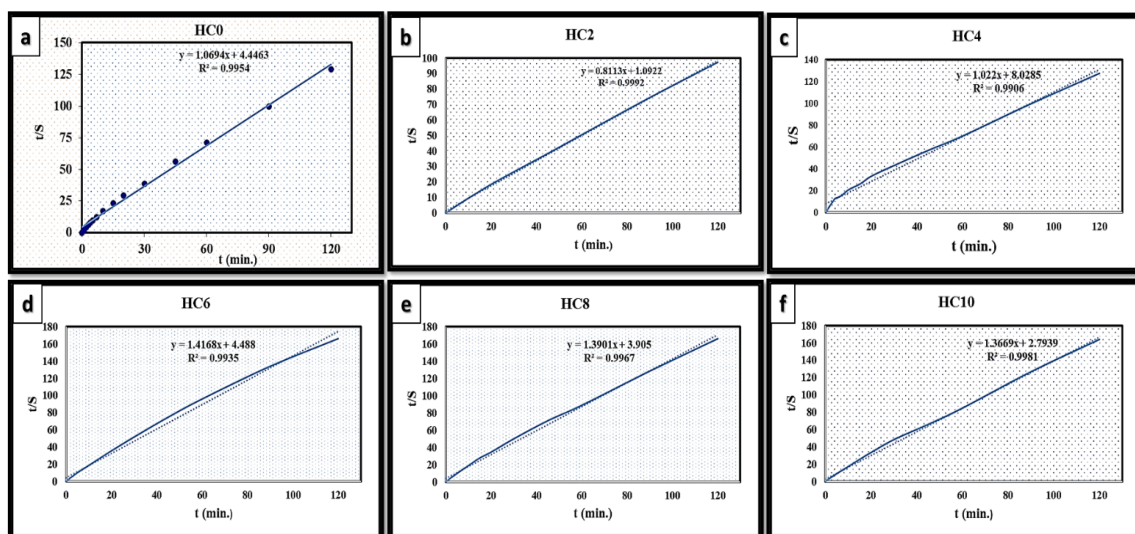


Figure 10. Swelling kinetics curves of cryogels

Table 3. Parameters for swelling kinetics of cryogels

| cryogels | r_0 | $k_s \times 10^6$ | S_{max} (teoritical) |
|----------|--------|-------------------|------------------------|
| HC0 | 0.2249 | 4.316 | 935.51 |
| HC2 | 0.915 | 1.630 | 1221 |
| HC4 | 0.1245 | 7.671 | 977.51 |
| HC6 | 0.2228 | 2.236 | 705.81 |
| HC8 | 0.256 | 7.54 | 719.37 |
| HC10 | 0.3579 | 0.153 | 731.5 |

IV. DISCUSSION

Cryogels are one of the most interesting topics of the gel family in recent years. In this study, it is aimed to create a new type of cryogel to contribute to the new generation polymeric systems in the literature. For this purpose, semi-IPN PLinaOH-HEMA cryogel was synthesized as a result of cryopolymerization between hydroxylated form of polymeric linoleic acid, which has biodegradable feature and renewable resources-based and HEMA monomer in same cryogel matrix. As a result of the swelling tests of the PLinaOH-HEMA cryogel, the hydroxyl form of the polymeric linoleic fatty acid formed a certain hydrophobic environment in the cryogel against the hydrophilic character of the HEMA monomer. In particular, with the increase of PLinaOH concentration in the cryogel, decreases were observed for swelling values of cryogels, although not as much as abnormal values, but the spongy and elastic morphological structure of the cryogels was not affected. This study shows that polymeric fatty acids and their hydroxylated derivatives have been reported in the literature for applications to improve the hydrophobic character of cryogels, and it is believed to hold potential for future applications, especially in the biomedical and biotechnological fields.

ACKNOWLEDGEMENT: This study was supported by Düzce University Scientific Research Projects (Grant/Award Number: 2019.05.03.1024).

V. REFERENCES

- [1] L. Z. Rogovina, V. G. Vasil'ev, and E. E. Braudo, "Definition of the concept of polymer gel," *Polym. Sci. - Ser. C*, vol. 50, no. 1, pp. 85–92, 2008.
- [2] J. Jagur-Grodzinski, "Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 21, no. 1, pp. 27–47, 2010.
- [3] N. Sahiner, "Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 9, Pergamon, pp. 1329–1356, Sep. 01, 2013.
- [4] F. Horkay and J. F. Douglas, "Polymer Gels: Basics, Challenges, and Perspectives," 2018. Accessed: Jun. 22, 2021. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [5] J. Kopeček, "Polymer chemistry: Swell gels," *Nature*, vol. 417, no. 6887. Nature Publishing Group, pp. 388–391, May 23, 2002.
- [6] V. I. Lozinsky, "Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: Preparation, properties and application," *Usp. Khim.*, vol. 71, no. 6, pp. 579–584, 2002.
- [7] K. Ito, "Novel cross-linking concept of polymer network: Synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions," *Polym. J.*, vol. 39, no. 6, pp. 489–499, 2007.
- [8] V. I. Lozinsky and O. Okay, "Basic Principles of Cryotropic Gelation," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 263, pp. 49–101, 2014.
- [9] F. M. Plleva, I. Y. Galaev, and B. Mattiasson, "Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications," *Journal of Separation Science*, vol. 30, no. 11, pp. 1657–1671, 2007.
- [10] M. Zhai, F. Ma, J. Li, B. Wan, and N. Yu, "Preparation and properties of cryogel based on poly(hydroxypropyl methacrylate)," *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 29, no. 12, pp. 1401–1425, 2018.
- [11] F. Ak, Z. Oztoprak, I. Karakutuk, and O. Okay, "Macroporous Silk Fibroin Cryogels," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 3, pp. 719–727, 2013.
- [12] S. A. Bencherif, R. W. Sands, O. A. Ali, W. A. Ali, S. A. Lewin, T. M. Braschler, T. Shih, C. S. Verbeke, D. Bhatta, G. Dranoff, D. J. Mooney, "Injectable cryogel-based whole-cell cancer vaccines," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–13, 2015.
- [13] T. Santos, A. Brito, R. Boto, P. Sousa, P. Almeida, C. Cruz and C. Tomaz, "Influenza DNA vaccine purification using pHEMA cryogel support," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 206, pp. 192–198, 2018.
- [14] T. D. Luong, M. Zoughaib, R. Garifullin, S. Kuznetsova, M. O. Guler, and T. I. Abdullin, "In Situ functionalization of Poly(hydroxyethyl methacrylate) Cryogels with Oligopeptides via β Cyclodextrin-Adamantane Complexation for Studying Cell-Instructive Peptide Environment," *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 1116–1128, 2020.

- [15] A. Cecilia, A. Baecker, E. Hamann, A. Rack, T. van de Kamp, F.J. Gruhl, R.Hofmann, J.Moosmann, S. Hahn, J. Kashef, S. Bauer, T. Farago, L. Helfen, and T. Baumbach,, “Optimizing structural and mechanical properties of cryogel scaffolds for use in prostate cancer cell culturing,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 71, pp. 465–472, 2017.
- [16] T. Kangkamano, A. Numnuam, W. Limbut, P. Kanatharana, and P. Thavarungkul, “Chitosan cryogel with embedded gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes modified electrode for highly sensitive flow based non-enzymatic glucose sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 246, pp. 854–863, 2017.
- [17] Z. Haider, A. Haleem, R. u S. Ahmad, U. Farooq, L. Shi, U. P. Clever, K. Memon, A. Fareed, I. Khan, M. K. Mbogba, S. M. Chapal Hossain, F. Farooq, W. Ali, M. Abid, A. Qadir, W. He, J. Luo, and G. Zhao, “Highly porous polymer cryogel based tribopositive material for high performance triboelectric nanogenerators,” *Nano Energy*, vol. 68, p. 104294, 2020.
- [18] M. D. Stanescu, S. Gavrilas, R. Ludwig, D. Haltrich, and V. I. Lozinsky, “Preparation of immobilized *Trametes pubescens* laccase on a cryogel-type polymeric carrier and application of the biocatalyst to apple juice phenolic compounds oxidation,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 234, no. 4, pp. 655–662, 2012.
- [19] M. Çadırcı, K. Şarkaya, and A. Allı, “Dielectric properties of CdSe quantum dots-loaded cryogel for potential future electronic applications,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 119, p. 105269, 2020.
- [20] T. Shimizu, M. Masuda, and H. Minamikawa, “Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules,” *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4. American Chemical Society , pp. 1401–1443, 2005.
- [21] C. XiaoMing, D. Wei, and Z. XianRen, “SCIENCE CHINA Chemistry Self-assembly of amphiphilic molecules: A review on the recent computer simulation results,” vol. 53, no. 9, pp. 1853–1861, 2010.
- [22] G. Galli and E. Martinelli, “Amphiphilic Polymer Platforms: Surface Engineering of Films for Marine Antibiofouling,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 38, no. 8, p. 1600704, 2017.
- [23] C. S. Patrickios and T. K. Georgiou, “Covalent amphiphilic polymer networks,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 8, no. 1. Elsevier BV, pp. 76–85, Mar. 01, 2003.
- [24] S. Zarzhitsky, H. Edri, Z. Azoulay, I. Cohen, Y. Ventura, A. Gitelman, and H. Rapaport, “The effect of pH and calcium ions on the stability of amphiphilic and anionic β -sheet peptide hydrogels,” *Biopolymers*, vol. 100, no. 6, pp. 760–772, 2013.
- [25] X. R. Zhou, R. Ge, and S. Z. Luo, “Self-assembly of pH and calcium dual-responsive peptide amphiphilic hydrogel,” *J. Pept. Sci.*, vol. 19, no. 12, pp. 737–744, 2013.
- [26] W. Ha, J. Yu, X. Y. Song, J. Chen, and Y. P. Shi, “Tunable temperature-responsive supramolecular hydrogels formed by prodrugs as a codelivery system,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10623–10630, 2014.
- [27] M. H. Hsiao, M.Larsson, A. Larsson, H. Evenbratt, Y. Y. Chen, Y. Y. Chen, and D. M. Liu, “Design and characterization of a novel amphiphilic chitosan nanocapsule based thermo-gelling biogel with sustained in vivo release of the hydrophilic anti-epilepsy drug ethosuximide,” *J. Control. Release*, vol. 161, no. 3, pp. 942–948, 2012.

- [28] W. C. Huang, S. Y. Chen, and D. M. Liu, "An amphiphilic silicone-modified polysaccharide molecular hybrid with in situ forming of hierarchical superporous architecture upon swelling," *Soft Matter*, vol. 8, no. 42, pp. 10868–10876, 2012.
- [29] S. Song, L. Feng, A. Song, and J. Hao, "Room-temperature super hydrogel as dye adsorption agent," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 42, pp. 12850–12856, 2012.
- [30] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Insight on Castor Oil Based Polyurethane and Nanocomposites: Recent Trends and Development," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 56, no. 14, Taylor and Francis Inc., pp. 1556–1585, Sep. 22, 2017.
- [31] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry: Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010.
- [32] M. A. Sawpan, "Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review," *J. Polym. Res.* 2018 258, vol. 25, no. 8, pp. 1–15, 2018.
- [33] H.-M. Kim, H.-R. Kim, C. T. Hou, Beom, and S. Kim, "Biodegradable Photo-Crosslinked Thin Polymer Networks Based on Vegetable Oil Hydroxy Fatty Acids," doi: 10.1007/s11746-010-1634-6.
- [34] R. L. Shogren, Z. Petrovic, Z. Liu, and S. Z. Erhan, "Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers," *J. Polym. Environ.*, vol. 12, no. 3, pp. 173–178, 2004.
- [35] B. Hazer, "Chemical Modification of Synthetic and Biosynthetic Polyesters," in *Biopolymers Online*, Wiley, 2002.
- [36] P. S. Sathiskumar and G. Madras, "Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 9, pp. 1695–1704, 2011.
- [37] S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials," *Acta Biomaterialia*, vol. 10, no. 4, Elsevier BV, pp. 1692–1704, Apr. 01, 2014.
- [38] G. Acik, M. Kamaci, C. Altinkok, H. R. F. Karabulut, and M. A. Tasdelen, "Synthesis and properties of soybean oil-based biodegradable polyurethane films," *Prog. Org. Coatings*, vol. 123, pp. 261–266, 2018.
- [39] B. Das, U. Konwar, M. Mandal, and N. Karak, "Sunflower oil based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 396–404, 2013.
- [40] B. Çakmakli, B. Hazer, T. Erdoğan, and A. G. Mutlu, "DNA adsorption and dynamic mechanical analysis of polymeric oil/oil acid copolymers," *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 1–11, 2013.
- [41] A. Alli and B. Hazer, "Synthesis and characterization of poly(N-isopropyl acryl amide)-g poly(LINOLEIC ACID)/poly(linolenic acid) graft copolymers," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 88, no. 2, pp. 255–263, 2011.
- [42] A. Allı and B. Hazer, "Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 6, pp. 1701–1713, 2008.
- [43] E. Isikci Koca, G. Bozdog, G. Cayli, D. Kazan, and P. Cakir Hatir, "Thermoresponsive hydrogels based on renewable resources," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 28, 2020.

- [44] V. K. Singh, Sowmya, R. Kunal, A. Anis, Dillip, and K. Pradhan, "Olive oil based novel thermo-reversible emulsion hydrogels for controlled delivery applications," doi: 10.1007/s10856-013-5112-1.
- [45] I. N. Savina, V. Cnudde, S. D'Hollander, L. V. Hoorebeke, B. Mattiasson, I. Y. Galaev, and F. D. Prez., "Cryogels from poly(2-hydroxyethyl methacrylate): Macroporous, interconnected materials with potential as cell scaffolds," *Soft Matter*, vol. 3, no. 9, pp. 1176–1184, 2007.
- [46] E. Brynda, M. Houska, J. Kysilka, M. Pradny, P. Lesny, P. Jendelova, J. Michalek, and E. Sykova, "Surface modification of hydrogels based on poly(2-hydroxyethylmethacrylate) with extracellular matrix proteins," doi: 10.1007/s10856-008-3625-9.
- [47] K. Şarkaya and A. Allı, "Synthesis and characterization of cryogels of p(HEMA-N vinylformamide) and p(HEMA-N-Vinylpyrrolidone) for chemical release behaviour," *J. Porous Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 853–865, 2021.
- [48] E. Karadağ and Ö. B. Üzüm, "A study on water and dye sorption capacities of novel ternary acrylamide/sodium acrylate/PEG semi IPN hydrogels," *Polym. Bull. 2011 685*, vol. 68, no. 5, pp. 1357–1368, 2011.
- [49] K. Şarkaya, M. Bakhshpour, and A. Denizli, "Ag⁺ ions imprinted cryogels for selective removal of silver ions from aqueous solutions," *Sep. Sci. Technol.*, pp. 1–12, 2018.
- [50] N. Kathuria, A. Tripathi, K. K. Kar, and A. Kumar, "Synthesis and characterization of elastic and macroporous chitosan-gelatin cryogels for tissue engineering," *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 1, pp. 406–418, 2009.
- [51] Ö. B. Üzüm and E. Karadağ, "Equilibrium Swelling Studies of Chemically Cross-Linked Highly Swollen Acrylamide-Sodium Acrylate Hydrogels in Various Water-Solvent Mixtures," <http://dx.doi.org/10.1080/03602551003664537>, vol. 49, no. 6, pp. 609–616, 2010.
- [52] V. I. Lozinsky, I. Y. Galaev, F. M. Plieva, I. N. Savina, H. Jungvid, and B. Mattiasson, "Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest," *Trends Biotechnol.*, vol. 21, no. 10, pp. 445–451, 2003.
- [53] R. Keçili, İ. Dolak, B. Ziyadanoğulları, A. Ersöz, and R. Say, "Ion imprinted cryogel-based supermacroporous traps for selective separation of cerium(III) in real samples," *J. Rare Earths*, vol. 36, no. 8, pp. 857–862, 2018.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Polimerik Malzeme Kaplı Atık Kâğıtlardan Üretilen Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İstatistiksel Yöntemlerle İncelenmesi

 Birol ÜNER^a,  Zübeyde BÜLBÜL^{b*}

^a Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Fakültesi, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Isparta, TÜRKİYE

^b Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümü, Ormancılık Meslek Yüksekokulu, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: zubeyde.bulbul@iuc.edu.tr
DOI:10.29130/dubited.825426

ÖZ

Çalışmada çevre sorumluluğu bilinciyle atık tetrapak kağıtları ve PE (Polietilen) atıklar değerlendirilerek yeni bir kompozit malzeme elde edilmiştir. Bu birleştirme işlemi için dolgu maddeleri ve bağlayıcı ajanlar kullanılmıştır. Üretilen levhalar, fiziksel ve mekaniksel bazı özelliklerinin belirlenmesi için standartlara uygun biçimde kesilmiş ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar, istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonuçlarına göre, Tetrapak maddesine plastik ilave edildiği örneklerde ve bağlayıcı ajan olan maleik anhidritle kraftlanmış polietilen (MAPE) içeren kompozit örneklerinde mekanik direncin arttığı tespit edilmiştir. Eğilme dayanımlarının dolgu maddesinin çeşidi ve oranına bağlı olarak azaldığı, eşleştirici kimyasalların ise bazı deney gruplarının dışında eğilme dayanımını daha da azalttığı, elastikiyet modülü değerlerinde ise dolgu maddeleri ve eşleştiricilerin her ikisinin de değerleri düşürdüğü ancak eşleştirici kimyasalların dolgu maddelerine nazaran bir miktar daha yüksek sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polietilen (PE), Polimer, Tetrapak atıklar, Mekanik özellikler

Investigation of Mechanical Properties of Composites Produced from Polymeric Material Coated Waste Papers by Statistical Methods

ABSTRACT

In this study, a new composite material was obtained by evaluating waste tetrapak papers and PE (Polyethylene) wastes with the awareness of environmental responsibility. For this coupling process, fillers and binding agents were used. The composite plates were cut according to the standards in order to determine some physical and mechanical properties and experimental studies were conducted. The results obtained from the experiments were evaluated by statistical methods. According to the results of the evaluation was found that mechanical resistance increased in samples which plastic was added to Tetrapak and in composite samples containing polyethylene crafted with the coupling agent maleic anhydride (MAPE). The bending strength decreases depending on the type and proportion of the filling material, the matching chemicals (except for some experimental groups) reduced the bending strength, the fillers and the matchers decreased the values in the modulus of elasticity, but the matching chemicals gave some higher results than the fillers.

Keywords: Polyethylene (PE), Polymer, Tetrapak wastes, Mechanical properties

*Bu çalışma 'Polimerik Malzeme Kaplı Atık Kâğıt Ürünlerinden Kompozit Malzeme Üretimi' isimli doktora tezinden türetilmiştir.

Geliş: 13/11/2020, Düzeltme: 26/07/2021, Kabul: 01/08/2021

I. GİRİŞ

Kompozitler birbiri içinde çözünmeyen iki yada daha fazla maddeden oluşan heterojen yapıli malzemelerdir. En azından bir faz, dağınık faz olarak çoğunlukla inorganiktir. Kompozitler kendilerini oluşturan maddelerden bağımsız olarak daha üstün mekanik özellikler ve performans özelliklerine sahip olarak tasarlanmaktadır [1].

Ağaç malzemenin higroskopik özellik taşıması, mantar, bakteri ve böcek arızlarına karşı koyamaması, yanabilir bir madde oluşu, heterojen yapısı ve farklı kısımlarında farklı mekanik özellik gösteren yapısıyla endüstride kısıtlı kullanım alanına sahip olan ağaç malzeme, çeşitli malzemelerle birleştirilip bir bütün oluşturduğunda farklı kullanım alanlarına sahip olmakta, mukavemet ve suya karşı dayanımı üst seviyelere ulaşmaktadır. Bu durumda atık kağıtların kompozit malzeme hammaddesi olarak kullanılması hem çevre duyarlılığına yaptığı katkıyla hem de sağladığı enerji tasarrufuyla endüstriye katkı sağlamaktadır. Günümüzde atık maddelerin çevreye zarar vermeden geri dönüştürülmesi ve ekonomiye kazandırılması giderek önem kazanan bir konudur. Başta gelen geri dönüşüm malzemelerinden olan plastik ve kağıt hammaddeler kompozitlerin başlıca bileşenleridir.

Kompozit malzeme yapısı fiberler ve matrislerden oluşmaktadır. Birbirleri içerisinde çözünmeyen ve karışmayan bu malzemelerden matris; içerisine daha farklı bir fiber veya parçacık malzemenin konmasıyla tek bir yapı oluştururlar. Fiberler kompozit malzemede takviye elemanı olarak, mekanik mukavemeti sağlamakla görevlidirler. Fiberler arasında gerilim aktarımını sağlayan ve dolayısıyla mekanik dayanıklılığı etkileyen, fiberleri fiziksel ve kimyasal dış etkilerden koruyan matris, kompozit malzemelerin ana yapısını oluşturur. Matrislere (bağlayıcı) örnek olarak polimer, seramik ve metaller, güçlendiricilere örnek ise fiberler, partiküller, whiskerlar (polimer, seramik veya metalde olabilir) verilebilir [2]. Bu çalışma ile; kullanım süresi, sürdürülebilirlik, çevreye duyarlılık, doğada kaybolmayan plastik ve Tetrapak atıkların azaltılması ile enerji sektörüne katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Tetrapak atıkların ekonomiye geri kazandırılması bu çalışmanın amaçlarından bir diğeridir. Elde edilen kompozit ürünlerle mekanik test sonuçlarına bakılarak mobilya, parke endüstrisi ve dış cephe kaplama da kullanılabilecek yeni bir alternatif bir malzeme amaçlanmıştır.

Takviye maddesi olarak mikrokristal selüloz, az miktarda odun unu ve matris malzeme olarak Polilaktik Asit (PLA) kullanılarak hazırlanan biyolojik çözünebilir kompozitlerin üretilip mekanik özelliklerinin test edildiği bir çalışmada; PLA kırılğan bir polimerdir ve selüloz takviyelerinin eklenmesiyle kırılğanlığı daha da atmıştır. Kompozitlerin mekanik performansının takviyelerin en boy oranı, matrisin kristallik derecesi ve bileşenlerin yapışma verimliliğine bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir. Odun unu kullanılan kompozitlerde mikrokristal selüloz kullanılan kompozitlere kıyasla daha iyi mekanik özellikte kompozitler ortaya çıktığı belirtilmiştir [3].

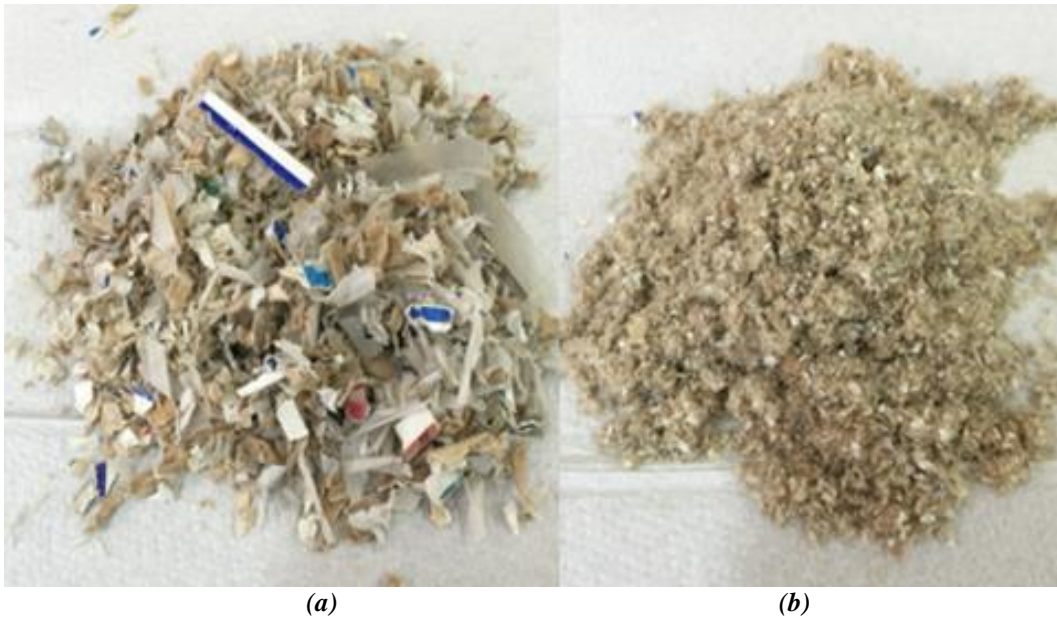
Yüksek oranda selüloz lifleri ile kalsit ve kil mineralleri içeren kağıt üretim atıkları, ağırlıkça %10-60 oranında yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kompozit üretiminde kullanılarak kağıt üretim atığı katkısının mekanik özellikler üzerindeki etkisinin incelendiği bir araştırmaya göre; kompozitlerin eğilme dayanımının %40 katkı içeren kompozitte %26.3 oranında arttığı ortaya çıkmıştır. Modifikasyon ajanı kullanılmadan üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinde gelişme sağlandığı belirtilmiştir [4]. Dolgu maddesi olarak atık kağıt bardakların, polimer olarak atık Polipropilen (PP) ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) maddelerinin ve uyum sağlayıcı olarak ise Maleik Anhidritle Kraftlanmış Polietilen (MAPE) 'nin kullanıldığı odun plastik kompozitlerinin mekanik özelliklerinin araştırıldığı çalışmada; en yüksek eğilme direnci değeri (28.78 MPa), YYPE'in kullanıldığı kompozitlerde gözlemlenmiştir. Genel olarak mekanik değerler kullanılan kağıt bardak oranının artmasıyla artış göstermiştir [5].

II. MATERYAL VE METOT

A. KULLANILAN MATERYAL

Kompozit malzeme üretiminde Tetrapak malzemelere eklenen plastik ve çeşitli kimyasal eşleştirici maddeler şu şekilde sıralanmıştır; plastik malzeme, Kalsit, Borik Asit, Sodyum Perborat Tetrahidrat, Titanat, Asetik Asit, Maleik Anhidrit Graft edilmiş Polietilen, Viniltrioksisilan.

Çalışmada; polimerik malzeme kaplı atık kağıt ürünleri (Tetrapak), Burdur da bir firmadan temin edilmiştir. Küçük parçalar halinde temin edilen kağıt ürünleri 1 mm'lik bıçaklara sahip öğütücü makinesinde küçük toz parçacıklara dönüştürülmüştür. Polimerik malzemelerin toz haline dönüştürülmüş hali öncesi ve sonrası olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Polietilen, selüloz lifi ve bir miktarda alüminyum içeren atık kağıt malzemelerden farklı kimyasal maddeler içeren reçetelerle örnekler oluşturulmuştur.



Şekil 1. Polimer malzemelerin; (a) öğütülmeden önceki şekli, (b) öğütüldükten sonraki şekli.

Tetrapak, tetrapak + plastik, tetrapak + plastik + eşleştirici kimyasal şeklinde farklı gruplarda toplam 38 adet kompozit malzeme Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında Çetinkaya Pres makinesinde 200 bar basınçla, 170 °C ısıda yaklaşık 10'ar dk. alt ve üstten preslenerek 30×30 cm büyüklüklerinde, 1 cm kalınlığında levhalar halinde üretilmiştir. Kompozit levhalar Tablo 1'de gösterilen koşullarda üretilmiştir.

Tablo 1. Kompozit levhalarının üretim koşulları

| | |
|--|-----------|
| Pres sıcaklığı/Alt Pres-Üst Pres (°C) | 160 - 170 |
| Pres süresi (dakika) | 10 |
| Pres basıncı (N/m ²) | 200 |
| Kalınlık (mm) | 10 |
| Levha boyutları (cm) | 30 x 30 |

İlk üretilen kompozit levhada, toplamda 630 gr. öğütülmüş Tetrapak malzemeye %10 (63 gr.) oranında plastik madde eklenmiştir. Daha sonra üretilen kompozit levhalarda bağlanmayı sağlaması için %5, %15, %25 oranlarında eşleştirici kimyasal maddeler ilave edilmiştir.

A. 1. Mekanik Testler

Kompozit malzemelerimizden 38 adedi Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Mekanik Test Laboratuvarında bulunan 5 ton kapasiteli "Universal Test Cihazı" kullanılarak standartlara uygun olarak mekanik özellikleri test edilmiştir. Şekil 2'de mekanik test uygulaması gösterilmektedir.



Şekil 2. Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü tayini

Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü testleri gösterilen Universal Test Makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney parçaları dikdörtgen biçiminde olup 300x30x10 mm boyutlarında her çeşit kompozit malzemeden örnekler kesilmiştir. Buna göre eğilme direnci formülü Eş. 1'de verilmiştir;

$$Q_E = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1)$$

Burada;

QE = (MOR) Eğilme direnci (N/mm²),

P = Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet (N),

L = Mesnetler arası mesafe (mm),

h = Örnek yüksekliği (mm),

b = Örnek genişliği (mm).

Eğilmede elastikiyet modülünün belirlenmesinde eğilme direnci deney örneklerinden yararlanılmıştır.

Eğilmede elastikiyet modülü formülü Eş. 2'de verilmiştir;

$$E = \frac{P \times L^3}{4b \times h^3 \times f} \quad (2)$$

Burada,

E: Eğilmedeki elastikiyet modülü (N/mm²)

P: Elastikiyet sınırı altında tatbik edilen yük (N)
L: Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm)
b: Örnek genişliği (mm)
h: Örnek kalınlığı (mm)
f: Elastik bölgede P yüküne karşı örnekte meydana gelen deformasyon (mm)'dur.

A. 2. İstatistiksel Değerlendirmeler

Çalışmada kullanılan kontrol örnekleri, çeşitli eşleştirici kimyasallar bakımından farklılıkları ve dolgu maddeleri eklenmiş kompozit gruplarının mekanik özellikleri ile ilgili veriler Tek Yönlü Varyans analizi (One-WayAnova testi) ile değerlendirilmiştir. Varyans analizinin normallik varsayımı mekanik özellikler bakımından kompozit gruplarına göre Shapiro-Wilk testi ile, eşit varyanslılık varsayımı ise Levene istatistiği ile denetlenmiştir. Varyans analizi sonucunda mekanik özellikler bakımından kompozit grupları arasında $P=0,05$ anlamlılık düzeyinde istatistik bakımdan anlamlı ve önemli bir fark çıkması durumunda, farklı kompozit gruplarının belirlenmesi için Post-Hoc (Çoklu karşılaştırma) testlerden Tamhane T2 testi kullanılmıştır.

Anova; bağımsız değişkende çok sayıda grup varsa ve üç ya da daha fazla ortalamanın eşit olup olmadığını test etmek amacıyla kullanılır. Bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için Anova kullanılır [6].

III. BULGULAR

A. MEKANİK TEST BULGULARI VE İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ

Kompozit levhalardan ilk hazırlanan örnek sadece tetrapak malzemeden oluşmakta ve 35x31 cm boyutlarında, 1 cm kalınlığında ve 0,7595 kg ağırlığındadır. Kompozit çeşidi, tetrapak olarak adlandırılan bu levhadan 30x1x1 cm boyutlarında 2 adet örneğin eğilme direnci (MOR) ve elastikiyet modülü (MOE) hesaplamaları Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo2. Tetrapak kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Tetrapak | 0,6082 | 11,73 (11,70) | 4675,22 (3913,71) |

**Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.*

Kompozit malzemelerden ikinci olarak hazırlanan örneğe birinciden farklı olarak plastik malzeme eklenmiştir. Örneğin toplam ağırlığı 630 gr.'dır. İçerisinde %10'luk (63 gr.) plastik madde ve 567 gr. tetrapak malzemesi bulunmaktadır. Kompozit çeşidi, Tetrapak + Plastik olarak adlandırılan bu levhadan 30x1x1 cm boyutlarında 10 adet örneğin eğilme direnci ve elastikiyet modülü hesaplamaları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo3. Tetrapak + Plastik kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Tetrapak + Plastik | 0,6446 | 14,39 (2,57) | 7423,03 (3368,79) |

**Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.*

Tetrapak + Plastik + İnorganik madde olarak hazırlanan reçeteyele oluşturulan kompozit malzemelerin ilkinde kullanılan inorganik madde Kalsit (CaCO_3)'dir. Toplamda 630 gr. tetrapak + plastik malzemeye eklenen %5 (31 gr.), %15 (94 gr.) ve %25 (157 gr.) oranlarındaki Kalsitli örneklerden 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanan örnekler direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo4. Tetrapak + Plastik + Kalsitkompozit örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-----------------|--|---|---|
| %5 Kalsitli | 0,70 | 13,57 (4,64) | 588,57 (157,86) |
| %15 Kalsitli | 0,75 | 11,05 (6,80) | 440,18 (281,79) |
| %25 Kalsitli | 0,91 | 9,43 (4,35) | 375,28 (155,30) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganik madde olarak hazırlanan diğer kompozit malzeme çeşidinde inorganik madde olarak Borik Asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Toplamda 630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye eklenen %5 (31 gr.), %15 (94 gr.) ve %25 (157 gr.) oranlarındaki Borik Asit'li örneklerden 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanan örnekler direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo5. Tetrapak + Plastik + Borik Asit kompozit örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|------------------|--|---|---|
| %5 Borik Asitli | 0,68 | 10,67 (2,68) | 371,44 (164,17) |
| %15 Borik Asitli | 0,56 | 11,44 (4,11) | 812,74 (579,64) |
| %25 Borik Asitli | 0,74 | 9,53 (2,38) | 371,67 (186,71) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganik madde olarak hazırlanan diğer kompozit malzeme çeşidinde inorganik madde olarak SPT (Sodyum PerboratTetrahidrat / $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile 100 ml'lik Asetik Asit sulu çözeltisi eklenmiş; toplamda 630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye eklenen %5 (31 gr.), %15 (94 gr.) ve %25 (157 gr.) oranlarındaki SPT'li örneklerden 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanan örnekler direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo6. Tetrapak + Plastik + SPT örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-----------------|--|---|---|
| %5 SPT | 0,70 | 12,36 (3,20) | 494,48 (194,25) |
| %15 SPT | 0,70 | 7,26 (0,76) | 456,83 (23,99) |
| %25 SPT | 0,34 | 3,00 (0,21) | 1783,03 (1260,79) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + Eşleştirici kimyasal madde olarak hazırlanan farklı kompozit malzeme çeşidinde eşleştirici kimyasal madde olarak %3'lük Titanat kullanılmıştır. Toplam ağırlığı 630 gr. olan Tetrapak + Plastik karışımına 18 gr. Titanat eklenmiştir. Titanat'lı örnekler 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo7'de gösterilmiştir.

Tablo7. Tetrapak + Plastik + Titanatkompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Tetrapak + Titanat | 1,66 | 8,89 (2,86) | 435,41 (165,67) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak %5 Borik Asit, eşleştirici kimyasal olarak %3 Titanat eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) Borik Asit ve %3 (18 gr.) Titanat eklenmiştir. Borik Asit + Titanat'lı örnekler 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo8'de gösterilmiştir.

Tablo8. Tetrapak + Plastik + BorikAsit + Titanatkompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| %5 Borik Asit + %3 Titanat | 0,65 | 5,66 (2,71) | 645,20 (842,78) |
| %15 Borik Asit + %3 Titanat | 0,70 | 6,95 (3,83) | 9432,44 (15888,59) |
| %25 Borik Asit + %3 Titanat | 0,81 | 4,94 (0,74) | 150,45 (55,32) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) Kalsit, eşleştirici kimyasal olarak %3 (18 gr.) Kalsit + Titanat'lı örnekler 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo 9'da gösterilmiştir.

Tablo9. Tetrapak + Plastik + Kalsit + Titanatkompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| %5 Kalsit + %3 Titanat | 0,77 | 7,61 (2,84) | 289,90 (193,63) |
| %15 Kalsit + %3 Titanat | 0,80 | 8,46 (2,25) | 380,86 (224,74) |
| %25 Kalsit + %3 Titanat | 0,90 | 7,74 (2,41) | 300,75 (126,83) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak SPT + Asetik Asit, eşleştirici kimyasal madde olarak Titanateklenmiştir. Toplam ağırlığı 630 gr. olan Tetrapak + Plastik karışımına %5 (31 gr.), %15 (94 gr.) SPT + Asetik Asit ve %3 (18 gr.) Titanat ilave edilmiştir. SPT + Asetik Asit + Titanat'lı örnekler,

4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuş ve sonuçları Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 10. Tetrapak + Plastik + SPT + Titanat kompozit malzeme örneklerinin su alma ve mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm³) | MOR Ortalama (N/mm²) | MOE Ortalama (N/mm²) |
|----------------------------|---|--|--|
| %5 SPT+ AA +%3 Titanat | 0,6307 | 8,92 (1,24) | 582,93 (89,14) |
| %15 SPT + AA+%3 Titanat | 0,6512 | 4,77 (1,32) | 378,09 (155,61) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak %5 Borik Asit, eşleştirici kimyasal olarak %3 MAPE; Maleik Anhidrit Graft edilmiş Polietilen eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) Borik Asit ve %3 (18 gr.) MAPE eklenmiştir. Borik Asit + MAPE'li örnekler, 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış ve direnç testlerine tabi tutulmuştur. Su alma test sonuçları Tablo 11'de gösterilmiştir.

Tablo 11. Tetrapak + Plastik + Borik Asit + MAPE kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm³) | MOR Ortalama (N/mm²) | MOE Ortalama (N/mm²) |
|------------------------|---|--|--|
| %5 BA + %3 MAPE | 0,5940 | 6,59 (1,42) | 4123,73 (1677,14) |
| %15 BA + %3 MAPE | 0,6340 | 5,39 (1,42) | 3245,25 (2020,49) |
| %25 BA + %3 MAPE | 0,6880 | - | - |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak %5 SPT (Sodyum PerboratTetrahidrat / NaBO₃.4H₂O) ve 100 gr. Asetik Asit çözeltisi, eşleştirici kimyasal olarak %3 MAPE; Maleik Anhidrit Graft edilmiş Polietilen eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) SPT ve %3 (18 gr.) MAPE eklenmiştir. SPT + AA + MAPE'li örnekler, 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuştur ve test sonuçları Tablo 12'de gösterilmiştir.

Tablo 12. Tetrapak + Plastik + SPT + AA + MAPE kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm³) | MOR Ortalama (N/mm²) | MOE Ortalama (N/mm²) |
|----------------------------|---|--|--|
| %5 SPT+AA + %3 MAPE | 0,68 | 6,16 (1,23) | 3185,07 (1460,44) |
| %15 SPT+AA + %3 MAPE | 0,66 | 6,08 (0,01) | 1197,51 (486,85) |
| %25 SPT+AA + %3 MAPE | 0,70 | 7,03 (6,52) | 1049,00 (868,04) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak; Kalsit (CaCO_3), eşleştirici kimyasal olarak %3 MAPE; Maleik Anhidrit Graft edilmiş Polietilen eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) Kalsit ve %3 (18 gr.) MAPE eklenmiştir. Kalsit + MAPE'li örneklerden 5'er tane 4x4 cm'lik parçalar su alma testi için hazırlanmış, 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanan örnekler de direnç testlerine tabi tutulmuştur. Su alma test sonuçları Tablo 13'de gösterilmiştir.

Tablo 13. Tetrapak + Plastik + Kalsit + MAPE kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|------------------------|---|---|---|
| %5 Kalsit + %3 MAPE | 0,65 | 4,05 (-) | 1089,24 (-) |
| %15 Kalsit+ %3 MAPE | 0,62 | 5,76 (1,42) | 2743,28 (1473,72) |
| %25 Kalsit+ %3 MAPE | 0,69 | 6,54 (1,40) | 4860,88 (3773,37) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak; Kalsit (CaCO_3), eşleştirici kimyasal olarak %3 SİLANİL; Viniltrioksisilan $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) Kalsit ve %3 (18 gr.) SİLANİL eklenmiştir. Kalsit + SİLANİL'li örnekler 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuştur ve mekanik test sonuçları Tablo 14'te gösterilmiştir.

Tablo 14. Tetrapak + Plastik + Kalsit + SİLANİL kompozit malzeme örneklerinin su alma test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|-------------------------|---|---|---|
| %5 Kalsit + %3 SİLANİL | 0,64 | 7,60 (1,77) | 5137,84 (1395,33) |
| %15 Kalsit + %3 SİLANİL | 0,71 | 770,07 (557,77) | 2327,67 (2381,09) |
| %25 Kalsit + %3 SİLANİL | 0,64 | 8,66 (3,04) | 3219,19 (1772,09) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak; Borik Asit ($\text{B}(\text{OH})_3$), eşleştirici kimyasal olarak %3 SİLANİL; Viniltrioksisilan $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$ eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) Borik Asit ve %3 (18 gr.) SİLANİL eklenmiştir. Borik Asit + SİLANİL'li örnekler 4'er tane 30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuştur. Mekanik test sonuçları Tablo 15'te gösterilmiştir.

Tablo 15. Tetrapak + Plastik + BorikAsit + SİLANİL kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|------------------------|---|---|---|
| %5 BA + %3 SİLANİL | 0,60 | - | - |
| %15 BA + %3 SİLANİL | 0,57 | 8,38 (2,11) | 2205,80 (748,62) |
| %25 BA + %3 SİLANİL | 0,60 | 7,12 (2,75) | 2241,82 (1688,23) |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Tetrapak + Plastik + İnorganikmadde + Eşleştirici kimyasal madde reçetesiyle hazırlanan kompozit malzemede inorganik madde olarak %5 SPT (Sodyum PerboratTetrahidrat / $NaBO_{3,4}H_2O$) ve 100 gr. Asetik Asit çözeltisi, eşleştirici kimyasal olarak %3 SİLANİL; Viniltrietoksisilan $C_8H_{18}O$ eklenmiştir. Toplamda 0,630 gr. Tetrapak + Plastik malzemeye %5 (31 gr.), %15 (94 gr.), %25 (157 gr.) SPT ve %3 (18 gr.) SİLANİL Viniltrietoksisilan $C_8H_{18}O$ eklenmiştir. SPT + AA + SİLANİL’li örnekler 4’er tane30x3x1 cm boyutlarında hazırlanmış direnç testlerine tabi tutulmuştur ve test sonuçları Tablo16’da gösterilmiştir.

Tablo 16. Tetrapak + Plastik + SPT + AA + SİLANİL kompozit malzeme örneklerinin mekanik test sonuçları

| Kompozit Çeşidi | Ortalama d (gr/cm^3) | MOR Ortalama (N/mm^2) | MOE Ortalama (N/mm^2) |
|---------------------------|---|---|---|
| %5 SPT + AA + %3 SİLANİL | 0,53 | 310,13 (600,65) | 1576,44 (3142,60) |
| %15 SPT + AA + %3 SİLANİL | 0,65 | 3,29 (1,14) | - |
| %25 SPT + AA + %3 SİLANİL | 0,63 | - | - |

*Parantez içinde verilerin standart sapması gösterilmiştir.

Çalışmada üretilen kompozit levhaların bazı gruplarının; gerek örnek sayısının az oluşu gerek normal dağılım göstermemeleri, gerekse aşırı uç değerlerin olması dolayısıyla; eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerleri analizden çıkarılmıştır.Eğilme direncinde analizden çıkarılan gruplar; Tetrapak + Plastik, %5-15-25 SPT + AA + %3 MAPE, %5-15-25 Kalsit + %3 MAPE, %5-15-25 Kalsit + %3 Silanil, %5 SPT + AA + %3 Silanil. Elastikiyet modülünde analizden çıkarılan gruplar; Tetrapak+ Plastik, %5-15-25 Borik Asit, %5-15-25 SPT + AA, %5-15-25 Borik Asit + %3 Titanat, %5-15-25 Kalsit + %3 Silanil, %5-15 SPT + AA + %3 Silanil. Elastikiyet modülü analizinden çıkarılan gruplar; Tetrapak, %5-15-25 BA, %5-15-25 SPT + AA, %5-15-25 BA + %3 Titanat, %5-15-25 Kalsit + %3 Silanil, %5-15 SPT + AA + %3 Silanil’dir.

A. 1. Eğilme Direnci (MOR) İstatistiksel Bulguları

Eğilme direnci testine tabi tutulan kompozit malzeme örneklerinden olan; Tetrapak + Plastik, %5-15-25 Kalsitli, %5-15-25 Borik Asitli, %5-15-25 SPT + AA, Tetrapak + Plastik + %3 Titanat, %5-15-25 Borik Asit + %3 Titanat, %5-15-25 Kalsit + %3 Titanat, %5-15 SPT + AA + %3Titanat, %5-15 Borik Asit + %3 MAPE, %15-25 Borik Asit + %3 Silanil’in eğilme direnci bakımından farklılıkları Varyans analizi ile ortaya konmuştur. Eğilme direnci ölçülen 10 farklı kompozitgruplarına ait değerlere Normal Dağılım uygunluğu Shapiro-Wilk testi ile denetlenmiştir. Normallik Test sonuçları Tablo 17’de gösterilmiştir.

Tablo 17. Kompozit çeşitlerinin eğilme dirençlerine göre Normallik Testi

| Kompozit Çeşidi | Shapiro-Wilk | | |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | İstatistikler (Statistic) | Serbestlik Derecesi (Df) | Önem Düzeyi p (Sig.) |
| Tetrapak+ Plastik | 0,855 | 10 | 0,066 |
| %5-15-25 Kalsitli | 0,922 | 12 | 0,304 |
| %5-15-25 Borik Asitli | 0,878 | 12 | 0,084 |
| %5-15-25 SPT+ AA | 0,933 | 10 | 0,481 |
| Tetrapak+ Plastik + %3 Titanat | 0,950 | 4 | 0,717 |
| %5-15-25 Borik Asit + %3 Titanat | 0,952 | 11 | 0,671 |
| %5-15-25 Kalsit + %3 Titanat | 0,929 | 12 | 0,369 |
| %5-15 Spt + Aa+ %3 Titanat | 0,964 | 8 | 0,849 |
| %5-15 Borik Asit + %3 Mape | 0,849 | 8 | 0,092 |
| %15-25 Borik Asit + %3 Silanil | 0,875 | 10 | 0,113 |

Test sonucunda eğilme direnci bakımından tüm grupların önem düzeyi değerleri $P > 0,05$ olduğu için tüm gruplar normal dağılım göstermektedir.

Kompozit gruplarının eğilme direncine ait tanımlayıcı istatistikler Tablo 18’de gösterilmiştir.

Tablo 18. Eğilme direnci testi yapılan kompozit çeşitlerinin tanımlayıcı istatistik değerleri

| Kompozit Çeşidi | Kompozit Sayısı (N) | Ort. | Standard Sapma (Std) | Minimum Değerler | Maksimum Değerler |
|----------------------------------|------------------------|-------|-------------------------|------------------|-------------------|
| Tetrapak + Plastik | 10 | 14,39 | 2,57 | 9,46 | 16,78 |
| %5-15-25 Kalsitli | 12 | 11,35 | 5,18 | 4,22 | 20,45 |
| %5-15-25 Borik Asitli | 12 | 10,55 | 2,97 | 7,28 | 16,26 |
| %5-15-25 Spt + Aa | 10 | 8,45 | 4,20 | 2,85 | 15,63 |
| Tetrapak + Plastik + %3 Titanat | 4 | 8,90 | 2,87 | 5,13 | 11,64 |
| %5-15-25 Borik Asit + %3 Titanat | 11 | 5,75 | 2,45 | 2,49 | 10,01 |
| %5-15-25 Kalsit + %3 Titanat | 12 | 7,94 | 2,31 | 4,10 | 11,01 |
| %5-15 Spt + Aa + %3titanat | 8 | 6,85 | 2,51 | 3,20 | 10,22 |
| %5-15 Borik Asit + %3 Mape | 8 | 5,84 | 1,45 | 4,09 | 7,43 |
| %15-25 Borik Asit + %3 Silanil | 10 | 7,75 | 2,41 | 3,44 | 10,27 |
| Genel | 97 | 8,91 | 3,97 | 2,49 | 20,45 |

Tanımlayıcı istatistik tablosunda her bir kompozit çeşidinde kaç örnek bulunduğu, bunların ortalama değerleri ile bunlara ait standart sapma değerleri yer almaktadır. Tabloda kompozit çeşitlerinin içerdikleri katkı maddeleri ve kimyasal çeşitleri arttıkça eğilme dirençlerinin düştüğü görülmektedir. Eğilme dirençleri bakımından kompozit çeşitleri varyans analizi ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 19’da gösterilmiştir.

Tablo 19. Varyans Analizi tablosu

| | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi (df) | Kareler Ortalaması | F | Önem Düzeyi |
|---------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------|--------------------|
| Gruplar Arası | 649,950 | 9 | 72,217 | 7,255 | 0,000 |
| Gruplar İçi | 866,044 | 87 | 9,955 | | |
| Toplam | 1515,994 | 96 | | | |

Anova tablosunda önem düzeyi $P < 0,05$ olduğu için gruplar arasında incelenen eğilme dirençleri bakımından istatistiksel anlamlı ve önemli bir fark olduğu görülmektedir. Hangi grupların ortalama değerleri arasında farklılıklar olduğu Tamhane T2 testi ile belirlenmiştir.

A. 2. Eğilmede Elastikiyet Modülü (MOE) İstatistiksel Bulguları

Eğilme direnci testine tabi tutulan kompozit malzeme örneklerinden olan; Tetrapak + Plastik,%5-15-25 Kalsitli, Tetrapak + Plastik + %3Titanat, %5-15-25 Kalsit + %3 Titanat, %5-15 SPT + AA + %3Titanat, %5-15 Borik Asit + %3 MAPE, %5-15-25 SPT + AA + %3 MAPE, %5-15-25 Kalsit + %3 MAPE, %15-25 Borik Asit + %3 Silanil'in eğilmede elastikiyet modülü bakımından farklılıkları Varyans analizi ile ortaya konmuştur. Elastikiyet modülü ölçülen 9 farklı kompozit gruplarına ait değerlere Normal Dağılım uygunluğu Shapiro-Wilk testi ile denetlenmiştir. Normallik Test sonuçları Tablo 21'de gösterilmiştir.

Tablo 21. Kompozit çeşitlerinin elastikiyet modüllerine göre Normallik Testi

| Kompozit Çeşidi | Shapiro-Wilk | | |
|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | İstatistikler (Statistic) | Serbestlik Derecesi (df) | Önem Düzeyi p (Sig.) |
| Tetrapak + Plastik | 0,890 | 10 | 0,168 |
| %5-15-25 Kalsitli | 0,959 | 12 | 0,774 |
| Tetrapak + Plastik + %3 Titanat | 0,942 | 4 | 0,668 |
| %5-15-25 Kalsit + %3 Titanat | 0,936 | 12 | 0,447 |
| %5-15 SPT + AA + %3 Titanat | 0,928 | 8 | 0,499 |
| %5-15 Borik Asit + %3 MAPE | 0,920 | 8 | 0,431 |
| %5-15-25 SPT+AA+%3 MAPE | 0,864 | 13 | 0,044 |
| %5-15-25 Kalsit + %3 MAPE | 0,892 | 7 | 0,283 |
| %15-25 Borik Asit + %3 Silanil | 0,944 | 10 | 0,598 |

Test sonucunda eğilme direnci bakımından kompozit türü olarak %5-15-25 SPT + AA + %3 MAPE grubu dışındaki diğer kompozit grupların önem düzeyi değerleri $P > 0,05$ olduğu için normal dağılım göstermektedir. Kompozit gruplarının eğilmede elastikiyet modülüne ait tanımlayıcı istatistikler Tablo 22'de gösterilmiştir.

Tablo 22. Eğilmede elastikiyet modülü hesaplanan kompozit çeşitlerinin tanımlayıcı istatistik değerleri

| Kompozit Çeşidi | Kompozit Sayısı (n) | Ort. | Standard Sapma (Std) | Minimum Değerler | Maksimum Değerler |
|---------------------------------|----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Tetrapak + Plastik | 10 | 7423,03 | 3368,79 | 3629,74 | 15219,11 |
| %5-15-25 Kalsitli | 12 | 468,01 | 209,10 | 143,56 | 816,32 |
| Tetrapak + Plastik + %3 Titanat | 4 | 435,41 | 165,68 | 234,67 | 598,35 |
| %5-15-25 Kalsit + %3 Titanat | 12 | 323,84 | 173,74 | 97,18 | 604,53 |
| %5-15 SPT + AA + %3 Titanat | 8 | 480,51 | 160,53 | 163,55 | 682,53 |
| %5-15 Borik Asit + %3 MAPE | 8 | 3574,68 | 1828,43 | 508,93 | 5580,32 |
| %5-15-25 SPT + AA + %3 MAPE | 13 | 1916,26 | 1428,88 | 364,80 | 4758,18 |
| %5-15-25 Kalsit + %3 MAPE | 7 | 3414,53 | 2764,50 | 531,87 | 7453,30 |
| %15-25 Borik Asit + %3 Silanil | 10 | 2223,81 | 1231,33 | 88,48 | 4199,84 |
| Genel | 84 | 2249,60 | 2742,02 | 88,48 | 15219,11 |

Tanımlayıcı istatistik tablosunda her bir kompozit çeşidinde kaç örnek bulunduğu, bunların ortalamadeğerleri ile bunlara ait standart sapma değerleri yer almaktadır. Tabloda kompozit çeşitlerinin içerdikleri katkı maddeleri ve kimyasal çeşitleri arttıkça elastikiyet modüllerinin arttığı görülmektedir. Elastikiyet modülleri bakımından kompozit çeşitleri varyans analizi ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 23’de gösterilmiştir.

Tablo 23. Varyans Analizi tablosu

| | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi (df) | Ortalama Kare | F | Önem Düzeyi |
|---------------|------------------------|---------------------------------|----------------------|----------|--------------------|
| Gruplar Arası | 413435079,6 | 8 | 51679384,95 | | |
| Gruplar İçi | 210617875,0 | 75 | 2808238,333 | 18,403 | 0,000 |
| Toplam | 624952954,6 | 83 | | | |

Anova tablosunda önem düzeyi $P < 0,05$ olduğu için gruplar arasında incelenen eğilme dirençleri bakımından istatistik anlamlı ve önemli bir fark olduğu görülmektedir. Hangi grupların ortalama değerleri arasında farklılıklar olduğu Tamhane T2 testi ile belirlenmiştir.

IV. SONUÇ

Takviye eleman ve matris malzeme ile arayüzey uyumu oluşturulan kompozit malzemenin mekanik özellikleri direnç yönünden oldukça iyi davranış göstermektedir.

Odun plastik kompozitlerinde kullanılan uyum sağlayıcı maddeler, polar olan odun lifleri ile polar olmayan polimerik materyaller arasındaki uyumu maksimum seviyeye getirmede önemli rol oynar. Katkı maddeleri ve birleştirici maddeler esas olarak fiziksel ve mekanik özellikler üzerine etkilidir. Bu katkı maddeleri veya birleştirici kimyasallar değiştirilerek oluşturulan ürün performansı geliştirilebilir.

Eğilme direnci (MOR) istatistiksel bulgularının verdiği sonuçlara göre; Tetrapak + Plastik grubunun eğilmede elastikiyet modülü üzerine; Tetrapak + Plastik grubunun eğilmede elastikiyet modülü üzerine; Tetrapak + Plastik + BA + Titanat, Tetrapak + Plastik + Kalsit + Titanat, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + Titanat, Tetrapak + Plastik + BA + MAPE, Tetrapak + Plastik + BA + Silanil gruplarında anlamlı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Tetrapak + Plastik kompozitlerin kırılma direnci üzerine kompozitlere eklenen eşleştirici kimyasal madde çeşidi etkisinin genel olarak farklılık oluşturduğu gözlemlenmiştir. Kalsit eklenmiş kompozit gruplarının ise diğer gruplarla eğilme direnci üzerine aralarında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Tetrapak + Plastik karışımına Borik Asit eklenmiş gruplar kırılma direnci bakımından Borik Asit + Titanat ve Borik Asit + MAPE eklenmiş kompozit gruplarla aralarında anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir. SPT + AA eklenmiş kompozit grubunun kırılma direnci üzerine kimyasal madde eklenmiş diğer kompozit gruplarıyla aralarında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde Titanat eklenmiş kompozit grubun da kırılma direnci bakımından diğer gruplarla karşılaştırıldığında aralarında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Borik Asit + Titanat eklenerek üretilen kompozit grubunun kırılma direnci Borik Asit eklenmiş kompozit gruptan ve sadece Tetrapak + Plastikten oluşan gruplardan farklıdır. Kalsit ve Titanat eklenmiş grubun kırılma direnci kimyasal bağlayıcı ajan eklenmemiş Tetrapak + Plastik kompozit grubu ile farklılık göstermektedir. Tetrapak + Plastik karışımına SPT + AA + Titanat eklenmiş kompozit grubunun kırılma direnci değerleri Tetrapak + Plastik grubu ile farklılık göstermiştir. Borik Asit + MAPE eklenmiş kompozit grubu hiç kimyasal madde eklenmemiş grup ve Borik Asit eklenmiş kompozit grubu ile anlamlı bir fark göstermiştir. Borik Asit + Silanil eklenmiş kompozit grubu hiç kimyasal madde eklenmemiş Tetrapak + Plastik kompozit grubu ile kırılma direnci değerleri bakımından farklı olduğu tespit edilmiştir.

Eğilmede elastikiyet modülü (MOE) istatistiksel bulgularının verdiği sonuçlara göre ise; Test sonuçları incelendiğinde Tetrapak + Plastik grubunun eğilmede elastikiyet modülü üzerine; Tetrapak + Plastik + Kalsitli, Tetrapak + Plastik + Titanatlı, Tetrapak + Plastik + Kalsitli + Titanatlı, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + Titanatlı, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + MAPE, Tetrapak + Plastik + BA + Silanil gruplarında anlamlı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Tetrapak + Plastik kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü üzerine kompozitlere eklenen eşleştirici kimyasal madde çeşidi etkisinin genel olarak farklılık oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ancak Tetrapak + Plastik grubunun Tetrapak + Plastik + BA + MAPE ve Tetrapak + Plastik + Kalsit + MAPE grupları ile benzer elastikiyet modülü değerleri gösterdiği ve anlamlı farklılık oluşturmadığı belirlenmiştir. Benzer durumda, Tetrapak + Plastik + Kalsitli kompozit grubunun eğilmede elastikiyet modülü üzerine Tetrapak + Plastik ve Tetrapak + Plastik + BA + Silanil gruplarıyla anlamlı farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Tetrapak + Plastik + Kalsitli kompozit grubu, Tetrapak + Plastik + Titanat, Tetrapak + Plastik + Kalsit + Titanat, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + Titanat, Tetrapak + Plastik + BA + MAPE, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + MAPE, Tetrapak + Plastik + Kalsit + MAPE kompozit çeşitleriyle elastikiyet modülü bakımından benzerlikler göstermektedir. Tetrapak + Plastik + Titanat kompozit çeşidi eğilmede elastikiyet modülü üzerine, Tetrapak + Plastik ve Tetrapak + Plastik + BA + Silanil kompozit gruplarıyla anlamlı farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan Tetrapak + Plastik + Titanat kompozit çeşidi eğilmede elastikiyet modülü bakımından, Tetrapak + Plastik + Kalsitli, Tetrapak + Plastik + Kalsit + Titanat, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + Titanat, Tetrapak + Plastik + BA + MAPE, Tetrapak + Plastik + SPT + AA + MAPE ve Tetrapak + Plastik + Kalsit + MAPE kompozit çeşitleriyle benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Tetrapak + Plastik kompozit malzemesinin Kalsit ve Titanatla güçlendirildiği kompozit çeşidi, eğilmede elastikiyet modülü bakımından eklenen kimyasal madde çeşidinin etkisi sadece kimyasal madde katılmamış olan Tetrapak + Plastik ve Tetrapak + Plastik + BA + Silanil kompozit çeşidinde anlamlı bir farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Tetrapak + Plastik + Kalsit + Titanat kompozit çeşidi, Tetrapak + Plastik + Kalsitli, Tetrapak + Plastik + Titanatlı, SPT + AA + Titanat katkılı, BA + MAPE katkılı, SPT + AA + MAPE katkılı ve Kalsit + MAPE katkılı kompozit malzeme çeşitleriyle benzerlik göstermektedir. SPT + AA + Titanat katkılı Tetrapak + Plastik kompozit malzeme çeşidi, eğilmede elastikiyet modülü bakımından eklenen kimyasal madde çeşidi etkisi, sadece Tetrapak + Plastik kompozit çeşidiyle anlamlı bir farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Aynı kompozit çeşidi, Kalsit, Titanat, Kalsit + Titanat, BA + MAPE, SPT + AA +

MAPE, Kalsit + MAPE ve BA + Silanil katkılı kompozit çeşitleriyle anlamlı bir farklılık göstermemektedir. BA + MAPE ilave edilen kompozitler, eğilmede elastikiyet modülü üzerine kimyasal madde çeşidi etkisi, karşılaştırıldığı hiçbir grupta anlamlı bir fark oluşturmamıştır. Bu kompozit çeşidi, Tetrapak + Plastik, Kalsitli, Titanat, Kalsit + Titanat, SPT + AA + Titanat, SPT + AA + MAPE, Kalsit + MAPE ve BA + Silanil katkılı kompozit malzeme çeşitleriyle anlamlı bir farklılık oluşturmadığı tespit edilmiştir. SPT + AA + MAPE katkılı kompozit malzeme çeşitlerinin eğilmeden elastikiyet modülü üzerine eklenen kimyasal madde çeşidi farklılıklarının etkisi sadece Tetrapak + Plastik grubu arasında anlamlı bir fark göstermektedir. BA + Silanil katkılı kompozit grubu ile Tetrapak + Plastik, Kalsitli, Titanatlı, ve Kalsit + Titanatlı gruplar arasında eğilmede elastikiyet modülü değerleri arasında anlamlı bir fark olduğu tespit edilmiştir. Odun plastik kompozitlerin mekanik özelliklerinin değerlendirildiği bir çalışmada; parça kesit boyutlarının artması ile eğilme dayanımının azaldığı, mekanik özelliklerinin standart sapmalarının parça kesit boyutlarının daha büyük olduğu kompozit örneklerinde daha yüksek değerlerde çıktığı belirtilmiştir [7].

Termoplastik olan Yüksek Yoğunluklu Polietilen, atık pirinç sapları ve bağlayıcı olarak Maleik Anhidritle Kraft edilmiş Polietilen (MAPE)'nin kullanılarak kompozit malzemelerin üretildiği bir çalışmada; öğütülen lignoselülozik atık pirinç saplarına YYPE eklenmesiyle üretilen kompozitlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin göreceli olarak iyileştiği gözlemlenmiştir. Pirinç sapı miktarının artması eğilme direncini çok arttırmadığı ancak %50 pirinç sapı içeren örneklere %2 MAPE eklenmesi eğilme direncini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir [8]. Bu çalışmada ise MAPE ve Borik Asit'in bir arada kullanılması sadece tetrapaktan üretilen kompozitlere göre eğilme direncinde düşüşe sebep olmuştur. MAPE oranı sabit kalıp, Borik Asit oranı azaldıkça eğilme direncinde artma gözlemlenmiştir.

%40-70 aralığında değişen oranlarda odun lifleri ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) kullanılarak üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada, ayrıca bağlayıcı ajan Maleik Anhidritle Kraft edilmiş Polietilen (MAPE) eklenerek de sonuçlar gözlemlenmiştir. Buna göre bağlayıcı ajan olmayan örnek grupları için kompozit malzeme içeriğindeki odun lifi miktarının artması eğilme direncini azaltırken elastikiyet modülü değerini arttırmıştır. Ancak bağlayıcı ajan MAPE eklenmesi mekanik özellikleri önemli düzeyde iyileştirmiş [9]. Atık kağıt ya da odun lifi kompozit üretiminde çeşitli oranlarda kullanılabilir. Fakat yapılan diğer çalışmalar da göstermektedir ki bağlayıcı ajan kullanımının mekanik özelliklere olumlu yönde etkisi büyüktür.

Atık Tetrapak kağıtları ve farklı oranlarda maleik anhidritle kraftlanmış polietilen (MAPE)'den oluşturulan kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada; maksimum eğilme direnci ve elastikiyet modülü %30 Tetrapak ve %3 MAPE içeren kompozitlerde gözlemlendiği belirtilmiştir. MAPE uyumlayıcı ajanının yapışmayı kolaylaştırarak kompozitlerin mekanik mukavemeti üzerinde olumlu etki yaptığı belirtilmiştir [10]. MAPE bağlayıcı ajanı kullanılarak yapılan çalışmalar Tetrapak boyutlarının küçültülmesi ile fiber ve matris malzeme bağlanmasının arttığını desteklemektedir. Bu çalışma ile farklı bağlayıcı ajan (MAPE) oranlarının mekanik dirence büyük ölçüde katkı sağladığı tespit edilmiştir.

Üretilen kompozit malzeme çeşitleri içinde farklı oranlarda takviye malzemesi olarak kullanılan toz kalsitle, kompozitte alev almaya karşı dayanıklılığın artırılması amaçlanmıştır. Bu fikrin sonucu olarak üretim esnasında yüksek sıcaklık ve basınç altındaki kalsitli örneklerde yüzeylerde yanık lekeleri hiç oluşmamıştır. Diğer örneklere nispeten daha temiz yüzeyler elde edilmiştir.

Çalışmada üretilen kompozit malzeme türlerinden Spt (Sodyum Perborat Tetrahidrat) ile üretilenlerde genel olarak görülen dezavantaj mekanik dayanımın düşük olmasıdır. Spt ile istenilen birleştiricilik özelliği kompozit malzemeyi fiziksel ve mekanik yönde olumsuz etkilemiştir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma doktora tezine dayanmaktadır, Bilimsel Araştırma Projesi (Bap) olarak desteklenmiştir. (Proje No: 4751-D1-16)

V. KAYNAKLAR


- [1] G.Yılmaz. “Effects of titanate coupling agents on low density polyethylene and polypropylene blends and composites” *M.S. thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Turkey*, 2008.
- [2] C. Ataş ve A. U. Öztürk. (2016, 2 Mayıs). “Modern kompozitler” [Online]. Erişim: <http://www.ae2project.com/modern-kompozitler/>.
- [3] A. P. Mathew and K. Oksman, “Mechanical Properties of Biodegradable Composites From Poly Lactic Acid (PLA) And Microcrystalline Cellulose (MCC)”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, no. 5, pp. 2014–2025, 2005.
- [4] N. Küçükdoğan, S. Halis, M. Sütçü, M. Sarıkanat, Y. Seki ve K. Sever. “Kağıt Üretim Atığı Katkılı Yüksek Yoğunluklu Polietilen (Yype) kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi,” *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 23, ss. 949–953, 2017.
- [5] M. Tufan, T. Güleç, U. Çukur, S. Akbaş ve S. İmamoğlu, “Atık bardaklardan üretilen odun plastik kompozitlerin bazı özellikleri,” *Kastamonu Üni., Orman Fakültesi Dergisi*, c. 15, s. 2, ss. 176–182, 2015.
- [6] Y. Tonta, (2008). Varyans Analizi (ANOVA), Kovaryans Analizi (ANCOVA), Faktöriyel ANOVA, Çoklu Varyans Analizi (MANOVA) [Online]. Erişim: <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~tonta/courses/fall2007/sb5002/sb5002-10-varians-analizi.pdf>.
- [7] C. Gozdecki, A. Wilczynski, M. Kociszewski, J. Tomaszewska and S. Zajchowski, “Mechanical properties of wood–polypropylene composites with industrial wood particles of different sizes”, *Wood and Fiber Sciences*, vol. 44, no. 1, pp.14–21. 2012.
- [8] H. Acar, T. Salan, E. Altuntaş ve M. H. Alma, “Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) ve atık pirinç saplarından üretilen kompozitlerin bazı mekanik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi”, *II. Ulusal Akdeniz Orman Ve Çevre Sempozyumu, Akdeniz Ormanlarının Geleceği: Sürdürülebilir Toplum ve Çevre*, Isparta, Türkiye, 2014.
- [9] E. Altuntaş, E. Yılmaz, T. Salan, “Yüksek oranda lif dolgu maddesi kullanımının odun plastik kompozit malzemenin mekanik özellikleri üzerine etkisinin araştırılması,” *Türkiye Ormancılık Dergisi*, c. 18, s. 3, ss. 258–263, 2017.
- [10] M. Ebadi, M. Farsi and P. Narchin, “Some of the physical and mechanical properties of composites made from Tetra Pak™/LDPE”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 31, no. 8, pp. 1054–1065, 2018.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Tetrasiklin Antibiyotiğinin Zeolitte Adsorpsiyonu

 Aslı Şükriye ŞALCIOĞLU^{a,*}

^aÇevre Bilimleri Bölümü, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: asli.salcioglu@gmail.com

DOI:10.29130/dubited.947152

ÖZ

Bu çalışmada hayvancılıkta yaygın bir şekilde kullanılan oksitetrasiklin (OTC) antibiyotiğinin sodyum ve heksadesiltrimetilammonyum (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolite adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları farklı OTC konsantrasyonları, çözelti pH'larında ve adsorbent dozajlarında yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich modeline uygulanmıştır. HDTMA-zeolit ile antibiyotik giderimi pH'a kuvvetli bir bağlılık göstermiş ve pH 8'de %90'lık maksimum antibiyotik giderimi elde edilirken, Na-zeolitle pH 6.5'ta %88'lik maksimum OTC adsorpsiyonu elde edilmiştir. Pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik denklemleri adsorpsiyon modelini tanımlamak için seçilmiştir. Çeşitli iyonların OTC adsorpsiyonuna etkisi de araştırılmıştır. Kalsiyum, magnezyum, fosfat, klorür ve sülfat iyonları OTC'nin Na ve HDTMA-zeolite adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilerken, bikarbonat iyonları ise OTC'nin HDTMA-zeolite adsorpsiyonunu arttırmıştır. Amonyum iyonları ise OTC ile birlikte Na-zeolit tarafından sudan giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, Oksitetrasiklin, Adsorpsiyon, U.V. spektrofotometresi

Sorption of Tetracycline Antibiotic on Zeolite

ABSTRACT

In this study, the adsorption of widely used antibiotic, oxytetracycline (OTC) onto sodium (Na⁺) and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) modified zeolite was investigated. Adsorption studies were carried out at different OTC concentrations, initial pH's, and adsorbent dosages. The adsorption isotherm data were fitted to Freundlich model. Antibiotic adsorption on HDTMA-zeolite exhibited stronger pH dependence and 90% antibiotic removal was achieved at pH 8 and maximum OTC adsorption of Na-zeolite 88% occurred at pH 6.5. The kinetic models including pseudo-first and second order were tested to determine adsorption model for kinetics. The effect of various ions on the adsorption of OTC by Na and HDTMA-zeolite was also investigated. While the presence of calcium, magnesium, phosphate, chloride, and sulfate ions lead to decrease the sorption of OTC onto Na and HDTMA-zeolite, bicarbonate ion lead to improve the adsorption of OTC on HDTMA-zeolite. NH₄⁺ and OTC were simultaneously removed from water by Na-zeolite.

Keywords: Zeolite, Oxytetracycline, Adsorption, U.V. spectrophotometer

*Bu çalışma "Sorption of tetracycline antibiotics on natural and modified zeolite" isimli yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Geliş: 02/06/2021, Düzeltme: 05/08/2021, Kabul: 08/08/2021

I. GİRİŞ

Son yıllarda çevrenin birçok bölümünde bulunan antibiyotikler bakteriyel direnç oluşturma potansiyelleri ve sucul organizmalara toksik etkileri nedeniyle kirletici olarak sınıflandırılırlar. Antibiyotikler çevreye çeşitli kaynaklardan yayılabilirler [1-4]. Bu kaynaklardan ilki antibiyotiklerin insan hastalıklarında tedavi amaçlı ve veteriner hekimlikte gıda takviyesi ve hastalık tedavisi amacıyla kullanılmasıdır. Yapılan araştırmalarda organizmaya alınan antibiyotiklerin %90'a varan oranlarda metabolize olmadan vücuttan dışarı atıldığı tespit edilmiştir [5]. Bu nedenle insan ve hayvan dışkısı ve buna bağlı olarak evsel atık su arıtım sistemlerinde çok çeşitli antibiyotikler bulunabilir [2,6]. Çevresel antibiyotik kirliliğine neden olan en önemli kaynaklardan biri de çiftlik hayvanları yetiştiriciliğinden kaynaklanan hayvan atıklardır. Çiftlik hayvanlarından elde edilen gübrelerde %80 miktarında antibiyotik bulunmuştur [7]. Gübrenin tarım alanlarında kullanımı antibiyotiklerle gerek bitkilerin gerekse toprak, yer altı ve yüzey sularının bu kirleticilerle kirlenmesine neden olabilir [1-4]. İnsan ve hayvan antibiyotikleri üretim proseslerinden kaynaklanan atıkların arıtımında uygulanan konvansiyonel yöntemlerin antibiyotik gideriminde yetersiz olması da çevredeki antibiyotik kirliliğine neden olmaktadır [8]. Su ürünleri yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotikler ise sediment ve yüzey sularının kirlenmesine neden olur. Antibiyotiklerin çevrede bulunması bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına, sudaki ve karadaki organizmalara toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına neden olabilir. Ayrıca antibiyotikler bitki köklerinde birikerek büyümelerini ve gelişmelerini etkileyebilir ve besin zinciri ile insanlara kadar ulaşabilir [9].

Yapılan araştırmalar antibiyotiklerin içme suyu ve atık su arıtım sistemlerinde geleneksel yöntemlerle giderilemediğini saptamıştır [10,11]. Alternatif arıtım yöntemlerinden birisi olan adsorpsiyon prosesi [12,13] çevrede bulunan düşük miktardaki antibiyotiklerin giderimi için uygulanabilecek bir teknolojidir.

Bu çalışmada hayvancılıkta yaygın bir şekilde kullanılan oksitetrasiklin antibiyotiklerinin doğal zeolit üzerinde adsorpsiyonu antibiyotik kirliliğini kontrol etmek amacıyla incelendi. Genellikle doğal (değişime uğramamış) olan zeolit organikleri gidermek için etkili olmazken katyonik yüzey aktif madde (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolit ile organikleri adsorbe edebilme kapasitesi artırılabilir.

Tetrasiklin adsorpsiyonunu artırmak için katyonik yüzey aktif madde olan HDTMA-bromür kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmaları farklı OTC dozu, çözelti pH'ı ve adsorbent dozu ve denge zamanı ile yapılmıştır. Çalışmada suda ve atık suda bulunabilen muhtemel iyonların antibiyotik adsorpsiyonuna etkisi de incelendi. Bu deneyler hazırlanan zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerini ve akuakültür sonucu oluşabilecek kirlilikleri de göz önüne alarak Na zeolit için pH 6.5' da, HDTMA zeolit içinse pH 8' de yapılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MATERYALLER

A. 1. Kimyasallar

OTC hidroklorür ($C_{22}H_{24}N_2O_9.HCl$) (Sigma Aldrich, % 95 saflıkta) formu deneylerde kullanılmıştır. OTC'nin çalışma çözeltisi stok çözeltisinin (1,2 mM) deionize su ile seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan doğal zeolit Ultra A.Ş (İzmir)'den temin edilmiştir. HDTMA-bromür ($C_{19}H_{42} Br N$, % 99) (Sigma Aldrich) zeolit yüzeyini modifiye etmek için kullanılmıştır. Fosfat tampon çözeltisi ise adsorpsiyon izoterm deneylerinde pH'ı ayarlamak için kullanıldı.

B. YÖNTEM

Na zeolitin elde edilmesi, doğal zeolitin 2 M 2 L sodyum asetat asetik asit tampon çözeltisi ile 25⁰'de 110 rpm de 24 saat çalkalanması ile elde edilmiştir. HDTMA zeolit ise 50 mL 0.08 M HDTMA-Br'un 10 gram Na zeolit ile 25⁰C sıcaklıkta 110 rpm de 24 saat çalkalanması ile ortaya çıkmıştır.

B. 1. Kesikli adsorpsiyon testi

OTC'nin doğal, Na ve HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit ile adsorpsiyonunda kesikli adsorpsiyon testleri uygulanmıştır. Zeolit deneyleri ağzı kapalı 100 mL'lik erlenmayerler içinde 10 mL OTC çözeltisi üzerine 40 g/L zeolit eklemek suretiyle çalkantılı su banyosunda 110 rpm ve 25⁰C'de yapılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması ile zeolitler sıvı fazdan 4000xg sentrifuj (Nuve NF1205) ile ayrılmış ve ardından 0.45 µm membran filtre (Sartorius Minisart) ile süzülmüştür.

B.2. Antibiyotik Analizi

Antibiyotik analizi U.V. spektrofotometresi ile Shimadzu UV-1208 model spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. OTC'nin U.V. spektrofotometresi değişik pH ve Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları ile değişmektedir. İyonize olma ve OTC'nin Ca²⁺ ve Mg²⁺ ile kompleksleşmesi maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunun ve absorpsiyon şiddetinin değişmesine neden olduğundan ayrı bir kalibrasyon eğrisi ile sonuçlar değerlendirilmiştir. HDTMA-Br iyonu OTC'nin spektrofotometre ile ölçümünü etkilememiştir.

B.3. Diğer Analitik Testler

NH₄⁺ and PO₄⁻³ konsantrasyonu Nessler Method ve PhosVer 3 Method kullanılarak HACH DR/2010 spektrofotometre ile ölçülmüştür. Sudaki katyonlar (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) atomik absorpsiyon ve atomic emisyon (K⁺) spektroskopisi (Perkin Elmer Analyst AA) ile ölçülmüştür.

Na-ve HDTMA-zeolit'in yüzeyi tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL-30 ESEM-FEG/EDAX mikroskop) ve yarı kantitatif elementel analiz (EDAX) (X-ray Spektroskopisi) ile incelenmiştir. Zeolitlerin toplam ve dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasiteleri ise sodyum asetat metoda göre hesaplanmıştır [14].

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. ZEOLİTLERİN KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTESİ

Zeolitlerin toplam ve dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasiteleri Tablo 1' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Zeolitlerin toplam ve dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasitesi.

| Zeolit | Toplam Katyon Değiştirme Kapasitesi (meq/100g) | Dış Yüzeydeki Katyon Değiştirme Kapasitesi (meq/100g) |
|---------------|---|--|
| Doğal zeolit | 62.3 | 11.1 |
| Na-zeolit | 61.9 | 20.7 |
| HDTMA- zeolit | 47.2 | 31.7 |

Katyon değiştirme kapasite değerleri literatürdeki değerlerle uyumludur [15]. Na ve HDTMA ile modifiye edilen zeolit toplam katyon değiştirme kapasitesinde önemli bir değişikliğe neden olmazken dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasitesini artırmıştır. Bu durum HDTMA gibi büyük bir yüzey aktif maddenin zeolitin gözenekleri içine girememesinden dolayı dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasitesini artırması ile açıklanabilir.

B. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetik deneyi doğal zeolit ile 29.8 mg/L OTC ve HDTMA ile modifiye olmuş zeolite ise aynı miktar OTC ve zeolit ile pH 8’de aynı süre içerisinde yapılmıştır. Zeolit üstünde adsorbe olmuş OTC, q_t (mg/g) kütle denge ilişkisine göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

C_0 =Başlangıç OTC konsantrasyonu (mg/L)

C_t =Herhangi bir zamandaki OTC konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözeltinin hacmi (L)

W = Zeolitin ağırlığı (g)

Doğal ve Na ile modifiye edilmiş zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonu pH 6.5’da aynı performansı gösterirken aynı pH’da modifiye olmuş zeolitte daha az bir adsorpsiyon, pH 8’de ise daha fazla adsorbe olabilme kapasitesi görüldü. 3 tip zeolitin pH 6.5’deki adsorpsiyonu 3 fazda karakterize edildi. İlk fazda adsorpsiyon hızlı bir şekilde 2 saatte gerçekleşti. İkinci fazda ise aşamalı olarak artan bir adsorpsiyon görüldü. Son aşamada ise adsorpsiyon sabit bir hal aldı. Bu trend tetrasiklin antibiyotiklerinin killi mineraller üzerinde adsorpsiyonuna özeldir [16]. pH 6.5’deki adsorpsiyonun aksine tetrasiklinin HDTMA zeolitteki ilk fazdaki adsorpsiyonu pH 8’de 30 dakikada gerçekleşmiştir. 3 tip zeolit için adsorpsiyonun dengeye ulaştığı zaman 24 saat olarak belirlenmiş ve sonraki deneylerde kullanılmıştır.

OTC’nin zeolit üzerinde adsorpsiyon hızını ve kapasitesini belirlemek için 2 kinetik model kullanılmıştır. Bunlar yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerdir. Yalancı birinci derece kinetik modelin, adsorpsiyonun tüm deney sürecinde olumlu bir sonuç vermediği ve sadece başlangıç evresindeki adsorpsiyonda etkili olduğu olduğu literatürde belirtilmiştir [17]. Bu kriterlere dayanarak bu model adsorpsiyon proseslerinin ilk 20 saatlik dilimine uygulanmıştır. Yalancı birinci kinetik modelin aksine, yalancı ikinci derece kinetik model ise adsorpsiyonun dengede olma kapasitesini belirlediği ve tüm deney sürecinde en iyi sonucu verdiği için [18], kinetik çalışmadaki tüm veriye uygulanmıştır. 3 tip zeolit için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre OTC adsorpsiyonun hız sabiti ile deneysel ve hesaplanan q_e değerleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Yalancı birinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Yalancı ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Tablo 2. Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre hesaplanan hız sabitleri ile deneysel ve hesaplanan adsorbe olmuş OTC’nin karşılaştırılması

| Emici | Yalancı-birinci derece kinetik model | | | | Yalancı-ikinci derece kinetik model | | |
|---------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------|-------|-------------------------------------|----------------------|-------|
| | q_e (mg/g) | k_1 (1/min) | q_e^* (mg/g) | R^2 | k_2 (g/mg min) | q_e^{**} (mg/g) | R^2 |
| Doğal zeolit pH 6.5 | 0.65 | 2.53×10^{-3} | 0.38 | 0.87 | 2.40×10^{-2} | 0.67 | 0.99 |
| Na zeolit pH 6.5 | 0.66 | 2.53×10^{-3} | 0.44 | 0.94 | 1.70×10^{-2} | 0.68 | 0.99 |
| HDTMA zeolit pH 6.5 | 0.55 | 1.38×10^{-3} | 0.47 | 0.99 | 6.44×10^{-3} | 0.59 | 0.95 |
| HDTMA zeolit pH 8 | 0.68 | 8.06×10^{-3} | 0.41 | 0.88 | 5.60×10^{-2} | 0.68 | 0.99 |

* Yalancı birinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon; ** Yalancı ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon; k_1 Yalancı birinci derece kinetik model hız sabiti, k_2 : Yalancı ikinci derece kinetik model hız sabiti.

Tablo 2’de görüldüğü gibi pseudo birinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyonun, deneysel sonuçlara uygun olmadığı düşük korelasyon değerleri ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine uzak olmasıyla açıklanabilir. İkinci derece kinetik modele göre hesaplanan değerler ise tüm zeolit çeşitleri için deneysel sonuçlara uygun olduğu yüksek korelasyon değerleri ve bu modele göre hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine yakın olmasıyla açıklanabilir.

C. pH’IN ADSORPSİYONA ETKİSİ

pH’ın tetrasiklin adsorpsiyonuna etkisi toprak ve sedimentin antibiyotik kirliliği göz önüne alınarak oldukça geniş (2.5-10) bir aralıkta incelenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi dağılım katsayısı (K_d) ve antibiyotiği giderme yüzdesi ile yapılmıştır. OTC, pH 3.3’a kadar katyon, 3.3 ile 7.3 arasında nötral ve pH 7.3’den sonra ise anyonik formdadır. Şekil 1’de pH’ın OTC adsorpsiyonuna etkisi Na ve HDTMA zeolit üzerinde gösterilmektedir.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

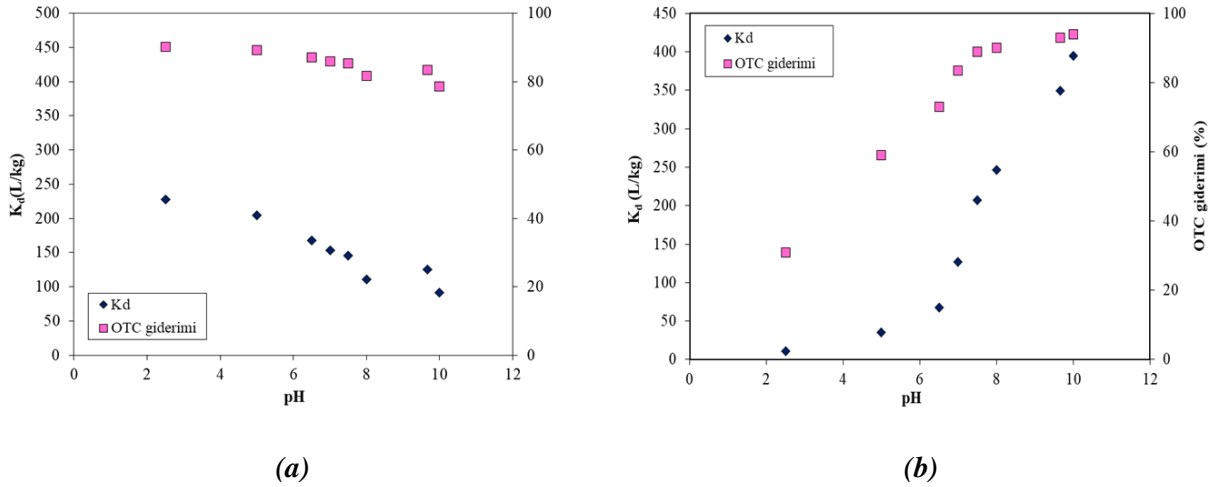
$$\text{OTC giderimi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

K_d = Dağılım katsayısı (L/kg)

q_e =Adsorbe olmuş OTC (mmol/kg)

C_e =Adsorpsiyon dengesindeki OTC konsantrasyonu (mg/L)

C_0 =Başlangıç zamanındaki OTC (mg/L)

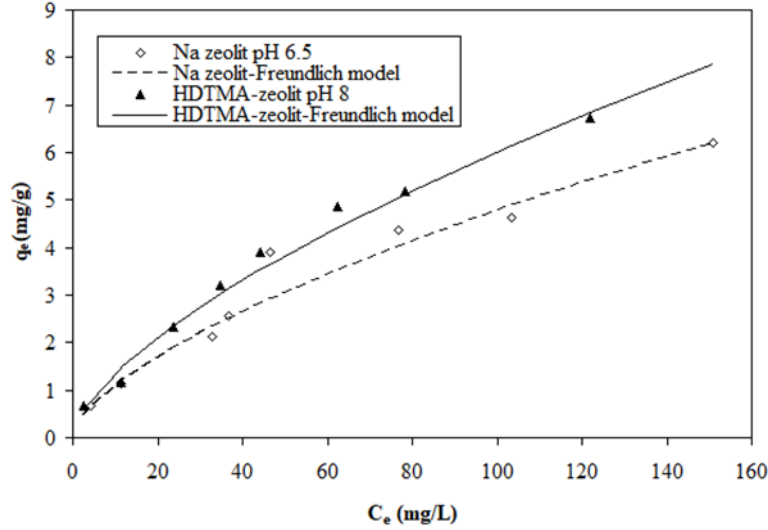


Şekil 1. pH'in (a) Na ve (b) HDTMA zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 1a’da görüldüğü gibi pH’ın Na zeolit üstündeki OTC ve zeolit arasındaki elektrostatik çekimi adsorpsiyonda önemli bir mekanizmayı oluşturur. Asidik pH larda OTC pozitif yüklü ve Na zeolitte pH 3-11 arasında negatif yüklü olduğu için adsorpsiyon pH’ın düşmesiyle artmaktadır. Maksimum OTC adsorpsiyonu pH 2.5’da %90’a ulaşmıştır. pH arttırıldığında ise anyonik OTC ve negatif zeolit yüzeyinin yüklerinin birbirini itmesinden dolayı adsorpsiyon azalmıştır. pH’ın 2.5’tan 8’e artmasıyla K_d değeri 227’den 110 L/kg düşmüştür. Fakat OTC’nin yüzde olarak giderimi bu pH aralığında 91’den 82’ye inmiştir. Bu durum alkali pH’daki zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonun elektrostatik çekim ve katyon bağlanma mekanizması ile olduğunu gösterir. Na zeolitin aksine antibiyotik adsorpsiyonu HDTMA zeolitte pH’ın artmasıyla artmaktadır (Şekil 1b). Pozitif zeolit yüzeyi ile negatif yüklü OTC arasında oluşan elektrostatik çekim adsorpsiyondaki artışın temel nedeni olarak gösterilebilir. %95 OTC giderimi pH’10 da görülmüştür.

D. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon izoterm deneyleri ise farklı OTC konsantrasyonlarında (0.03-0.4 mg/L), 25°C'de pH 6.5 ve 8'de doğal ve HDTMA zeolit ile yapılmıştır. İzoterm deneyleri pH'ı sabit tutmak için NaOH ve fosfat tampon çözeltisi ile ayrı ayrı yapılmış ve elde edilen sonuçlar Freundlich [19] ve Langmuir [20] izotermiyle değerlendirilmiştir. Şekil 2'de Na (pH 6.5) ve HDTMA zeolit (pH 8) üzerindeki OTC adsorpsiyon izotermi verilmiştir.



Şekil 2. Na ve HDTMA zeolit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (pH NaOH ile ayarlanmış)

Şekil 2'deki kesik ve düz çizgiler sırasıyla Na ve HDTMA zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonunun Freundlich modeline uygun olduğunu gösterir. Na ve HDTMA zeolit OTC adsorpsiyon kapasitesi OTC konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. OTC konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı izoterm deneyinde adsorpsiyon maksimum değere ulaşmamıştır.

Freundlich K_f , n ile Langmuir parametreleri K_L , q ve korelasyon katsayıları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tabloda * ile gösterilen alanlarda pH fosfat tampon çözeltisi ile ayarlanmıştır.** ile gösterilen alanlarda pH NaOH ile ayarlanmıştır.

Tablo 3'de görüldüğü Langmuir izoterm parametrelerinin negatif değerleri bu izoterm OTC adsorpsiyonunu açıklamada uygun olmadığını göstermektedir. pH'ın fosfat tampon çözeltisi ile ayarlandığı deneylerde ise izoterm parametrelerinin, pH'ın NaOH ile ayarlandığı deneylere göre daha düşük olduğu görülmektedir. HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit ise en yüksek sorbent kapasitesine pH 8'de ulaşmıştır.

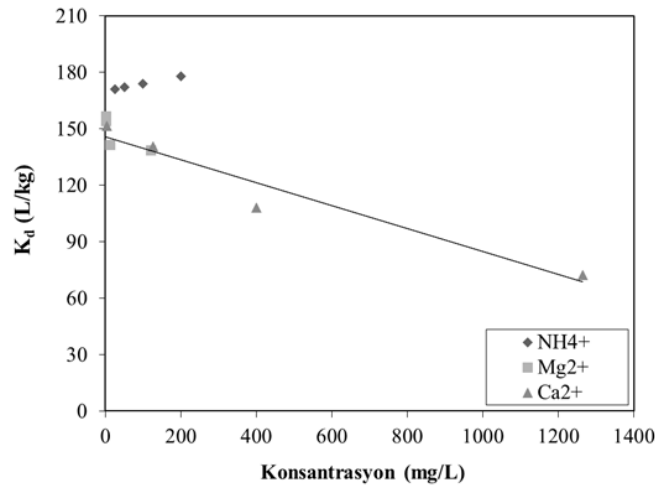
Tablo 3. Freundlich ve Langmuir izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

| Freundlich izoterm | n | $K_f(\text{mg}^{1-n} \text{L}^n/\text{g})$ | R^2 |
|----------------------|----------------------------|--|-------|
| Na-zeolit pH 6.5 * | 1.30 | 0.65×10^{-2} | 0.91 |
| Na-zeolit pH 6.5 ** | 0.64 | 2.50×10^{-1} | 0.97 |
| Na-zeolit pH 8 * | 1.23 | 0.85×10^{-2} | 0.90 |
| HDTMA-zeolit pH 6.5* | 0.98 | 0.20×10^{-1} | 0.95 |
| HDTMA-zeolit pH 8 * | 0.68 | 2.10×10^{-1} | 0.98 |
| HDTMA-zeolit pH 8 ** | 0.65 | 3.00×10^{-1} | 0.97 |
| Langmuir izoterm | $K_L (\text{L}/\text{mg})$ | q (mg/g) | R^2 |
| Na-zeolit pH 6.5 * | -148.71 | 0.011 | 0.88 |
| Na-zeolit pH 6.5 ** | 27.82 | 0.17 | 0.95 |
| Na-zeolit pH 8 * | -261.95 | 0.015 | 0.97 |
| HDTMA zeolit pH 6.5* | -506.29 | 0.017 | 0.94 |
| HDTMA zeolit pH 8 * | 51.17 | 0.12 | 0.99 |
| HDTMA zeolit pH 8 ** | 16.95 | 0.26 | 0.91 |

E. BAZI İYONLARIN ANTİBİYOTİK ADSORPSİYONUNA ETKİSİ

E.1. Amonyak, Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Antibiyotik Adsorpsiyonuna Etkisi

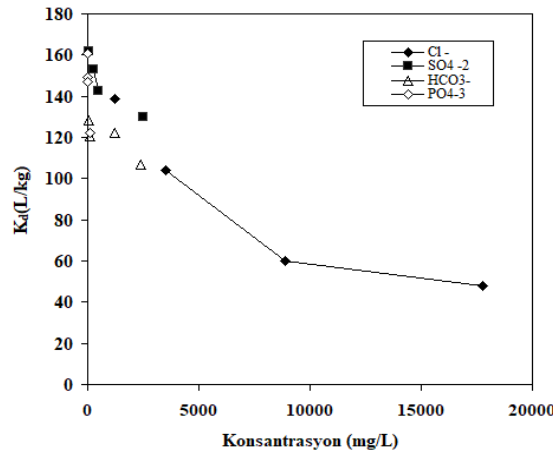
Kalsiyum ve magnezyum iyonları doğal ve kirli sularda sıklıkla rastlanan katyonlardır. Hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan antibiyotik kirliliğinde muhtemelen amonyak kirliliği de söz konusu olacaktır. Bu nedenle bu katyonların OTC adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. OTC çözeltisine 25 mg/L NH_4^+ eklenmesi ile OTC'nin K_d değerinin 167'den 171 L/kg'a kadar çıktığı görülmüştür (Şekil 3). Şekil 3'de görüldüğü gibi amonyak miktarı 200 mg/L'ye ulaştığında ise OTC'nin adsorpsiyon dağılım katsayısında önemli bir değişiklik olmadığı saptanmıştır. Ayrıca zeolitin amonyumu giderim kapasiteside incelenmiş (data verilmemiş) %77 oranında giderim OTC ortamda yokken, % 63 amonyak giderimide OTC varlığında tespit edilmiştir. Kalsiyum (Ca^{+2}), ve magnezyum (Mg^{+2}) iyonları ise doğal sularda ve toprakta yoğun bir şekilde bulunduğu ve tetrasiklin antibiyotikleriyle bir kompleks oluşturduğundan [21-22] antibiyotik adsorpsiyonuna etkisi önem taşımaktadır. Kirli suların sertlik derecesine göre OTC çözeltisine 4-1264 mg/L Ca^{2+} ve 1.215-121.5 mg/L Mg^{+2} eklenerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Amonyakın aksine kalsiyum ve magnezyum iyonlarının suda bulunması tetrasiklin adsorpsiyonunu negatif yönde etkilemiştir. Ortama 1264 mg/L Ca^{+2} eklenmesi ile K_d değeri yaklaşık yarı yarıya azalmıştır (Şekil 3). Benzer bir sonuç Terlaak vd. [23]'nin çalışmasında da elde edilmiş, OTC'nin toprak üzerinde adsorpsiyonunda çözeltiye eklenen 1000 mg/L Ca^{+2} ile K_d değerinin 1000'den 316 L/kg'a kadar düştüğü görülmüştür.



Şekil 3. Amonyum, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının Na-zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonuna etkisi (pH 6.5)

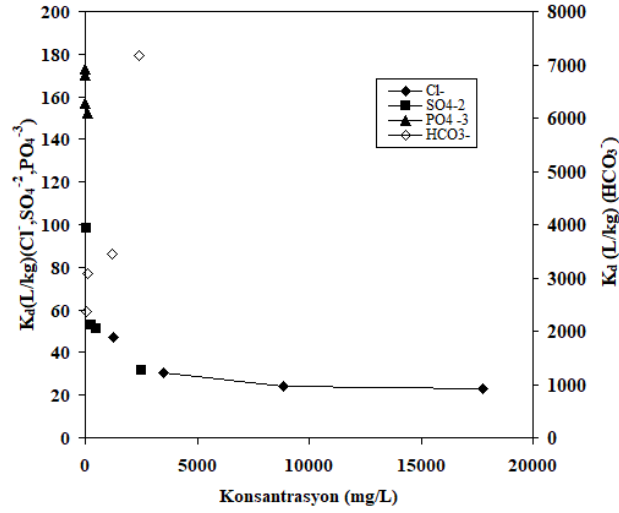
E.2. Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının OTC adsorpsiyonuna etkisi

Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının da atık sulara tarım arazileri ve su ürünleri yetiştiriciliği alanlarından gelmesinden dolayı OTC adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Na-zeolit ile yapılan deney sonuçlarına göre klorür iyonu konsantrasyonu 9000 mg/L'ye ulaştığında OTC'nin K_d değerinin 167' den 60 L/kg'a kadar düştüğü görülmüştür. Fakat daha yüksek klorür konsantrasyonunun K_d değeri üzerinde önemli etkisinin olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan az miktarda fosfat iyonunun bile OTC adsorpsiyonunda önemli etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Ortama eklenen 100 mg/L fosfat ile K_d değeri 167'den 122 L/kg'a kadar inmiştir. Benzer şekilde sülfat, bikarbonat iyonları da OTC'nin adsorpsiyonunun azalmasına neden olmuştur (Şekil 4). Bu durum ortama eklenen iyonların etkisiyle adsorpsiyonun azalması şeklinde açıklanabilir [16, 24, 23].



Şekil 4. Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının Na-zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonuna etkisi

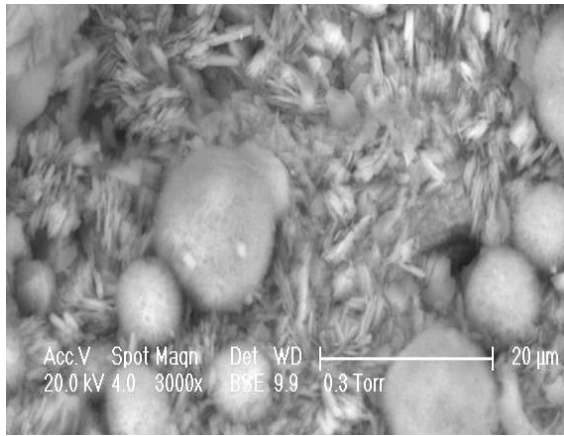
HDTMA-zeolit ile yapılan çalışmada ise fosfatın OTC adsorpsiyonuna Na-zeolite benzer etki ettiği görülmüştür. Klorür ve sülfat ise Na-zeolite göre HDTMA-zeolit üzerindeki antibiyotik adsorpsiyonunu yüksek miktarda azaltmıştır (Şekil 5). Bu durum çözeltiye eklenen anyonlar ile OTC iyonlarının zeolit yüzeyinde adsorplanmak için rekabet etmelerinden ileri gelmektedir [25-26]. Ortama 2400 mg/L bikarbonat iyonunun eklenmesiyle, OTC K_d değeri 7100 L/kg'a kadar ulaşmıştır. Bu durum bikarbonat iyonlarının OTC giderimini aktive etmiş olması ile açıklanabilir (Şekil 5).



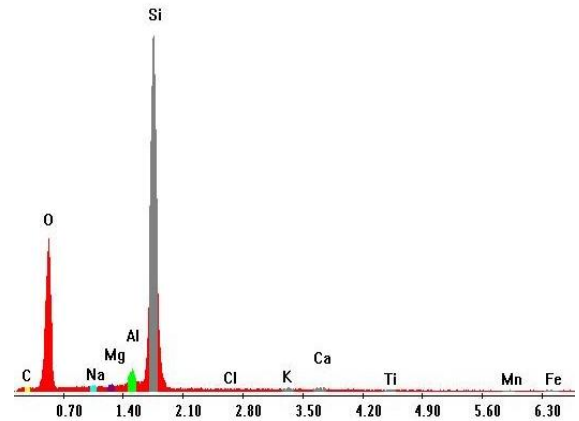
Şekil 5. Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının HDTMA-zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonuna etkisi.

F. SEM ve EDAX analizi

Elektron mikroskobu (SEM) ve EDAX (yarı kantitatif element analizi) ile de zeolit yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleri de belirlenmiştir. Ayrıca bu analiz OTC'nin Na ve HDTMA-zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna da ışık tutmaktadır. Şekil 6 ve 7'de Na-zeolit, adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM görüntüleri ve EDAX analizleri verilmiştir. Tablo 4 ve 5'de yarı kantitatif element analizi değerleri yüzde olarak verilmektedir.

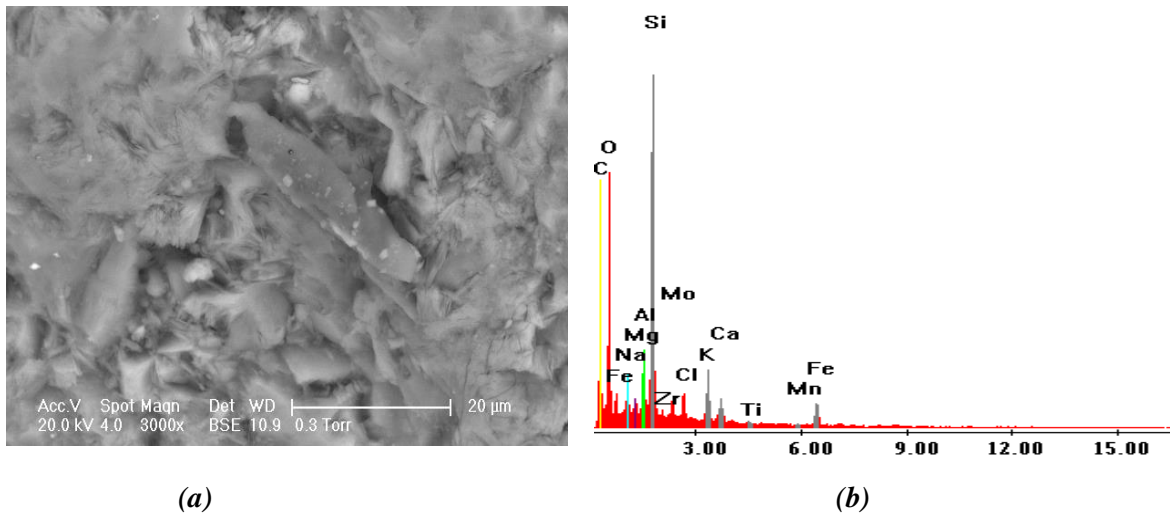


(a)



(b)

Şekil 6. Na zeolitinin OTC ile adsorpsiyondan önceki (a) SEM ve (b) EDAX analizi



Şekil 7. Na zeolitinin OTC ile adsorpsiyondan sonraki (a) SEM ve (b) EDAX analizi

Tablo 4. Na zeolit üstündeki adsorpsiyondan önceki yarı kantitatif element analizi değerleri

| Element | C | O | Na | Mg | Al | Si | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe |
|---------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Ağırlık | 7,85 | 50,76 | 0,97 | 0,83 | 2,08 | 36,23 | 0,09 | 0,28 | 0,38 | 0,10 | 0,15 | 0,30 |

Tablo 5. Na zeolit üstündeki adsorpsiyondan sonraki yarı kantitatif element analizi değerleri

| Element | C | O | Na | Mg | Al | Si | Zr | Mo | Cl | K | Ca | Ti | Mn | Fe |
|---------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ağırlık | 49,41 | 29,47 | 1,93 | 0,87 | 1,80 | 8,43 | 0,56 | 1,73 | 0,95 | 1,60 | 0,79 | 0,05 | 0,05 | 2,36 |

Şekil 6’da görüldüğü gibi adsorpsiyondan önce parlak, düz ve kristal zeolit tanecikleri Na-zeolit üzerinde tanımlanmış ve bu alanda %7 oranında karbon görülmüştür. Zeolit yüzeyinin heterojen bir yapıya sahip olduğu bu analizde ispatlanmıştır. Adsorpsiyondan sonra ise OTC kristali zeolit üzerinde ayırt edilmiştir (Şekil 7). Bu alanda yapılan EDAX analizinde ise karbon oranı %50’ye, klorür ise %0.09’dan 0.95’e ulaşmıştır. OTC’nin kimyasal yapısına göre klorür ve karbon elementlerinin zeolit üzerinde bulunması antibiyotiğin Na-zeolit üzerinde adsorpsiyonunu göstermektedir.

IV. SONUC

Elde edilen sonuçlara göre Na ve HDTMA zeolitinin antibiyotik adsorpsiyonu için etkin bir mineral olduğu saptanmıştır. HDTMA zeolitinin pH 8’deki başlangıç adsorpsiyon hızının diğer zeolitlere göre yüksek olduğu bulunmuştur. Antibiyotiğin adsorpsiyonu pH’a ve zeolit yüzeyinin yüküne kuvvetli olarak bağlıdır. Freundlich modele göre HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit yüksek antibiyotik adsorpsiyon kapasitesine pH 8’de ulaşmıştır. Amonyak ve bikarbonat iyonları dışında diğer iyonlar tetrasiklinin Na ve HDTMA zeolitindeki adsorpsiyonunu düşürmüştür. İyonların eklenmesi ile OTC adsorpsiyonunun düşmesinin nedeni, zeolit yüzeyi üzerine eklenen iyonlar ile OTC iyonlarının adsorplanmak için rekabet etmelerinden ileri gelmektedir. Ayrıca kalsiyum ve magnezyum iyonlarının da tetrasiklin ile suda kompleksleşmesi de adsorpsiyona negatif bir etki etmektedir. Bikarbonat iyonlarının ise HDTMA zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonunun artmasına neden olduğu saptanmıştır. Bunlara ek olarak yapılan SEM ve EDAX analizlerinde de antibiyotik adsorpsiyonu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar, iki tip zeolitinin tetrasiklin antibiyotiği için hayvancılıkta etkili ve kullanışlı bir bariyer ve altlık malzemesi olarak kullanılabilirliğini önerebilmektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Boğaziçi Üniversitesi TUBITAK (Project No 106Y073) tarafından desteklenmiştir. Tez danışmanım Prof. Dr. I. A. Balcıoğlu’na teşekkürlerimi sunarım.

V. KAYNAKLAR

- [1] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, and H. Buxton, "Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams," *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 1202-1211, 2002.
- [2] E.M. Carballo, C.G. Barreiro, S. Scharf and O. Gans, "Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria," *Environmental Pollution*, vol. 148, pp. 570-587, 2007.
- [3] G. Brambilla, P. Patrizzii, S.P. Deflippis, G. Bonazzi, P. Mantovi, D. Barchi and L. Migliore, "Oxytetracycline as environmental contaminant in arable lands," *Analytical Chimica Acta*, vol. 586, pp. 326-333, 2007.
- [4] S.C. Kim, and K. Carlson, "Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices," *Environmental Science and Technology*, vol. 41, pp. 50-57, 2007.
- [5] N. Kemper, "Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment," *Ecological Indicators*, vol. 8, pp.1-13, 2008.
- [6] C.S. Mc Ardell, E. Molnar, M.J.F. Suter, and W. Giger, "Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt valley watershed, Switzerland," *Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp. 5479-5486, 2003.
- [7] J.D. Magnussen, J.E. Dalidowicz, T.D. Thomson and A.L. Donoho, "Tissue residues and metabolism of avilamycin in swine and rats," *Journal Agricultural Food Chemistry*, vol. 39, pp. 306-310, 1991.
- [8] A.B.A. Boxall, L.A. Fogg, P.A. Blackwell, P. Kay, E.J. Pemberton, and A. Croxford, "Veterinary medicines in the environment," *Review Environmental Contamination Toxicology*, vol. 180, pp. 1-91, 2004.
- [9] L. Migliore, S. Cozzolino, and M. Fiori, "Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants," *Chemosphere*, vol. 52, pp. 1233-1244, 2003.
- [10] M. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, "Removal Of Antibiotics From Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes," *Asce Journal Environmental Engineering*, vol. 128, pp. 253-265, 2002.
- [11] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, and N. Zulei-Seibert, "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment," *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 3855-3863, 2002.
- [12] S. Dultza, B. Riebeb, C. Bunnenberg, "Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals II. Structural effects," *Applied Clay Science*, vol. 28, pp. 17-30, 2005.
- [13] Ç. Öter, "Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 9, ss. 480-492, 2021.
- [14] D.W. Ming, J.B. Dixon, "Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation exchange capacity method," *Clays and Clay Minerals*, vol. 35, pp. 463-468, 1987.
- [15] C. Diaz-Nava, M.T. Olguin, M. Solache-Rios, "Water defluoridation by Mexican heulandite-clinoptilolite," *Separation Science and Technology*, vol. 37, pp. 3109-3128, 2002.

- [16] B.B. Sithole, R.D. Guy, "Models for tetracycline in aquatic environments. I. Interaction with bentonite systems," *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 32, pp. 303-314, 1987.
- [17] Z. Aksu, S. Tezer, "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature," *Process Biochemistry*, vol. 36, pp. 431-439, 2000.
- [18] Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [19] D. Hritcu, D. Humelnicu, G. Dodi, M.L Popa, Magnetic chitosan composite particles: Evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*. vol. 87, pp. 1185– 1191, 2012.
- [20] G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, X. Wang, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science Technology*. vol. 45, pp.10454–10462, 2011.
- [21] J. M., Wessels, W.E. Ford, W. Szymczak, S. Schneider, "The Complexation Of Tetracycline And Anhydrotetracycline With Mg^{2+} And Ca^{2+} : A Spectroscopic Study," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 102, pp. 9323-9331, 1998.
- [22] M.O. Schmitt, S. Schneider, "Spectroscopic investigation of complexation between various tetracyclines and Mg^{2+} or Ca^{2+} ," *Physical Chemical Communication*, vol. 3, pp. 42-55, 2000.
- [23] T.L. Terlaak, W.A. Gebbink, J. Tolls, "The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazin, tylosin and oxytetracycline to soil," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 25, pp. 904-911, 2006.
- [24] R.A. Figueroa, A. Leonard, A.A. Mackay, "Modeling tetracycline antibiotics sorption to clays," *Environmental Science and Technology*, vol. 38, pp. 476-483, 2004.
- [25] C. Gu, K.G. Karthikeyan, "Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides," *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 2660-2667, 2005.
- [26] N.S. Simon, "Loosely bound oxytetracycline in riverine sediments from two tributaries of the Chesapeake Bay," *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 3480-3487, 2005.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Düzce-Kaynaşlı Yöresi Yapraklı ve İğne Yapraklı Ormanlarında Tespit Edilen Bazı Böcek Türleri

 Fatma TEFEK^a,  Beşir YÜKSEL^a,  Nuray ÖZTÜRK^{a,*}

^a Orman Mühendisliği Bölümü, Orman Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: nurayozturk@duzce.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.943375

ÖZ

Düzce - Kaynaşlı yöresi ibrelili ve yapraklı ormanlarda bulunan böcek türlerini belirlemek amacıyla yapılan bu çalışma 2020 - 2021 yılları arasında yürütülmüştür. Böcek türlerinin yakalanmasında feromon tuzakları ve tuzak odunlarından faydalanılmıştır. Çalışma alanlarında bulunan feromon tuzakları ve tuzak odunları belirli periyotlarda kontrol edilerek gözlemlenmiştir. Laboratuvara getirilen örneklerin tek tek fotoğrafları çekilerek coğrafik konum, yükseklik, lokalite, toplama tarihi gibi bilgiler birim alan envanter karnesine ayrı ayrı kaydedilmiştir. Arazi ve laboratuvar çalışmalarının sonucu olarak 62 tür tespit edilmiştir. Tespit edilen türlerden 28'i Düzce ili için yeni kayıt niteliği taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kaynaşlı, Orman, Feromon tuzağı, Tuzak odunu

Some Insect Species in Deciduous and Coniferous Forests of Düzce- Kaynaşlı Region

ABSTRACT

This study was conducted to determine insect species in coniferous and deciduous forests Düzce - Kaynaşlı region between 2020 and 2021. Insect species were determined using pheromone traps and trap woods. The pheromone traps and trap woods periodically observations were made for determination of insects during the studies. All samples were photographed and information for the region such as geographic location, altitude, locality, collection date were presented. At the end of the study, 62 species have been identified. In the study, 28 insect species are new records for the Düzce.

Keywords: Kaynaşlı, Forest, Pheromone trap, Trap wood

*Bu çalışma 'Düzce-Kaynaşlı Yöresi Yapraklı ve İğne Yapraklı Ormanlarında Tespit Edilen Bazı Böcek Türleri' isimli yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Geliş: 28/05/2021, Düzeltme: 10/08/2021, Kabul: 13/08/2021

I. GİRİŞ

Böcekler, hem taksonomik çeşitlilik (tanımlanan tüm türlerin %50'den fazlası) hem de ekolojik işlev açısından dünyadaki hakim organizma grubunu oluşturmaktadırlar [1]. Karasal ve tatlı su ekosistemlerindeki türlerin büyük çoğunluğunu temsil eden böcekler, kıyıya yakın deniz ekosistemlerinin de önemli bileşenleridir. Böcek türlerinin bu çeşitliliği, değişken çevresel koşullara karşı adaptasyon yeteneklerinin oldukça yüksek olması ile açıklanmaktadır [2]. İnsanlar da dahil olmak üzere diğer birçok organizma için önemli gıda kaynağı veya hastalık vektörü olabilen böcekler, ekosistemlerin işlevleri üzerinde kritik rol oynamaktadırlar [3]. Besin döngüsü, tozlaşma, bitki ve hayvan topluluklarının yapı ve bileşiminin korunması, birçok kuş, memeli, sürüngen gibi böcekçil beslenen omurgalılar için besin kaynağı olmaları bakımından ekosistemleri çeşitli yollarla etkilemektedirler [4].

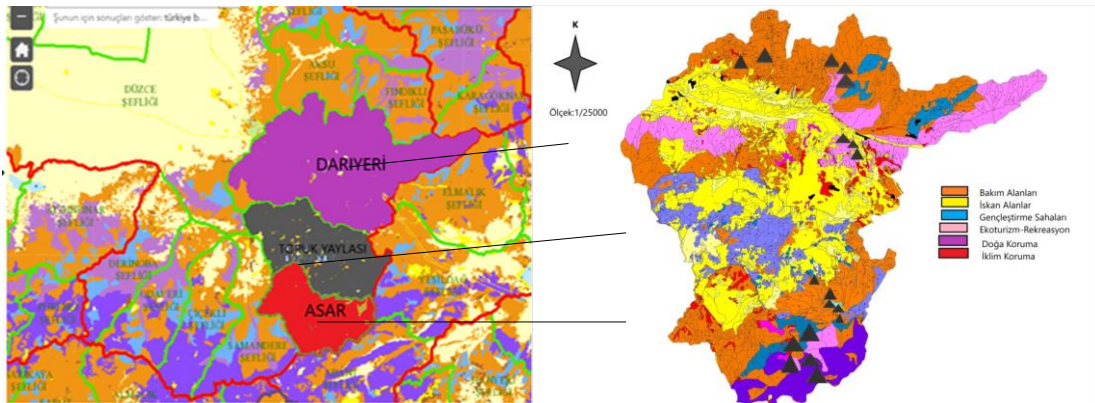
Ekolojik yönüyle önemli bir canlı grubu olan böcek türlerinden bazıları [5], ormanların sürekliliğini tehdit eden biyotik zararlılardan olup [6]-[9], doğal kaynaklar üzerinde ciddi tahribatlar yaparak orman ekosistemlerinde yapısal ve işlevsel değişikliklere neden olurlar. Bitkilerin çeşitli kısımlarında ve özellikle kambiyum dokularında zarar yapan bu böcekler, büyüme ve gelişmeyi önleyerek bitkilerin ölümüne neden olmaktadır [10]. Doğaya uygun olmayan işletme şekilleri, düzensiz bakım çalışmaları, monokültür meşcere yapısı, küresel iklim değişikliği ve diğer etkenler bu zararın şiddetini arttırmaktadır [11], [12]. Ayrıca bu zararlıların ormancılık ekonomisi, ekosistem hizmetleri, biyolojik çeşitlilik ve sürdürülebilir ekosistem yönetimi üzerinde çeşitli olumsuz etkileri söz konusudur [13].

Orman Genel Müdürlüğü tarafından orman ürünlerinde kayıplara sebep olan zararlı böcek türleri ile mücadele yapılmaktadır [14]. 2020 yılında ülkemizde orman zararlılarına karşı 247.772 hektar alanda mücadele çalışmaları yürütülerek, bu faaliyetler için yaklaşık 11 milyon lira harcama yapılmıştır [15].

Böceklerin değişen ekolojik ortamlara karşı gösterdikleri büyük adaptasyon yetenekleri nedeniyle, bunlara karşı uygulanacak mücadelelerde başarılı olmanın yolu onları çok iyi tanımaya bağlıdır. Yapılan bu araştırma ile Düzce ili Kaynaşlı yöresi yapraklı ve iğne yapraklı ormanlarında bulunan bazı böcek türlerinin tespitine çalışılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma konusu itibarıyla Düzce ili Kaynaşlı yöresi ormanlarında bulunan bazı türlerin tespit edilmesine yönelik yapılan ilk çalışmadır. Çalışmalar 2020 - 2021 yılları arasında Düzce Orman İşletme Müdürlüğü'ne bağlı Asar, Topuk Yaylası ve Darıyeri Orman İşletme Şeflikleri (OİŞ)'nde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanları

Böceklerin yakalanmasında İskandinav tipi 3 hunili feromon tuzakları kullanılmıştır. Tuzaklar her bir şeffikte 6 adet olmak üzere, yerden 1,5 metre yükseklikte, meşceredeki ağaçlara minimum 5 metre uzakta olacak şekilde, en az 100 metre aralıklarla yerleştirilmiştir. Böcekleri feromon tuzaklarına çekebilmek için genel çekici özelliğe sahip olan alpha-pinene (34 ml) + trans verbenol (150 mg) + myrtenol (150 mg) preparatı kullanılmıştır. Feromon preparatları arazi çalışmaları sırasında (4 - 6 haftalık periyotlarla) yenisi ile değiştirilmiştir. Bulunan örnekler ağzı kapaklı plastik kutular içerisine konularak Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Entomolojisi ve Koruma Anabilim Dalı laboratuvarına getirilmiştir. Plastik kutular üzerine, kutu numarası, saha kodu, bulunduğu tarih, biyolojik evresi yazılarak not edilmiştir. Toplanan örneklerin tek tek fotoğrafları çekilerek, her biri tanımlayıcı özelliklerin bulunduğu birim alan envanter karnesine ayrı ayrı kaydedilmiştir.

Kaynaşlı yöresindeki türleri belirlemek amacıyla yöre içerisindeki Darıyeri, Topuk Yaylası ve Asar Orman İşletme Şefliklerinde üretim yapılan alanlarda beklemekte olan emvaller, kurumakta olan ve böcek zararıyla zayıf düşmüş dikili ve devrik ağaçlardan da faydalanılarak tuzak odunları hazırlanmıştır. Tuzak yapılan odunlardan bıçak, pens, eldiven kullanılarak böcek örnekleri toplanmış plastik tüplere yerleştirilerek laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvarında mikroskop yardımıyla tür teşhisi ilgili literatürlerden ve internet kaynaklarından yararlanılarak yapılmıştır [16]-[19].

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Düzce ili Kaynaşlı yöresinde yapraklı ve iğne yapraklı ormanlarında bulunan bazı böcek türlerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda, 62 adet tür tespit edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Çalışma alanlarında tespit edilen bazı böcek türleri

| Familya | Tür | Gözlem Tarihi | Koordinat | Bakı | Yükselti (m) | Konum | |
|---------------|---|---------------|---|----------------------------|---|----------------------------|-------|
| Ptinidae | <i>Ptinomorphus imperialis</i> (Linnaeus, 1767) | 17.06.2020 | 40°47'54''K 31°15'35''D | Kuzey | 496-917 | 1 | |
| | | 10.09.2021 | 40°44'56''K 31°23'19''D | Güney | | | |
| | | 17.06.2020 | 40°47'54''K 31°15'35''D | Kuzey | | | |
| Melandryidae | <i>Melandrya caraboides</i> (Linnaeus, 1761) | 07.10.2020 | 40°46'12''K 31°21'55''D | Kuzey | 410-917 | 1,3 | |
| | | 23.09.2020 | 40°40'43''K 31°17'41''D | Güney | | | |
| Lucanidae | <i>Lucanus ibericus</i> (Motschulsky, 1845) | 23.09.2020 | 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney | 496 | 1 | |
| | | 14.09.2020 | <i>Platycerus caraboides</i> (Linnaeus, 1758) | 40°46'12''K 31°21'55''D | Güney | 410-496 | 1 |
| | | | | 18.03.2021 | <i>Dorcus parallepipedus</i> (Linnaeus, 1758) | 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney |
| Curculionidae | <i>Hylesinus varius</i> (Fabricius 1775) | 22.03.2021 | 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney | 410-500 | 1 | |
| | | 21.03.2021 | <i>Pityophthorus pityographus</i> (Ratzeburg, 1837) | 40°44'56''K 31°23'19''D | Kuzey | 917 | 1 |
| | | | | 07.10.2020 | <i>Scolytus intricatus</i> (Ratzeburg, 1837) | 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney |
| | | 14.03.2020 | <i>Scolytus mali</i> (Bechstein & Scharfenberg, 1805) | 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney | 410-496 | 1 |
| | | 23.09.2020 | <i>Hylurgops palliatus</i> (Gyllenhal 1813) | 40°44'56''K 31°23'19''D | Kuzey | 917 | 1 |

Darıyeri O.İ.Ş.:1 Topuk Yaylası O.İ.Ş.:2 Asar O.İ.Ş.:3

Tablo 1. (devam) Çalışma alanlarında tespit edilen bazı böcek türleri

| Familya | Tür | Gözlem Tarihi | Koordinat | Bakı | Yükselti (m) | Konum |
|--------------|--|--|--|----------------|-------------------|-------|
| | <i>Hylurgus ligniperda</i> (Fabricius, 1787) | 23.09.2020 | 40°47'19''K 31°15'59''D | Kuzey | 917 | 1,2 |
| | <i>Tomicus piniperda</i> (Linnaeus, 1758) | 27.02.2020 10.03.2020 14.03.2020 19.04.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Kuzey Güney | 410-500- 1260 | 1,2,3 |
| | <i>Tomicus minor</i> (Hartig, 1834) | 14.03.2020 19.04.2020 10.08.2020 | 40°47'19''K 31°15'59''D 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Crypturgus cinereus</i> (Herbst & J.F.W., 1793) | 14.03.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 515 | 1 |
| | <i>Pityogenes bistridentatus</i> (Eichhoff, 1878) | 14.03.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Kuzey Güney | 496-515 | 1,2 |
| | <i>Orthotomicus erosus</i> (Wollaston, 1857) | 14.03.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 515 | 1 |
| | <i>Orthotomicus laricis</i> (Fabricius, 1792) | 14.03.2020 19.04.2020 | 40°47'19''K 31°15'59''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Orthotomicus longicollis</i> (Gyllenhal, 1827) | 14.03.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Cryphalus piceae</i> (Ratzeburg, 1837) | 14.03.2020 19.04.2020 23.09.2020 | 40°46'12''K 31°21'55''D 40°41'38''K3 1°21'55''D 40°40'43''K 31°17'41''D | Kuzey Güney | 410-1288- 1299 | 1,2,3 |
| | <i>Pityokteines curvidens</i> (Germar, 1824) | 14.03.2020 19.04.2020 23.09.2020 | 40°46'12''K 31°21'55''D 40°41'38''K3 1°21'55''D 40°40'43''K 31°17'41''D | Kuzey Güney | 410-1288- 1299 | 1,2,3 |
| | <i>Ips mannsfeldi</i> (Wachtl, 1879) | 14.03.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496-515 | 1 |
| | <i>Ips sexdentatus</i> (Borner 1776) | 14.03.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Anisandrus dispar</i> (Fabricius, 1792) | 23.09.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Kuzey Güney | 496-1288 | 1,2 |
| | <i>Xyleborinus saxesenii</i> (Ratzeburg, 1837) | 23.09.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Hylobius abietis</i> (Linnaeus, 1758) | 21.07.2020 | 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey | 1292 | 3 |
| | <i>Pissodes castaneus</i> (DeGeer, 1775) | 21.07.2020 | 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey | 1290 | 3 |
| | <i>Pissodes piceae</i> (Illiger, 1807) | 21.07.2020 | 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey | 1290 | 3 |
| | <i>Rhyncolus ater</i> (Linnaeus, 1758) | 14.03.2020 | 40°44'56''K 31°23'19''D | Kuzey | 917 | 1 |
| | <i>Dryophthorus corticalis</i> (Paykull, 1792) | 23.09.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Pseudovadonia livida</i> (Fabricius, 1776) | 23.09.2020 10.03.2021 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 410-500 | 1 |
| Cerambycidae | <i>Prionus coriarius</i> (Linnaeus, 1758) | 09.09.2020 07.10.2020 23.09.2020 | 40°46'12''K 31°21'55''D 40°41'38''K3 1°21'55''D | Kuzey Güney | 410-917- 1292 | 1,2 |
| | <i>Spondylis buprestoides</i> (Linnaeus, 1758) | 21.07.2020 | 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey | 1290 | 3 |

Darıyeri O.İ.Ş.:1 Topuk Yaylası O.İ.Ş.:2 Asar O.İ.Ş.:3

Tablo 1. (devam) Çalışma alanlarında tespit edilen bazı böcek türleri

| Familya | Tür | Gözlem Tarihi | Koordinat | Baki | Yükselti (m) | Konum |
|---------------|---|--|--|----------------|------------------|-------|
| | <i>Anastrangalia dubia</i> (Scopoli, 1763) | 07.10.2020 14.03.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey Güney | 515-1290 | 1,3 |
| | <i>Rutpela maculata</i> (Poda, 1761) | 07.10.2020 09.09.2020 | 40°41'37''K 31°21'49''D 40°44'56''K 31°23'19''D | Kuzey | 917-1293 | 1,2 |
| | <i>Rhagium bifasciatum</i> (Fabricius, 1775) | 23.09.2020 09.09.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey Güney | 496-1293- | 1,2,3 |
| | <i>Rhagium inquisitor</i> (Linnaeus, 1758) | 23.09.2020 09.09.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey Güney | 496-1299 | 1,2,3 |
| | <i>Arhopalus ferus</i> (Mulsant, 1839) | 07.10.2020 | 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey | 1290 | 3 |
| | <i>Arhopalus rusticus</i> (Linnaeus, 1758) | 09.09.2020 7.10.2020 23.09.2020 | 40°47'54''K 31°21'54''D 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey Güney | 917-1292 | 1,2,3 |
| | <i>Xylotrechus stebbingi</i> (Gahan, 1906) | 10.03.2021 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Oxypleurus nodieri</i> (Mulsant, 1839) | 14.03.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Monochamus galloprovincialis</i> (Olivier, 1795) | 09.09.2020 | 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey | 1292 | 2 |
| | <i>Pogonocherus hispidulus</i> (Piller et Mitterpacher, 1783) | 14.03.2020 19.04.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 496 | 1 |
| | <i>Clytus arietis</i> (Linnaeus, 1758) | 14.03.2020 19.04.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 410-496 | 1 |
| Lymexylidae | <i>Lymexylon navale</i> (Linnaeus, 1758) | 14.03.2020 19.04.2020 | 40°46'12''K 31°21'55''D | Güney | 410 | 1 |
| Scarabaeidae | <i>Valgus hemipterus</i> (Linnaeus, 1758) | 07.10.2020 23.09.2020 09.09.2020 | 40°46'12''K 31°21'55''D 40°44'56''K 31°23'19''D 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey Güney | 410-917- 1293 | 1,2 |
| Braconidae | <i>Dendrosoter protuberans</i> (Nees, 1834) | 8.03.2021 | 40°47'54''K 31°15'35''D | Güney | 410-500 | 1 |
| Tenebrionidae | <i>Diaperis boleti</i> (Linnaeus, 1758) | 17.06.2020 09.09.2020 | 40°47'54''K 31°15'35''D 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey Güney | 496-1282 | 1,2,3 |
| Cleridae | <i>Necrobia violacea</i> (Linnaeus, 1758) | 10.07.2021 | 40°47'54''K 31°18'35''D 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey | 1282 | 2 |
| | <i>Thanasimus formicarius</i> (Linnaeus, 1758) | 09.09.2020 19.04.2020 23.09.2020 09.09.2020 | 40°41'38''K 31°21'55''D 40°47'54''K 31°18'35''D | Kuzey güney | 496-1292 | 1,2,3 |
| Staphylinidae | <i>Scaphisoma inopinatum</i> (Löbl, 1967) | 07.10.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D 40°44'56''K 31°23'19''D | Kuzey Güney | 496-917 | 1 |

Darıyeri O.İ.Ş.:1 Topuk Yaylası O.İ.Ş.:2 Asar O.İ.Ş.:3

Tablo 1. (devam) Çalışma alanlarında tespit edilen bazı böcek türleri

| Familya | Tür | Gözlem Tarihi | Koordinat | Baki | Yükselti (m) | Konum | | | |
|-------------|--|---------------|--|-------|--------------|-------|----------------|------------------|-------|
| Monotomidae | <i>Rhizophagus bipustulatus</i> (Fabricius, 1792) | 06.02.2021 | 40°47'19''K 31°15'59''D | Güney | 410-515 | 1 | | | |
| | | 14.03.2020 | 40°47'54''K | | | | | | |
| | | 19.04.2020 | 31°15'35''D | | | | | | |
| Histeridae | <i>Paromalus parallelepipedus</i> (Herbst, 1791) | 14.03.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 | | | |
| Zopheridae | <i>Aulonium ruficorne</i> (Olivier, 1790) | 14.03.2020 | 40°47'19''K | Güney | 496 | 1 | | | |
| | | 19.04.2020 | 31°15'59''D | | | | | | |
| Silphidae | <i>Phosphuga atrata</i> (Linnaeus, 1758) | 10.07.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 | | | |
| | | 10.07.2020 | 40°44'56''K 31°23'19''D | | | | Kuzey Güney | 410-917- 1290 | 1,2,3 |
| | | | <i>Nicrophorus humator</i> (Gleditsch, 1767) | | | | | | |
| | <i>Oiceoptoma thoracicum</i> (Linnaeus, 1758) | 09.09.2020 | 40°41'38''K 31°21'55''D | Kuzey | 1292 | 2 | | | |
| Latridiidae | <i>Melanophthalma sericea</i> (Mannerheim, 1844) | 10.03.2020 | 40°48'01''K 31°18'41''D | Güney | 410 | 1 | | | |
| Raphidiidae | <i>Phaeostigma (Pontoraphidia) pontica</i> (Albarda, 1891) | 09.09.2020 | 40°41'38''K 31°21'55''D 40°40'54''K 31°17'32''D | Kuzey | 1292 | 2,3 | | | |
| Ciidae | <i>Cis boleti</i> (Scopoli 1763) | 18.03.2021 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 | | | |
| Zopheridae | <i>Bitoma crenata</i> (Fabricius, 1775) | 10.03.2021 | 40°47'19''K 31°15'59''D | Güney | 496 | 1 | | | |
| Silvanidae | <i>Silvanus bidentatus</i> (Fabricius, 1792) | 14.03.2020 | 40°47'54''K 31°18'35''D | Güney | 496 | 1 | | | |

Darıyeri O.İ.Ş.:1 Topuk Yaylası O.İ.Ş.:2 Asar O.İ.Ş.:3

Çalışma sonucunda tespit edilen türlerin tamamı palearktik bölgelerde yayılış göstermekte olup, *Orthotomicus erosus* (Wollaston, 1857) ve *Orthotomicus laricis* (Fabricius, 1792) türlerinin nearktık bölgelerde de bulunduğu ortaya konulmuştur [20].

Tablo 1'de belirtilen türlerin en fazla Curculionidae ve Cerambycidae familyalarına ait oldukları görülmektedir. Scolytinae (Coleoptera: Curculionidae) alt familyasına ait olan bu türler orman ekosisteminin sürdürülebilirliğini tehdit eden en önemli böcek gruplarından biridir [21]-[25]. Bu türler bitkilerin odunlaşmış kısımlarında zarar yaparlar ve gelişim dönemlerini kabuk altında devam ettirirler [26]. Düzce Orman İşletme Müdürlüğü gibi önemli bir ormanlık alana sahip ve yoğun ormancılık faaliyetlerinin yürütüldüğü bir alanda yapraklı ve ibrelili ağaçlarda Scolytinae türlerinin zararı önemli boyuttadır.

Tespit edilen türlerden *Ips sexdentatus* (Borner 1776), ülkemizde ilk defa 1928 yılında Trabzon-Sürmene bölgesinde *Picea orientalis* (L.) Link türünde rapor edilmiştir [27]. Mevcut çalışmada *Pinus sylvestris* L., *P. nigra* J. F. Arnold ve *P. pinaster* Aiton türleri üzerinde bulunmuştur. Sekonder zararlı olarak gösterilen bu tür, büyük salgınlarda tamamen sağlıklı ağaçları tercih ederek primer zararlı hale gelmektedirler [16].

Türkiye ormancılığı açısından ekonomik öneme sahip olan türlerden, *Tomicus piniperda* (Linnaeus, 1758) ve *T. minor* (Hartig, 1834) türleri *P. sylvestris*, *P. nigra* ve *P. pinaster* Aiton üzerinde zarar yaparken; *Orthotomicus laricis* (Fabricius, 1792) yoğun olarak *P. nigra* üzerinde zarar yaptığı gözlemlenmiştir.

Ülkemizde Batı Karadeniz, Marmara ve Akdeniz bölgelerinde yayılış gösteren *Pityokteines curvidens*

(Germar, 1824) *Abies nordmanniana* subsp. *bornmulleriana* Matff., *A. cilicica* Lindl., Gard. Chron. (1861), *A. nordmanniana* subsp. *equi-trojani* (Asch. & Sint. ex Boiss.) Coode & Cullen., *A. nordmanniana* (Steven) Spach, Hist. Nat. Vég. (1841)., *Cedrus libani* A. Rich., *P. brutia* Tenore ve *P. nigra* üzerinde tespit edilmiştir [16]. *P. curvidens* mevcut çalışmada *A. nordmanniana* üzerinde zarar yaptığı gözlemlenmiştir.

Pityophthorus pityographus (Ratzeburg, 1837) türü Batı ve Doğu Karadeniz ile Marmara bölgelerinde *P. orientalis*, *P. brutia*, *A. nordmanniana*, *A. nordmanniana* ssp. *bornmuelleriana* türleri ile birlikte rapor edilmiştir [28]. Mevcut çalışmada ise *A. nordmanniana* üzerinde zarar yaptığı gözlemlenmiştir.

Batı Karadeniz Bölgesinde en yaygın odun zararlısı böceklerden olan *Monochamus galloprovincialis* (Olivier, 1795) [29] bu çalışmada da tespit edilmiştir. Ülkemizde coğrafi olarak geniş yayılışa sahip ibreli türlerden *P. sylvestris* ve *P. nigra*, *M. galloprovincialis*'in gelişimi için en uygun konukçular olarak belirlenmiştir [30]. Mevcut çalışmada ise *M. galloprovincialis*, yine *P. sylvestris* ve *P. nigra* türlerinde bulunmuştur.

IV. SONUÇ

Çalışma sonunda tespit edilen türlerden *Ptinomorphus imperialis* (Linnaeus, 1767), *Platycerus caraboides* (Linnaeus, 1758), *Scolytus mali* (Bechstein & Scharfenberg, 1805), *Hylurgops palliatus* (Gyllenhal 1813), *Hylesinus varius* (Fabricius 1775), *Pityogenes bistridentatus* (Eichhoff, 1878), *Orthotomicus laricis* (Fabricius, 1792), *Orthotomicus longicollis* (Gyllenhal, 1827), *Ips mannsfeldi* (Wachtl, 1879), *Prionus coriarius* (Linnaeus, 1758), *Arhapalus fesus* (Linnaeus, 1758), *Oxypleurus nodieri* (Mulsant, 1839), *Pogonocherus hispidulus* (Piller et Mitterpacher, 1783), *Dryophthorus corticalis* (Paykull, 1792), *Anastrangalia dubia* (Scopoli, 1763), *Rhyncolus ater* (Linnaeus, 1758), *Diaperis boleti* (Linnaeus, 1758), *Nicrophorus humator* (Gleditsch, 1767), *Dendrosoter protuberans* (Nees, 1834), *Melanophthalma sericea* (Mannerheim, 1844), *Cis boleti* (Scopoli, 1763), *Scaphisoma inopinatum* (Löbl, 1967), *Rhizophagus bipustulatus* (Fabricius, 1792), *Necrobia violacea* (Linnaeus, 1758), *Phosphuga atrata* (Linnaeus, 1758), *Silvanus bidentatus* (Fabricius, 1792), *Oiceoptoma thoracicum* (Linnaeus, 1758), *Phosphuga atrata* (Linnaeus, 1758) Düzce için ilk kayıt olmuştur.

Thanasimus formicarius (Linnaeus, 1758), *R. bipustulatus*, *Aulonium ruficorne* (Olivier, 1790), *Paromalus parallelepipedus* (Herbst, 1791), *S. bidentatus*, türleri özellikle *Orthotomicus* sp. türlerine karşı biyolojik mücadelede kullanılabilecek önemli predatör türlerdendir. Bu türlerin özel yetiştirme laboratuvarında çoğaltılarak zarar görülen sahalara yeterli sayıda salıverilmesiyle hem ekonomik hem kantite yönünden iyi bir entegre zararlı yönetimi yapılmış olur.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma yüksek lisans tez çalışmasından üretilmiş olup Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2021.02.02.1169).

V. KAYNAKLAR

[1] E.O. Wilson, *The Diversity of Life*, Cambridge, Mass.: Belknap Press of Harvard University Press,, 1992, pp, 424.

[2] E. Ögür ve C. Tuncer, “Küresel ısınmanın böceklere etkileri,” *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, c. 26, s. 1, ss. 83–90, 2011.

[3] T. Schowalter, *Insect Ecology: An Ecosystem Approach*, 2nd Edition, USA: Academic Press, 206, pp. 572.

- [4] P.J. Gullan, and P. Cranston, *The Insects: An Outline of Entomology*, 5th edition, Wiley-Blackwell, West Sussex, UK: John Wiley & Sons Inc, 2014, pp. 624.
- [5] S.E. Hobbie and S. Vileger, “Interactive effects of plants, decomposers, herbivores, and predators on nutrient cycling,” in *Trophic Ecology: Bottom-Up and Top-Down Interactions across Aquatic and Terrestrial System*, Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2015; pp. 233–259.
- [6] R. I. Alfaro, “Pest damage in forestry and its assessment,” *The Northwest Environmental Journal*, no. 4, pp. 279-300, 1988.
- [7] M. N. Sallam, “Insect damage: Damage on post-harvest,” *International Centre of Insect Physiology and Ecology*, pp. 2-37, 2013.
- [8] O. Sarıkaya, and A. Kavaklı, “Faunistic observations on Scolytinae (Coleoptera:Curculionidae) in Afyonkarahisar region of Turkey,” *American Journal of Engineering Research (AJER)*, vol. 7, no. 6, pp. 277-282, 2018.
- [9] Y. Ergin, R. Sarı ve O. Sarıkaya, “Ülkemiz ormanlarında entomolojik kaynaklı sorunlara karşı uygulanan biyolojik ve biyoteknik savaş yöntemleri,” *VI Ulusal Orman Fakülteleri Öğrenci Kongresi*, Düzce, Türkiye, 2008, ss. 75.
- [10] H. M. İbiş, “İzmir yöresi ormanlarında zararlı kabuk böcekleri (Col.: Curculionidae, Scolytinae) üzerinde etkili olan doğal düşman türler ve yoğunluklarının belirlenmesi,” Yüksek lisans tezi, Orman Mühendisliği, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2015.
- [11] A. Ç. Bakkaloğlu, “Edirne kent ormanında zararlı biyotik etmenlerin belirlenmesi ve mücadele yöntemleri,” Yüksek lisans tezi, Peyzaj Mimarlığı, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2019.
- [12] M. Baydemir, “Balıkesir Orman İşletme Müdürlüğü ormanlarının Scolytidae (Coleoptera) türleri,” Yüksek lisans tezi, Orman Mühendisliği, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [13] R. Seidl, D. Thom, M. Kautz, D. Martin-Benito, M. Peltoniemi, G. Vacchiano, J. Wild, D. Ascoli, M. Petr, and J. Honkaniemi, “Forest disturbances under climate change,” *Nature Climate Change*, vol. 7, p. 395, 2017.
- [14] B. Laz, “Kahramanmaraş asli orman ağaçlarının yaygın zararlıları,” *Turkish Journal of Forest Science*, c. 4, s. 2, ss. 257–269, 2020.
- [15] Orman Genel Müdürlüğü, “2020 yılı idare faaliyet raporu,” Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Şubat, 2021.
- [16] H. Çanakçıoğlu ve T. Mol, *Orman Entomolojisi (Zararlı ve Yararlı Böcekler)*, İstanbul, Türkiye: İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 1998, ss. 541.
- [17] A. I. Cherepanov, *Cerambycidae of Northern Asia*, Köln, Germany: Brill Academic Publications, 1991, pp. 308.
- [18] H. Freude, K. W. Harde, and G. A. Lohse, *Die Käfer Mitteleuropas*, Band 10, Krefeld, Germany: Goecke and Evers Verlag, 1981, pp. 310.
- [19] H. Freude, K. W. Harde, and G. A. Lohse, *Die Käfer Mitteleuropas*, Band 8, Krefeld, Germany: Goecke and Evers Verlag, 1969, pp. 388.

- [20] B. H. Jordal, and M. Knizek, "Resurrection of *Crypturgus subcribrosus* Eggers 1933 Stat.N., and its close phylogenetic relationship to nearctic *Crypturgus* (Coleoptera, Scolytinae)," Department of Biology, University of Bergen, Norway, *Zootaxa*, vol. 1606, pp. 41-50, 2007.
- [21] Y. Yıldız, "Bartın ve Karabük ormanlarının Scolytidae faunası ve bazı önemli türlerin biyolojilerinin belirlenmesi," Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye, 2012.
- [22] B. Yüksel ve S. Akbulut, "Doğu Ladini ormanlarında *Pityogenes bidentatus* (Hrbst)'un biyolojisi ve potansiyel predatörleri," *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, c. 52, s. 2, ss. 85-94. 2002.
- [23] B. Yüksel, S. Akbulut ve A. Keten, "*Pityophthorus pityographus* (Ratz.)'un biyolojisi ve potansiyel predatörlerinin belirlenmesi," *Türkiye I. Bitki Koruma Kongresi*, Samsun, Türkiye, 2004, ss. 41.
- [24] B. Yüksel, S. Akbulut, M. Serin, M. Erdem ve İ. Baysal, "Doğu Ladini, Sarıçam ve Gökmar ormanlarında *Rhizophagus depressus* (Fabr.) (Coleoptera: Rhizophagidae)'un başlıca avları ile ilişkileri ve biyolojik mücadeledeki rolü," *Ladın Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Trabzon, Türkiye, 2005, ss. 195-205.
- [25] F. Aytar ve E. Hızal, "Toros Gökmarı, *Abies cilicica* (Antoine et Kotschy) Carrière'nin endemik bir zararlısı; *Pityokteines marketae* Knízek, (Coleoptera: Curculionidae, Scolytinae)," *Türkiye Entomoloji Dergisi*, c.36, s. 2, ss. 277-285, 2012.
- [26] E. Selmi, *Türkiye Kabuk Böcekleri ve Savaşı*, İstanbul, Türkiye: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998, Yayın No. 11, s. 196.
- [27] M.Ö. Defne, *Batı Karadeniz Bölgesindeki Gökmarların Zararlı Böcekleri ve Mücadele Metotları*, İstanbul, Türkiye: Tarım Vekaleti, 1954, Seri No : 12, Sıra No : 105, ss. 228.
- [29] A. Pfeffer, *Zentral und westpaläarktische Borken und Kernkäfer* (Coleoptera: Scolytidae, Platypodidae), vol. 17, Germany: Pro Entomologia, Naturhistorisches Museum, Basel, 1995, pp. 310.
- [29] M. Yalcin, C., Akcay, C., Tascioglu, B. Yuksel, and A. K. Ozbayram, "Damage severity of wood-destroying insects according to the Bevan damage classification system in log depots of Northwest Turkey", *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–12, 2020.
- [30] S. Akbulut, A. Keten, and W.T. Stamps, "Population dynamics of *Monochamus galloprovincialis* Olivier (Coleoptera: Cerambycidae) in two pine species under laboratory conditions," *Journal of Pest Science*, vol. 81, no. 2, pp. 115–121, 2008.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of Pyridine Based Ruthenium Complexes

 Cigdem SAHIN^{a,*}

^a Department of Chemistry, Art&Science Faculty, Pamukkale University, Denizli, TURKEY

* Corresponding author's email: csahin@pau.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.956216

ABSTRACT

New pyridine based ruthenium complexes with different substituents were synthesized and characterized by Uv-Visible, fluorescence, FTIR and NMR spectroscopies. The substituents and solvent effects of the synthesized compounds on photoluminescence properties have been investigated. The compounds exhibit solvatochromic effect in different solvents. The electrochemical studies of the compounds were performed by cyclic voltammetry. The HOMO and LUMO energy levels are in the range (-5.51)-(-5.52) eV and (-3.04)-(-3.07) eV, respectively. These results indicate that there is no an important effect of side groups on electrochemical properties.

Keywords: Pyridine, Ruthenium complex, Electrochemical properties

Piridin İçeren Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özellikleri

Öz

Farklı süstitüentlere sahip yeni piridin esaslı rutenyum kompleksleri sentezlendi ve Uv-Visible, floresans, FTIR ve NMR spektroskopileri ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin fotoluminesans özellikleri üzerine süstitüentler ve çözücü etkileri araştırılmıştır. Bileşikler farklı çözücüler içerisinde solvakromatik etki göstermektedir. Bileşiklerin elektrokimyasal çalışmaları döngüsel voltametri ile gerçekleştirildi. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla (-5.51)-(-5.52) eV ve (-3.04)-(-3.07) eV aralığındadır. Bu sonuçlar yan grupların elektrokimyasal özellikleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Piridin, Rutenyum kompleksi, Elektrokimyasal özellikler

I. INTRODUCTION

Ruthenium complexes have great interest due to their photophysical, stability and electrochemical properties in dye sensitized solar cells, photocatalysis, organic light emitting diodes, and biological applications [1-3]. The oxidation states, ability of binding to DNA, hydrophobicity and lipophilicity properties of ruthenium complexes can be controlled by the use of different ligands. This can allow to alter the biological activities of molecules for the development of anticancer and antibacterial drugs [4,5]. Recently, half-sandwich ruthenium complexes have been widely explored as anticancer and antibacterial drugs because of their low toxicity, high cytotoxicity and high selectivity [6-8]. Half-sandwich ruthenium compounds with 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane, 2,2'-bipyridine and imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline ligands have been shown promising biological activity [7]. Pyridine based ruthenium complexes can be used as a potential agent in the optical imaging of cells [9]. In addition, ruthenium complexes with pyridine can show effective apoptosis in cancer cells and inhibit the formation of bacterial biofilm [10,11].

In this work, we reported the synthesis, characterization, photoluminescence and electrochemical properties of ruthenium compounds bearing pyridine ligands with different substituents (Ru1-Ru3). The effects of side groups of 4-(5-nonyl)pyridine, 4-(2-ethyl-hexyloxy)pyridine and 4-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)pyridine in the complexes on the photophysical and electrochemical properties have been investigated. The PL bands of Ru2 and Ru3 were red shifted in the presence of C-O-C moiety compared to Ru1. The HOMO and LUMO energy levels are in the range (-5.51)-(-5.52) eV and (-3.04)-(-3.07) eV, respectively. The synthesized compounds are promising candidate for anticancer and antibacterial applications.

II. MATERIALS AND METHOD

A. MATERIALS AND METHODS

4-hydroxypyridine, 2-ethylhexyl iodide, tetrabutyl ammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) and dichloro(*p*-cymene) ruthenium(II)dimer were provided from Sigma-Aldrich. 4-(5-nonyl)pyridine purchased from ABCR. 4-(2-ethyl-hexyloxy)pyridine and 4-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)pyridine were synthesized according to literature [12]. Infrared spectra were recorded using Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer. NMR spectra were obtained with a Varian Mercury AS400 NMR spectrometer. Spectroscopic studies were performed using a Perkin Elmer LS55 fluorescence and a Shimadzu 1800 UV-Vis spectrophotometers. Electrochemical properties were studied with DropSens mStat 200 bipotentiostat.

A. 1. Synthesis of Ruthenium Complexes

Half sandwich ruthenium complexes (Ru1-Ru3) were synthesized using literature procedure with some modifications [13]. Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (0.01 mmol) and corresponding pyridine ligand (4-(5-nonyl)pyridine, 4-(2-ethyl-hexyloxy)pyridine or 4-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)pyridine) (0.02 mmol) in toluene was stirred at 75 °C for 4 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the precipitate was filtered. The obtained product was dissolved dichloromethane and precipitated with diethyl ether.

[Ru(4-(5-nonyl)pyridine)(*p*-cymene)Cl₂]Cl (Ru1): Yellow powder. Yield 86%. FTIR-ATR (cm⁻¹): 3114, 2782, 1621, 1465, 1404, 1232, 669. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_{ppm}= 8.87 (d, *J*=6.8 Hz, 2H), 7.08 (d, *J*=6.4 Hz, 2H), 5.43 (d, *J*=5.6 Hz, 2H), 5.22 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 2.98 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 2.08 (s, 3H), 1.68-1.44 (m, 4H), 1.30-1.02 (m, 14H), 0.82 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ_{ppm}= 158.3, 154.5, 124.3, 103.7, 96.9, 82.9, 82.6, 45.7, 35.9, 30.9, 29.8, 22.9, 22.5, 18.3, 14.1.

[Ru(4-(2-ethyl-hexyloxy)pyridine)(*p*-cymene)Cl₂]Cl (Ru2): Yellow powder. Yield 81%. FTIR-ATR (cm⁻¹): 3117, 2782, 1637, 1464, 1405, 1232, 1020, 670. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_{ppm}= 8.76 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 6.79 (d, *J*=5.6 Hz, 2H), 5.42 (d, *J*=4.4 Hz, 2H), 5.20 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 3.90 (d, *J*=4.4 Hz, 2H), 2.98 (m, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.73-1.30 (m, 15H), 0.91 (m, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ_{ppm}= 166.7, 155.6, 111.6, 103.3, 97.2, 82.9, 82.2, 71.4, 39.2, 30.9, 30.5, 29.2, 23.9, 23.2, 22.5, 18.5, 14.2, 11.2.

[Ru(4-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)pyridine)(*p*-cymene)Cl₂]Cl (Ru3): Yellow powder. Yield 76%. FTIR-ATR (cm⁻¹): 3074, 2924, 1615, 1406, 1231, 1139, 668. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ_{ppm}= 8.77 (d, *J*=7.6 Hz, 2H), 6.82 (d, *J*=4.8 Hz, 2H), 5.42 (d, *J*=5.6 Hz, 2H), 5.19 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 4.18 (t, *J*=4.8 Hz, 2H), 3.85 (t, *J*=4.8 Hz, 2H), 3.71-3.60 (m, 6H), 3.55 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.95 (m, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.29 (dd, *J*=7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ_{ppm}= 166.3, 155.7, 111.7, 103.4, 97.2, 83.0, 82.1, 72.1, 71.1, 70.8, 69.2, 68.3, 59.3, 30.9, 22.5, 22.3, 18.5.

The molecular structures of synthesized complexes (Ru1-Ru3) were given in Figure 1.

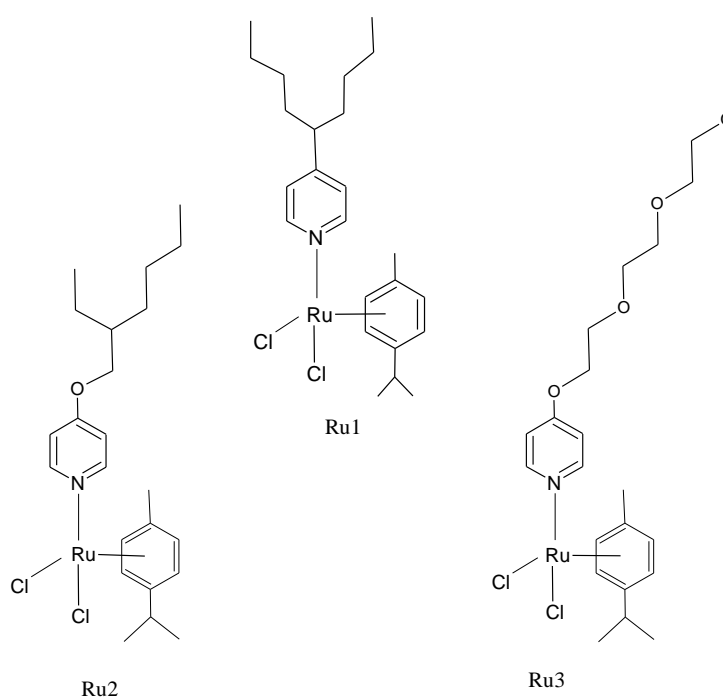


Figure 1. The molecular structures of Ru1-Ru3.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis of ruthenium complexes was confirmed by using FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR. The FTIR spectra of Ru1-Ru3 exhibit the characteristic peaks of aliphatic and aromatic C–H bonds between 2782-2924 cm⁻¹ and 3034-3117 cm⁻¹, respectively. The peaks were observed at around 1020 cm⁻¹ due to the C-O-C stretching bands for Ru2 and Ru3. The ¹H NMR spectra of Ru1-Ru3 show doublet peaks at around 8.77 ppm and 6.82 ppm due to the aromatic proton signals of the pyridine ligands (Figure 2). The two doublet signals at 5.42 ppm and at 5.19 ppm are associated with the aromatic proton signals of the *p*-cymene ligands. The ratios of aliphatic resonance peaks in the range 0.82-4.18 ppm can prove the formation of complexes. The ¹³C NMR spectra of Ru1-Ru3 display seven carbon signals in the aromatic region (Figure 2). The signals between 11.2 ppm and 72.1 ppm are assigned to the aliphatic carbons of corresponding ligands and *p*-cymene ligands.

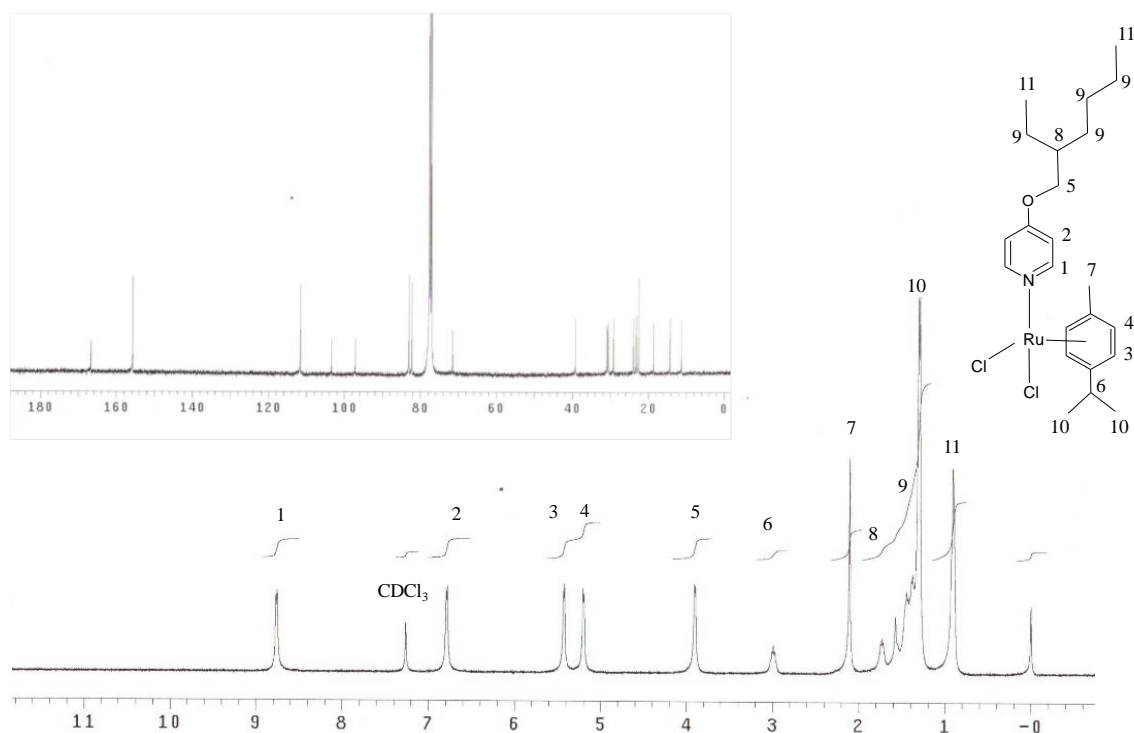


Figure 2. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of Ru2 in CDCl_3 .

The absorption and photoluminescence (PL) studies of Ru1-Ru3 were performed in acetonitrile and the data are summarized in Table 1. The absorption spectra of Ru1-Ru3 display the bands between 250 nm and 323 nm due to the π - π^* transitions due to pyridine and *p*-cymene ligands (Figure 3). The bands at around 405 nm is assigned to metal to ligand charge transfer (MLCT) transitions of the complexes [14,15].

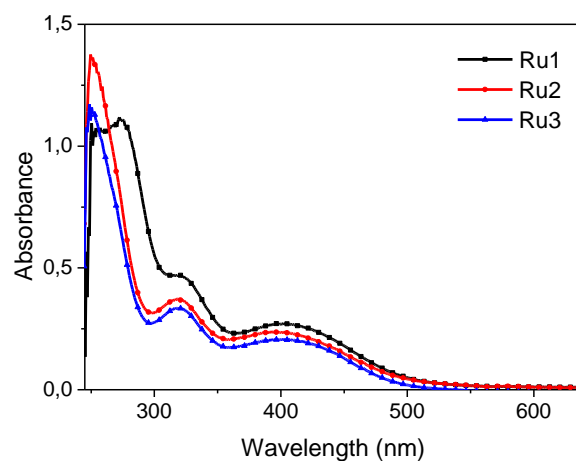


Figure 3. The absorption spectra of 1×10^{-5} M solutions of the Ru1-Ru3 in acetonitrile.

PL spectra of Ru1-Ru3 were obtained in different solvents by excitation at 405 nm. The PL spectrum of Ru1 shows orange emission band at 608 nm in dichloromethane (Figure 4). The emission bands of Ru2 and Ru3 were red shifted in the presence of C-O-C moiety compared to Ru1. This is associated with the electron donor properties of 2-ethyl-hexyloxy and -(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)-pyridine ligands [16]. The PL quantum yields of compounds were calculated according to literature [17] using reference material ([Ru(bpy)₃](PF₆)₂, $\Phi_{PL} = 0.095$ in acetonitrile). The quantum yields of compounds are found as 0.047 for Ru1, 0.044 for Ru2 and 0.045 for Ru3.

The solvent effect on PL spectra of Ru1-Ru3 have been explored. Ru1 exhibits at 608 nm in dichloromethane, at 611 nm in acetonitrile and at 615 nm in methanol for Ru1. The red shift was observed with the increasing polarity of solvents (dichloromethane < acetonitrile < methanol). This may be related to the more interaction between the solvents and excited molecules which can stabilize the excited state of compounds [18]. Ru2 and Ru3 display similar solvatochromic effect in different solvents. The obtained results indicate that the polarity of solvents and side groups of the compounds can influence the emission spectra.

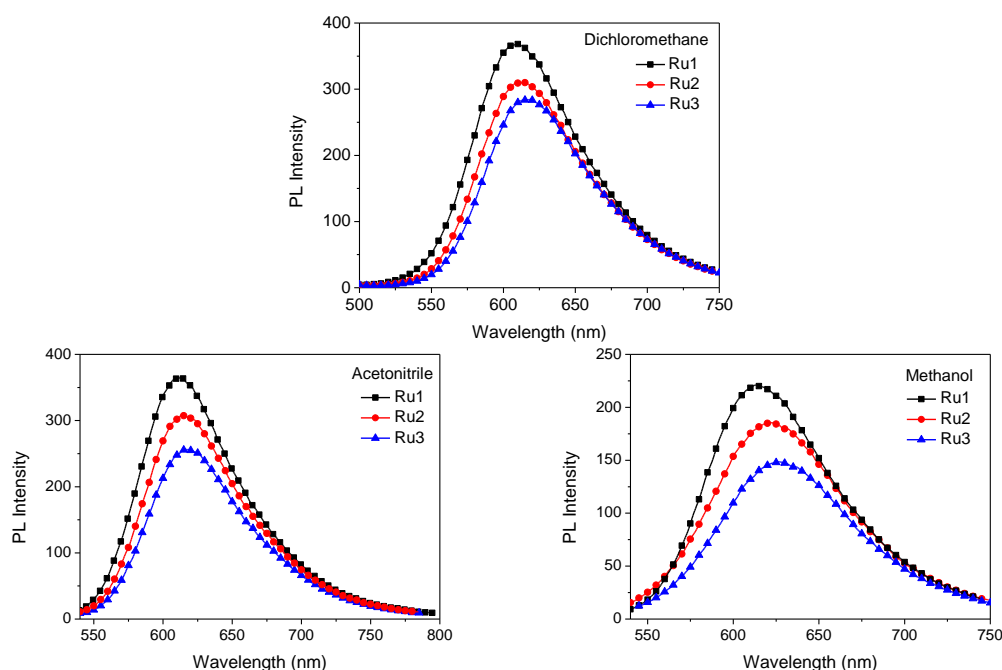


Figure 4. The PL spectra of 1×10^{-5} M solutions of the Ru1-Ru3 in different solvents.

Table 1. The absorption and emission data of the Ru1-Ru3.

| Complex | $\lambda_{\text{mx}}^{\text{abs}}$ (nm) ($\epsilon/10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) | | | $\lambda_{\text{mx}}^{\text{em}}$ (nm) | $\lambda_{\text{mx}}^{\text{em}}$ (nm) | $\lambda_{\text{mx}}^{\text{em}}$ (nm) | Φ_{PL} |
|------------|--|------------|------------|---|---|---|-------------|
| | | | | (CH ₂ Cl ₂) | (CH ₃ CN) | (CH ₃ OH) | |
| Ru1 | 275 (1.11) | 323 (0.48) | 404 (0.28) | 608 | 611 | 615 | 0.047 |
| Ru2 | 250 (1.37) | 319 (0.38) | 405 (0.24) | 612 | 615 | 622 | 0.044 |
| Ru3 | 250 (1.15) | 320 (0.34) | 407 (0.20) | 615 | 618 | 627 | 0.045 |

The PL maximum wavelengths of Ru1-Ru3 as a function of the normalized molar electronic transition energy (E_T^N) [19] were given in Figure 5. The linear correlation between PL maxima and E_T^N for Ru1-Ru3 was observed in polar protic solvent (methanol) and polar aprotic solvents (acetonitrile and dichloromethane). This can allow to predict the solvent effect on PL properties. Figure 5 shows the red shift of PL maxima of the compounds with the increasing polarity of solvents.

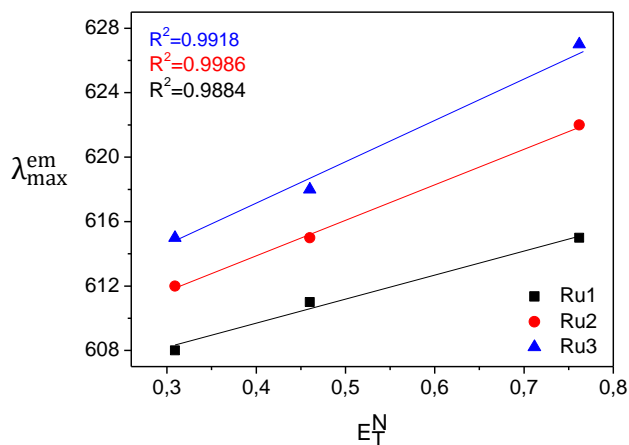


Figure 5. The PL maximum wavelengths of Ru1-Ru3 as a function of the normalized molar electronic transition energy (E_T^N) (E_T^N (methanol): 0.762, E_T^N (acetonitrile): 0.460, E_T^N (dichloromethane): 0.309) [19].

The electrochemical studies were performed by cyclic voltammetry using glassy carbon working electrode, Pt wire counter electrode and Ag wire reference electrode. All compounds exhibit one oxidation peak at around 1.17 V which is associated with Ru(II)/(III) couple (Figure 6) [15]. The HOMO and LUMO energy levels were determined according to literature [20] (ferrocenium/ferrocene couple 0.46 V vs. Ag/ Ag⁺). The HOMO and LUMO energy levels are in the range (-5.51)-(-5.52) eV and (-3.04)-(-3.07) eV, respectively (Table 2). These results indicate that there is no an important effect of side groups on electrochemical properties.

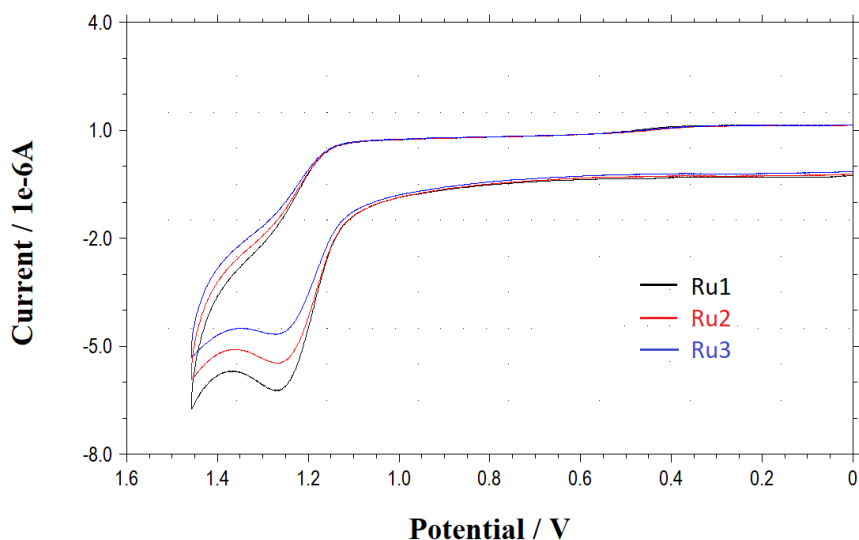


Figure 6. Cyclic voltammograms of Ru1-Ru3 in acetonitrile with 0.1 M TBAPF₆.

Table 2. The electrochemical data of the Ru1-Ru3.

| Complex | E_{ox} (V) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Band Gap (E _g) (eV) |
|----------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---|
| Ru1 | 1.17 | -5.51 | -3.07 | 2.44 |
| Ru2 | 1.17 | -5.51 | -3.05 | 2.46 |
| Ru3 | 1.18 | -5.52 | -3.04 | 2.48 |

IV. CONCLUSIONS

In this study, ruthenium complexes bearing pyridine ligands with different substituents were synthesized. The photoluminescence properties of the compounds have been explored. The PL bands of Ru2 and Ru3 were red shifted in the presence of C-O-C moiety compared to Ru1. This is associated with the electron donor properties of 2-ethyl-hexyloxy and -(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)-pyridine ligands. The red shift of PL spectra was observed with the increasing polarity of solvents. The obtained results indicate that the polarity of solvents and side groups of the compounds can influence the emission spectra. The HOMO and LUMO energy levels are in the range (-5.51)-(-5.52) eV and (-3.04)-(-3.07) eV, respectively. An important effect of side groups was not observed on electrochemical properties.

V. REFERENCES

- [1] B.-F. Qian, J.-L. Wang, A.-Q. Jia, H.-T. Shi, and Q.-F. Zhang, "Syntheses, reactivity, structures and photocatalytic properties of mononuclear ruthenium(II) complexes supported by 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me3tacn) ligands," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 516, p. 120128, 2021.
- [2] Y. Huang, W.-C. Chen, X.-X. Zhang, R. Ghadari, X.-Q. Fang, T. Yu, and F.-T. Kong, "Ruthenium complexes as sensitizers with phenyl-based bipyridine anchoring ligands for efficient dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 35, pp. 9445–9452, 2018.
- [3] M. S. Costa, Y. G. Gonçalves, B. C. Borges, M. J. B. Silva, M. K. Amstalden, T. R. Costa, L. M. G. Antunes, R. S. Rodrigues, V. M. Rodrigues, E. F. Franca, M. A. P. Zoia, T. G. Araújo, L. R. Goulart, G. V. Poelhsitz, and K. A. G. Yoneyama, "Ruthenium (II) complex cis-[RuII(η^2 -O2CC7H7O2)(dppm)2]PF6-hmxbato induces ROS-mediated apoptosis in lung tumor cells producing selective cytotoxicity," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 15410, 2020.
- [4] F. H. Haghghi, H. Hadadzadeh, F. Darabi, H. Farrokhpour, M. Daryanavard, and H. A. Rudbari, "Bis- and tris(2,3-dihydro-4a,12b-(epoxyethanoxy)[1,4]dioxino[2,3-f][1,10]phenanthroline) complexes of Ru(II): Synthesis, structure and DNA binding properties," *J. Mol. Struct.*, vol. 1040, pp. 98–111, 2013.
- [5] L. Zeng, P. Gupta, Y. Chen, E. Wang, L. Ji, H. Chao, and Z.-S. Chen, "The development of anticancer ruthenium(ii) complexes: from single molecule compounds to nanomaterials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 19, pp. 5771–5804, 2017.
- [6] A. Lapasam, V. Banothu, U. Addepally, and M. R. Kollipara, "Half-sandwich arene ruthenium, rhodium and iridium thiosemicarbazone complexes: synthesis, characterization and biological evaluation," *J. Chem. Sci.*, vol. 132, no. 1, p. 34, 2020.

- [7] O. Dömötör and É. A. Enyedy, "Binding mechanisms of half-sandwich Rh(III) and Ru(II) arene complexes on human serum albumin: a comparative study," *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 24, no. 5, pp. 703–719, 2019.
- [8] A. Gatti, A. Habtemariam, I. Romero-Canelón, J.-I. Song, B. Heer, G. J. Clarkson, D. Rogolino, P. J. Sadler, and M. Carcelli, "Half-Sandwich Arene Ruthenium(II) and Osmium(II) Thiosemicarbazone Complexes: Solution Behavior and Antiproliferative Activity," *Organometallics*, vol. 37, no. 6, pp. 891–899, 2018.
- [9] O. A. Lenis-Rojas, A. R. Fernandes, C. Roma-Rodrigues, P. V. Baptista, F. Marques, D. Pérez-Fernández, J. Guerra-Varela, L. Sánchez, D. Vázquez-García, M. López Torres, A. Fernández, and J. J. Fernández, "Heteroleptic mononuclear compounds of ruthenium(II): synthesis, structural analyses, in vitro antitumor activity and in vivo toxicity on zebrafish embryos," *Dalt. Trans.*, vol. 45, pp. 19127–19140, 2016.
- [10] P. Srivastava, M. Shukla, G. Kaul, S. Chopra, and A. K. Patra, "Rationally designed curcumin based ruthenium(ii) antimicrobials effective against drug-resistant *Staphylococcus aureus*," *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 31, pp. 11822–11828, 2019.
- [11] Q. Yu, Y. Liu, L. Xu, C. Zheng, F. Le, X. Qin, Y. Liu, and J. Liu, "Ruthenium(II) polypyridyl complexes: Cellular uptake, cell image and apoptosis of HeLa cancer cells induced by double targets," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 82, pp. 82–95, 2014.
- [12] C. Sahin, T. Dittrich, C. Varlikli, S. Icli, and M. C. Lux-Steiner, "Role of side groups in pyridine and bipyridine ruthenium dye complexes for modulated surface photovoltage in nanoporous TiO₂," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 4, pp. 686–690, 2010.
- [13] C. Sahin, M. Ulusoy, C. Zafer, C. Ozsoy, C. Varlikli, T. Dittrich, B. Cetinkaya, and S. Icli, "The synthesis and characterization of 2-(2'-pyridyl)benzimidazole heteroleptic ruthenium complex: Efficient sensitizer for molecular photovoltaics," *Dye. Pigment.*, vol. 84, no. 1, pp. 88–94, 2010.
- [14] T. Rüter, C. P. Woodward, T. W. Jones, C. J. Coghlan, Y. Hebling, R. L. Cordiner, R. E. Dawson, D. E. J. E. Robinson, and G. J. Wilson, "Synthesis, characterisation, and properties of p-cymene Ruthenium(II) tetracarboxylate bipyridine complexes [(η⁶-p-cymene)Ru(R_n,R_n'-tcby)Cl][Cl]," *J. Organomet. Chem.*, vol. 823, pp. 136–146, 2016.
- [15] F. Marszaukowski, I. D. L. Guimarães, J. P. Silva, L. H. S. Lacerda, S. R. Lazaro, M. P. Araujo, P. Castellen, T. T. Tominaga, R. T. Boéré, and K. Wohnrath, "Ruthenium(II)-arene complexes with monodentate aminopyridine ligands: Insights into redox stability and electronic structures and biological activity," *J. Organomet. Chem.*, vol. 881, pp. 66–78, 2019.
- [16] K. Hasan, A. K. Bansal, I. D. W. Samuel, C. Roldán-Carmona, H. J. Bolink, and E. Zysman-Colman, "Tuning the Emission of Cationic Iridium (III) Complexes Towards the Red Through Methoxy Substitution of the Cyclometalating Ligand," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 12325, 2015.
- [17] T. E. Knight, A. P. Goldstein, M. K. Brennaman, T. Cardolaccia, A. Pandya, J. M. DeSimone, and T. J. Meyer, "Influence of the Fluid-to-Film Transition on Photophysical Properties of MLCT Excited States in a Polymerizable Dimethacrylate Fluid," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 1, pp. 64–70, Jan. 2011.
- [18] J. Xu, C. Yang, B. Tong, Y. Zhang, L. Liang, and M. Lu, "The Effects of Different Solvents and Excitation Wavelength on the Photophysical Properties of Two Novel Ir(III) Complexes Based on Phenylcinnoline Ligand," *J. Fluoresc.*, vol. 23, no. 5, pp. 865–875, 2013.

- [19] F. Gillanders, L. Giordano, S. A. Díaz, T. M. Jovin, and E. A. Jares-Erijman, "Photoswitchable fluorescent diheteroarylethenes: substituent effects on photochromic and solvatochromic properties," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 603–612, 2014.
- [20] E.E. Langdon-Jones, A.J. Hallett, J.D. Routledge, D.A. Crole, B.D. Ward, J. A. Platts, and S. J. A. Pope, "Using Substituted Cyclometalated Quinoxaline Ligands To Finely Tune the Luminescence Properties of Iridium(III) Complexes," *Inorg Chem.*, vol. 52, pp. 448–456, 2013.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Maxilon Blue GRL Boyar Maddesinin İllit Kil Minerali İle Gideriminin Optimizasyonu

 Nilgün VOLKAN^a,  Elif ÖZMETİN^{a,*}

^a Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: eozmetin@balikesir.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.863992

Öz

Yüksek miktarda kimyasal madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları önemli çevresel kirlenici kaynaklarındandır. Çalışmada, tekstil endüstrisinde ürünlerin boyanmasında kullanılan katyonik boyar maddelerden olan Maxilon Blue GRL'nin ucuz ve ülkemizde bol bulunan illit kil minerali ile giderimi araştırılmıştır. FTIR, XRF ve SEM analizleri ile kil mineralinin karakterizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon yöntemi olarak Yanıt Yüzey Yöntemi'nin (YYY) Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. Optimizasyon yönteminde başlangıç boyar madde konsantrasyonu (100-500 mg/L), katı sıvı oranı (0,2-0,6 g/L), pH (4-8) ve sıcaklık (15-55 °C) bağımsız değişkenler olarak, yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi (q) ise bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir. MKT'den belirlenen tasarım şartlarında kesikli sistemde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar YYY'de değerlendirilerek yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesinin hesaplanabileceği model denklemler türetilmiştir. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi için elde edilen deneysel sonuçlar ile model sonuçları karşılaştırılmış ve % 95 güvenilirlik seviyesi için R² değerleri sırası ile 0,9845 ve 0,9509 olmuştur. Ayrıca ANOVA analizi yapılarak prosesi etkileyen parametreler ve parametrelerin ikili etkileşimleri ortaya konulmuştur. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesini maksimum yapan şartlar ayrı ayrı belirlenmiş ve bu şartlarda doğrulama deneyleri yapılmıştır. Yüzde giderim verimi için elde edilen optimum şartlar; başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4, katı sıvı oranı 0,6 g/L ve sıcaklık 15 °C olarak belirlenmiş ve bu şartlarda %100 boya giderimi sağlanmıştır. Adsorbent kapasitesi için elde edilen optimum şartlar ise; başlangıç boya konsantrasyonu 250 mg/L, pH 8, katı sıvı oranı 0,2 g/L ve sıcaklık 55 °C olarak belirlenmiştir, bu şartlarda 631,5 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Maxilon Blue GRL, İllit, Yanıt Yüzey Yöntemi.

Optimization of Maxilon Blue GRL Dye Removal By Illite Clay Mineral

ABSTRACT

Textile industry wastewater which contains high chemical materials is one of the important sources of the environmental pollutants. In this study, the removal of Maxilon Blue GRL cationic dye, which is used for dyeing of products in the textile industry, with the cheap and abundant illite clay mineral in our country has been investigated. The clay mineral was characterized by FTIR, XRF and SEM analyzes. The Central Composite Design (CCD) of the Response Surface Methodology (RSM) was used as optimization method. In the optimization method, the initial dye concentration (100-500 mg/L), solid to liquid ratio (0,2-0,6 g/L), pH (4-8) and temperature (15-55 °C) were chosen as independent variables, and the removal efficiency (%) and adsorbent capacity (q) were selected as dependent variables. Experiments were carried out in a batch system under the design conditions determined from CCD. The experimental results are evaluated by RSM and model equations in which removal efficiency and adsorbent capacity can be calculated were derived from RSM. The comparison of the results obtained from experimental and model equations for removal efficiency (%) and adsorbent capacity (q) was performed and R² values for the confidence level of 95% were 0.9845 and 0.9509, respectively. In addition, the

parameters affecting the process and the dual interactions of the parameters were revealed by ANOVA analysis. The conditions that maximize the removal efficiency (%) and adsorbent capacity (q) were determined for each individually and confirmation experiments carried out under these conditions. The optimum conditions for removal efficiency (%) were determined as initial concentration (100 mg/L), pH (4), solid to liquid ratio (0,6 g/L) and temperature (15 °C) and dye removal efficiency of 100% was obtained in these conditions. Otherhand, the optimum conditions for adsorbent capacity were determined as initial dye concentration (250 mg/L), pH (8), solid to liquid ratio (0.2 g/L) and temperature (55 °C) and the adsorbent capacity was obtained as 631.5 mg/g in these conditions.

Keywords: Maxilon Blue GRL, Illite, Response Surface Methodology

I. GİRİŞ

Sentetik boyalar, tekstil, kağıt, deri tabaklama, gıda işleme, plastik, kozmetik, kauçuk, baskı ve boya üretim endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2,3,4,5]. Dünyada 10.000'den fazla çeşit ticari boya vardır ve yılda 7×10^5 tonun üzerinde tüketilmektedir [2]. Özellikle tekstil endüstrisinde bu boyanın yaklaşık yarısı kullanılır ve 1 kg tekstil boyasını işlemek için 200 L suya ihtiyaç duyulduğundan bu endüstride aşırı miktarda su tüketilmektedir [6]. Dünyada tekstil endüstrisindeki toplam boya tüketimi 10.000 ton/yıl'ın üzerindedir ve yaklaşık yılda 100 ton boya atık sulara karışmaktadır [1].

Tekstil endüstrisi, organik ve inorganik kimyasal türlerin yüksek konsantrasyonuyla karakterize edilen önemli bir kirletici kaynağıdır [7]. Bu endüstride, asidik veya kostik çözülmüş katılar, toksik maddeler dahil olmak üzere çok sayıda bileşikler ve farklı boyalar içeren atık sular açığa çıkar. Kullanılan boyaların çoğu insanlar, balık türleri ve mikroorganizmalar için kanserojen, mutajenik, teratojenik ve ayrıca toksiktir [8,9].

Tekstil atık suları, güçlü renk, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve değişen pH seviyeleri ile karakterize edilir. Yüzey sularına karışan boyalar, güneş ışığının suya nüfuz etmesini engelleyerek sulu ortamlardaki fotosentetik aktiviteyi azaltır ayrıca boyalar ve pigmentler toprak mikroorganizmalarının ölümüne neden olur. Bu nedenle, boya içeren atık sular sulama için uygun değildir [10].

Boya ile kirlenmiş atık suların arıtılmasında adsorpsiyon, koagülasyon/flokülasyon, çökeltme, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, membran prosesleri ve ters ozmoz gibi çeşitli alternatif yöntemler kullanılmaktadır [11,12]. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar, biyolojik arıtım gibi geleneksel atık su arıtma işlemleriyle etkili bir şekilde uzaklaştırılmamaktadır [13]. Adsorpsiyon, ekonomik ve çevre dostu olması, karlılığı, yüksek etkinliği, kolay kullanımı, yüksek seçiciliği ve düşük maliyeti açısından diğer yöntemlere göre üstün bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir [11,12,13,14]. Buna ilave olarak adsorpsiyon sürecinde zararlı maddelerin oluşumu daha azdır ve adsorbanların rejenerasyonu kolaydır [12]. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi, atık sulardan renk giderimi için başarıyla kullanılan etkili bir teknik olarak ortaya çıkmaktadır [9,13,14,15,16]. Kirlilik kontrolü kapsamında proses sonunda hiçbir tehlikeli materyal ortaya çıkarmaması ve uygun maliyetli adsorbentlerin keşfedilmesi adsorpsiyonu Dünya çapında ekonomik bir boya giderim yöntemi haline getirmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından da en iyi kontrol yöntemlerinden biri olarak kabul edilmiş ve sınıflandırılmıştır [17].

Adsorpsiyon yönteminin etkinliği, kullanılan adsorbanların kapasitelerine ve maliyetine bağlıdır [9]. Adsorpsiyon işleminin maliyetini daha da düşürmek için, ekonomik, kolay elde edilebilir, güçlü afiniteye sahip ve yükleme kapasitesi yüksek adsorbanlar tercih edilir [12]. Düşük maliyetli malzemeler arasında kil mineralleri, dünyanın çoğu kıtasında bol bir şekilde bulunması, yüksek adsorpsiyon ve iyon değişim özelliğine sahip olmasından dolayı potansiyel arıtma alternatifi olarak önerilmiştir [9]. İllit kil minerali uygun katyon değişim kapasitesi ve yüzey alanına sahip olması nedeni ile birçok bileşen için iyi bir adsorbenttir [18]. Adsorbent olarak illit kil mineralinin kullanıldığı boya giderim çalışmaları mevcuttur [2,12,19,20,21,22].

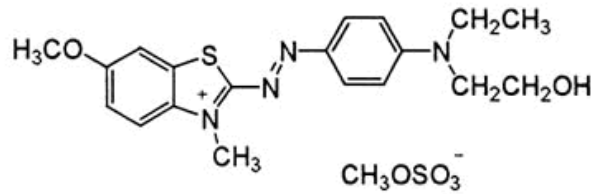
Atıksuların yüksek kalitede arıtımının sağlanmasında adsorpsiyon prosesinin tasarımı çok önemlidir [17]. Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), deneyler tasarlamak, modeller oluşturmak, faktörlerin etkilerini değerlendirmek ve optimum koşulları araştırmak için kullanılan istatistiksel bir tekniktir [23]. YYY, birden fazla parametreyi ve bunların etkileşimlerini değerlendirmek için gereken deneysel denemelerin sayısını azaltır [24]. Bu da süreçlerde önemli ölçüde daha az laboratuvar çalışması ve malzeme tüketimi ile sonuçlanır. Ayrıca YYY, incelenen faktörlerin uygunluğunun ve istatistiksel öneminin ortaya konulması ve faktörler arasındaki etkileşim-etkilerin değerlendirilmesine izin veren matematiksel modellerin geliştirilmesini sağlar. Son yirmi yılda, çok değişkenli deneysel tasarım tabanlı yöntemler arasında YYY, özellikle çevresel ve kimyasal deneylerin tasarım, modelleme ve optimizasyonunda büyük ilgi görmektedir [25]. Literatürde boya gideriminde YYY'nin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [13,26,27,28,29].

Çalışmada tekstil sektörü boyar maddelerinden olan Maxilon Blue GRL katyonik boyasının sulu çözeltilerden gideriminde doğal kil minerallerinden illit kil minerali kullanılarak adsorpsiyon prosesinin YYY ile optimizasyonu amaçlanmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MATERYAL

Çalışmada bazik bir boya olan Maxilon Blue GRL (MB GRL) diğer adıyla Basic Blue 41 kullanılmıştır. Boyar maddenin maximum dalga boyu 608 nm, molekül ağırlığı 482,6 g/mol, kimyasal formülü $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ dir ve kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Boyar maddenin 1000 mg/L stok çözeltisi hazırlanarak deneylerde seyreltme yoluyla bu çözeltilerden kullanılmıştır.



Şekil 1. Maxilon Blue GRL'nin yapısı.

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan illit kil minerali Ordu'nun Ünye ilçesinden temin edilmiştir. Kil minerali 105 °C etüvde 2 saat kurutulmuş, öğütülmüş ve 200 µm'lik elekten geçirilerek deneysel çalışmalarda elek altı kullanılmıştır. Kil mineralinin karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), X-ışını floresansı (XRF) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

B. DENEY TASARIMI

İllit kil minerali ile MB GRL boyasının gideriminde adsorpsiyon deneylerini tasarlamak için YYY'nin Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. Deney tasarımında konsantrasyon, katı/sıvı oranı (K/S), pH ve sıcaklık bağımsız değişken, dagedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve yüzde giderim verimi (%) bağımlı değişken olarak seçilmiştir. Çalışmada seçilen parametreler ve ön denemeler yardımıyla belirlenen parametre seviyeleri Tablo 1'de verilmiştir. Deney tasarımında dört faktör beş seviye ve yedi tekrar deneyi olmak üzere 31 adet deney bulunmaktadır.

Tablo 1. Deney tasarımında kullanılan parametreler ve seviyeleri.

| Parametreler | - α | -1 | 0 | 1 | + α |
|--------------|------------|----|---|---|------------|
|--------------|------------|----|---|---|------------|

| | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| A - Konsantrasyon(mg/L) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| B - K/S (g/L) | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| C – pH | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| D- Sıcaklık (°C) | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 |

C. DENEYLERİN YAPILIŞI

Adsorpsiyon deneyleri, MKT deney tasarımında belirlenen şartlarda kesikli sistemde yapılmış, deneylerde pH ayarlamaları için NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Ön denemelerde denge süresi 180 dk olarak belirlenmiştir. Deneyler polietilen kaplarda 50 mL’lik boyar madde çözeltilerinde, 200 rpm karıştırma hızında çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Denge süresi sonunda çıkarılan numuneler 5 dk 6000 rpm’de santrifüjlenmiş, çözeltide kalan konsantrasyonlar spektrofotometrede okunarak adsorpsiyon kapasiteleri Denklem 1 ve yüzde giderim verimleri Denklem 2 de gösterilen formüllerle hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

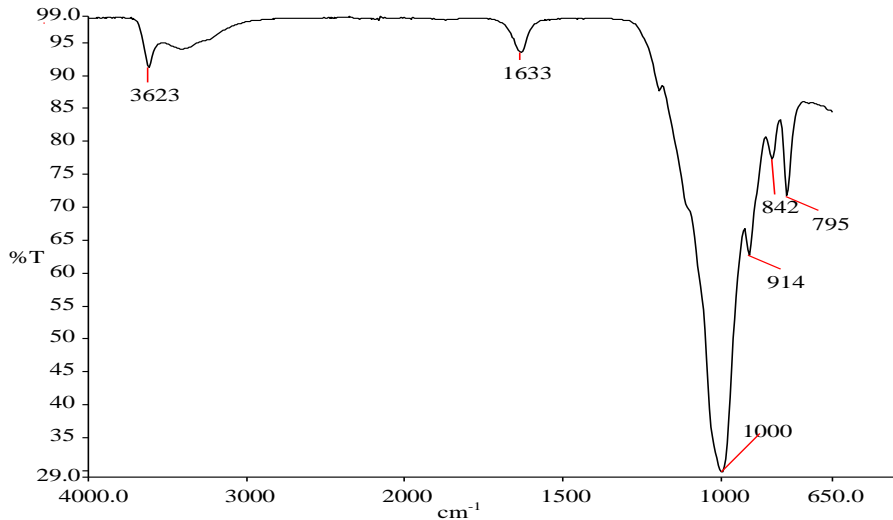
$$\% \text{ Giderim Verimi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Denklemlerde C_0 başlangıç, C_e denge anındaki boyar madde konsantrasyonunu (mg/L), m adsorbent miktarını (g), V çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. KİL MİNERALİNİN KARAKTERİZASYONU

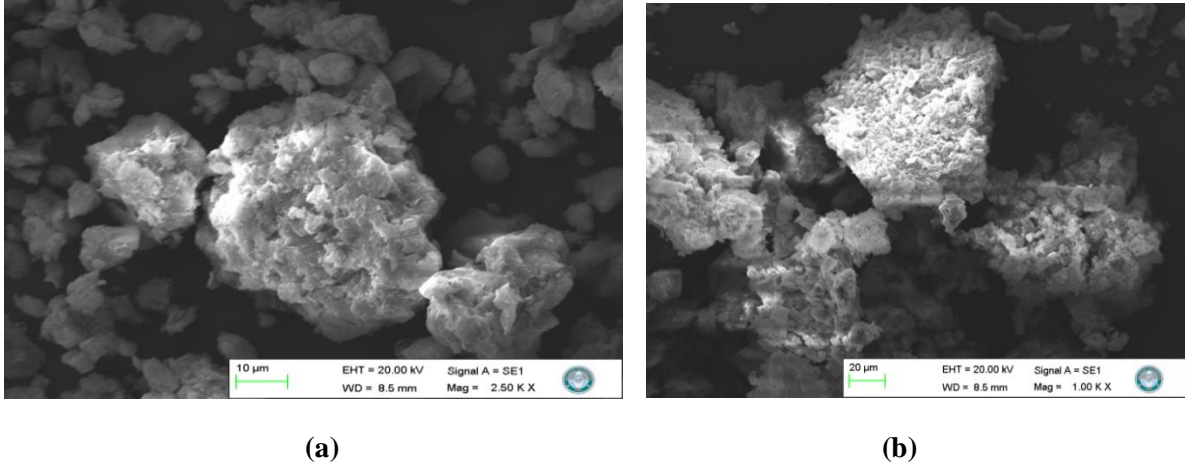
MB GRL boyar maddesinin gideriminde kullanılan kil mineralinin FTIR analiz sonuçları Şekil 2’de, ve XRF yöntemi ile yapılan kimyasal analizi Tablo 2’de verilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmasında kullanılan kil mineralinin 2:1 tipi illit kil minerali olduğu görülmüştür. İllit kil mineralinin MB GRL boyar madde adsorpsiyonundan önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri Şekil 3’te gösterilmiştir.



Şekil 2. İllit kil mineralinin FTIR sonuçları.

Tablo 2. İllitin kimyasal bileşimi (XRF).

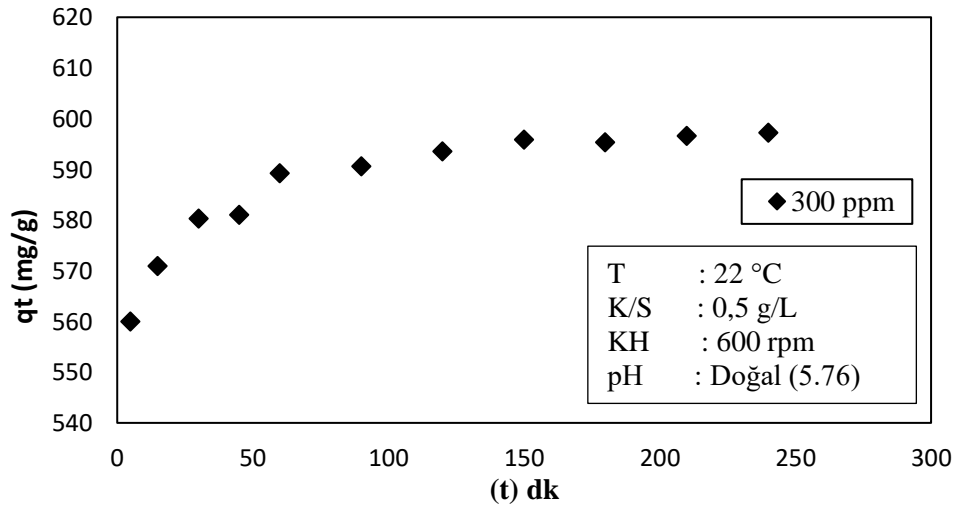
| İçerik | Kildeki oranı % | İçerik | Kildeki oranı % | İçerik | Kildeki oranı % | İçerik | Kildeki oranı % |
|------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| SiO ₂ | 76,17 | Al ₂ O ₃ | 14,23 | MgO | 3,2 | Na ₂ O | 1,52 |
| CaO | 1,04 | Fe ₂ O ₃ | 0,98 | K ₂ O | 0,7 | TiO ₂ | 0,12 |
| SO ₃ | 0,05 | MnO | 0,02 | SrO | 0,02 | Cl | 0,01 |



Şekil 3. (a) İllite ait SEM görüntüsü (b) İllitin MB GRL adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.

B. OPTİMİZASYON

Adsorpsiyon denge süresi, 300 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu, 22 °C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı, doğal çözelti pH sı (5,76) ve 0,5 g/L illit ilavesi şartlarında yapılan deney sonucunda 180 dk olarak belirlenmiştir (Şekil 4).



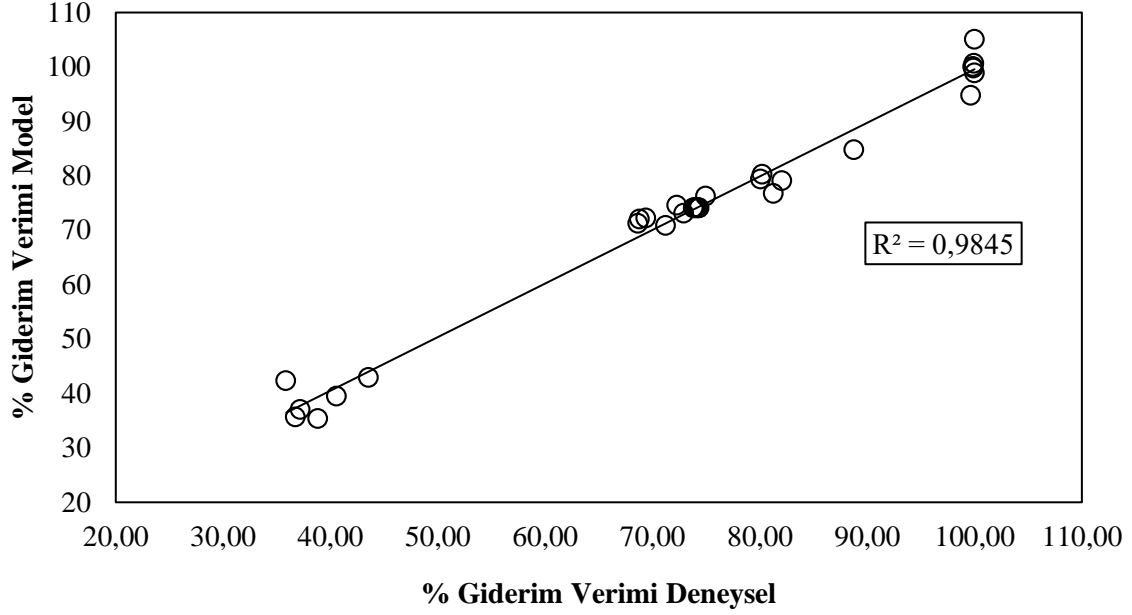
Şekil 4. Denge süresi belirleme çalışması.

MB GRL boyasının illit kil minerali kullanılarak giderimi MKT ile belirlenen deneysel şartlarda gerçekleştirilmiş, modelden elde edilen veriler ve deneysel sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

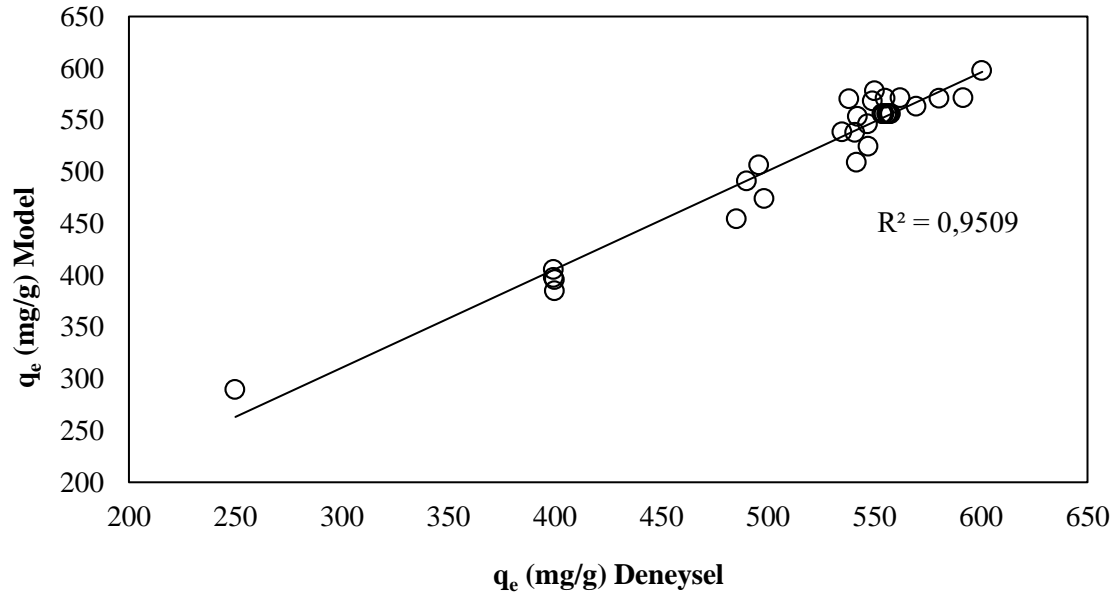
Tablo 3. YYY deney tasarımı ve sonuçları.

| Deney No | Konsantrasyon (mg/L) | K/S (g/L) | pH | Sıcaklık (°C) | %Giderim Verimi | | q _e (mg/g) | |
|----------|----------------------|-----------|----|---------------|-----------------|--------|-----------------------|--------|
| | | | | | DeneySEL | Model | DeneySEL | Model |
| 1 | 200 | 0,3 | 5 | 25 | 81,25 | 76,74 | 541,67 | 509,13 |
| 2 | 400 | 0,3 | 5 | 25 | 36,75 | 35,67 | 490,00 | 490,97 |
| 3 | 200 | 0,5 | 5 | 25 | 99,86 | 100,10 | 399,42 | 405,37 |
| 4 | 400 | 0,5 | 5 | 25 | 69,41 | 72,19 | 555,25 | 570,71 |
| 5 | 200 | 0,3 | 7 | 25 | 82,06 | 79,08 | 547,08 | 524,67 |
| 6 | 400 | 0,3 | 7 | 25 | 37,19 | 37,02 | 495,83 | 506,21 |
| 7 | 200 | 0,5 | 7 | 25 | 99,89 | 99,76 | 399,54 | 397,91 |
| 8 | 400 | 0,5 | 7 | 25 | 71,22 | 70,85 | 569,75 | 562,95 |
| 9 | 200 | 0,3 | 5 | 45 | 80,25 | 80,27 | 535,00 | 538,21 |
| 10 | 400 | 0,3 | 5 | 45 | 40,56 | 39,46 | 540,83 | 537,82 |
| 11 | 200 | 0,5 | 5 | 45 | 100,00 | 98,94 | 400,00 | 384,98 |
| 12 | 400 | 0,5 | 5 | 45 | 68,66 | 71,29 | 549,25 | 568,08 |
| 13 | 200 | 0,3 | 7 | 45 | 88,75 | 84,74 | 591,67 | 571,57 |
| 14 | 400 | 0,3 | 7 | 45 | 43,53 | 42,93 | 580,42 | 570,88 |
| 15 | 200 | 0,5 | 7 | 45 | 99,98 | 100,71 | 399,90 | 395,34 |
| 16 | 400 | 0,5 | 7 | 45 | 68,78 | 72,06 | 550,25 | 578,15 |
| 17 | 100 | 0,4 | 6 | 35 | 100,00 | 105,06 | 250,00 | 289,44 |
| 18 | 500 | 0,4 | 6 | 35 | 38,82 | 35,34 | 485,31 | 454,10 |
| 19 | 300 | 0,2 | 6 | 35 | 35,88 | 42,30 | 538,13 | 570,54 |
| 20 | 300 | 0,6 | 6 | 35 | 99,65 | 94,80 | 498,23 | 474,05 |
| 21 | 300 | 0,4 | 4 | 35 | 72,92 | 73,16 | 546,88 | 545,84 |
| 22 | 300 | 0,4 | 8 | 35 | 74,96 | 76,29 | 562,19 | 571,45 |
| 23 | 300 | 0,4 | 6 | 15 | 72,29 | 74,60 | 542,19 | 553,39 |
| 24 | 300 | 0,4 | 6 | 55 | 80,08 | 79,35 | 600,63 | 597,66 |
| 25 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 74,29 | 74,10 | 557,19 | 555,76 |
| 26 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 73,92 | 74,10 | 554,38 | 555,76 |
| 27 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 73,96 | 74,10 | 554,69 | 555,76 |
| 28 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 73,83 | 74,10 | 553,75 | 555,76 |
| 29 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 74,13 | 74,10 | 555,94 | 555,76 |
| 30 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 74,21 | 74,10 | 556,56 | 555,76 |
| 31 | 300 | 0,4 | 6 | 35 | 74,38 | 74,10 | 557,81 | 555,76 |

Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi için elde edilen deneysel sonuçlar %95 güvenilirlik seviyesinde model sonuçları ile karşılaştırılmış ve R² değerleri sırası ile 0,9845 ve 0,9509 olarak elde edilmiştir. Yüzde giderim verimi ve q_e için deneysel ve model verilerinin karşılaştırılması grafik edilerek Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. R² değerinin 1'e yakın olması yüzde giderim verimi ve q_e için deneysel veriler ile model verilerinin uyumlu olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 5. % Giderim Verimi deneysel – model karşılaştırması



Şekil 6. q_e deneysel- model karşılaştırılması

Deneysel verilerin modele işlenmesi sonucunda yüzde giderim verimi ve q_e 'nin hesaplanabileceği denklemler elde edilmiş Denklem 3 ve 4 'te verilmiştir. MKT 'den elde edilen denklemler kullanılarak deney yapılmadan yüzde giderim verimi ve q_e hesaplanabilmektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{\% Giderim Verimi} = & 62,7 - 0,2347 \text{ Konsantrasyon (mg/L)} + 225,1 \text{ K/S (g/L)} + 0,49 \text{ pH} \\
 & - 0,252 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)} - 0,000097 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L)} \\
 & - 138,8 \text{ K/S (g/L)*K/S (g/L)} + 0,156 \text{ pH*pH} \\
 & + 0,00719 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} \\
 & + 0,3289 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L)} - 0,00248 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*pH} \\
 & + 0,000065 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} - 6,73 \text{ K/S (g/L)*pH} \\
 & - 1,175 \text{ K/S (g/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} + 0,0530 \text{ pH*Sıcaklık (}^\circ\text{C)}
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
q_e \text{ (mg/g)} = & 369 + 1,185 \text{ Konsantrasyon (mg/L)} - 170 \text{ K/S (g/L)} + 5,4 \text{ pH} - 1,41 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)} \\
& - 0,004600 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L)} - 837 \text{ K/S (g/L)*K/S (g/L)} \\
& + 0,72 \text{ pH*pH} + 0,0494 \text{ Sıcaklık (}^\circ\text{C)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} \\
& + 4,587 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L)} - 0,0007 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*pH} \\
& + 0,00444 \text{ Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} - 57,5 \text{ K/S (g/L)*pH} \\
& - 12,37 \text{ K/S (g/L)*Sıcaklık (}^\circ\text{C)} + 0,446 \text{ pH*Sıcaklık (}^\circ\text{C)}
\end{aligned} \tag{4}$$

Varyans analizi model ile deneysel çalışmanın uyumunun doğruluğu hakkında bilgi sağlamakla kalmaz aynı zamanda parametrelerin önemini de gösterir. F değerine göre elde edilen en önemli değerlerden biri hesaplanan olasılık veya P değeridir. P değeri, belirli bir olayın meydana gelme olasılığını temsil eden bir istatistiksel hipotez testindeki marjinal önem seviyesi olarak tanımlanabilir. P değerinin 0,05 ten küçük olması anlamlılık olarak kabul edilmektedir [25].

İllit üzerine MB GRL'nin adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerin etkisinin anlaşılması için yüzde giderim verimi ve q_e verilerine göre ANOVA analizi yapılmıştır. ANOVA analizinde 0,05'ten küçük olan P değerlerine sahip parametreler adsorpsiyon üzerinde etkilidir. ANOVA analizi % giderim verimi için Tablo 4 ve q_e için Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 4. % Giderim Verimi ANOVA analizi

| | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Ortalama kare | F değeri | P değeri | P<0,05 |
|---|---------------------|-----------------|---------------|----------|----------|---------|
| Model | 14 | 11784 | 841,7 | 72,44 | 0,000 | Anlamlı |
| Linear | 4 | 11472 | 2868,0 | 246,84 | 0,000 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L) | 1 | 7290 | 7290,1 | 627,44 | 0,000 | Anlamlı |
| K/S (g/L) | 1 | 4134 | 4133,7 | 355,77 | 0,000 | Anlamlı |
| pH | 1 | 15 | 14,6 | 1,26 | 0,278 | - |
| Sıcaklık (°C) | 1 | 34 | 33,8 | 2,91 | 0,108 | - |
| Square | 4 | 104 | 25,9 | 2,23 | 0,111 | - |
| Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L) | 1 | 27 | 27,2 | 2,34 | 0,146 | - |
| K/S (g/L)*K/S (g/L) | 1 | 55 | 55,1 | 4,74 | 0,045 | Anlamlı |
| pH*pH | 1 | 1 | 0,7 | 0,06 | 0,809 | - |
| Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C) | 1 | 15 | 14,8 | 1,27 | 0,276 | - |
| 2-Way Interaction | 6 | 208 | 34,7 | 2,98 | 0,038 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L) | 1 | 173 | 173,1 | 14,90 | 0,001 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L)*pH | 1 | 1 | 1,0 | 0,08 | 0,774 | - |
| Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (°C) | 1 | 0 | 0,1 | 0,01 | 0,940 | - |
| K/S (g/L)*pH | 1 | 7 | 7,3 | 0,62 | 0,441 | - |
| K/S (g/L)*Sıcaklık (°C) | 1 | 22 | 22,1 | 1,90 | 0,187 | - |
| pH*Sıcaklık (°C) | 1 | 5 | 4,5 | 0,39 | 0,543 | - |

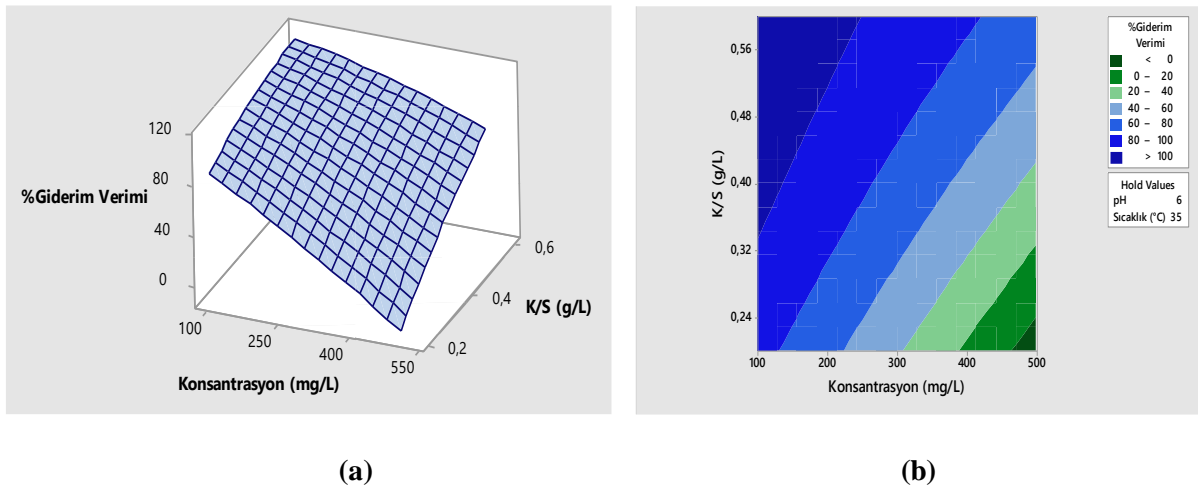
Boyar maddelerin giderimi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunda ve varyans analiz sonuçlarına göre, boyaların adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörler, reaksiyon süresi, katı sıvı oranı, başlangıç konsantrasyonu ve pH'dır [25]. İllit yüzeyine MB GRL adsorpsiyonunda yüzde giderim verimi için yapılan ANOVA analizine göre P değerleri incelendiğinde, başlangıç boya konsantrasyonu ve K/S oranının çok etkili parametreler olduğu, pH ve sıcaklığın etkili olmadığı görülmektedir. Parametrelerin ikili etkileşimlerinde ise K/S (g/L)*K/S (g/L) ve Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L) etkileşimi proses için anlamlıdır.

Tablo 5. q_e ANOVA analizi.

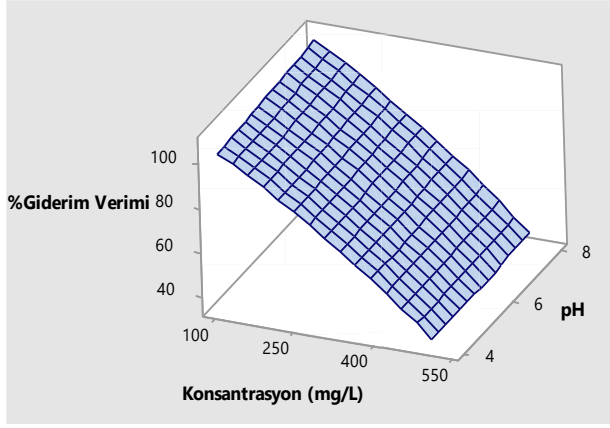
| | Serbestlik derecesi | Kareler toplamı | Ortalama kare | F değeri | P değeri | P < 0,05 |
|---|---------------------|-----------------|---------------|----------|----------|----------|
| Model | 14 | 160456 | 11461,2 | 22,13 | 0,000 | Anlamlı |
| Linear | 4 | 58556 | 14639,1 | 28,26 | 0,000 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L) | 1 | 40666 | 40666,4 | 78,51 | 0,000 | Anlamlı |
| K/S (g/L) | 1 | 13966 | 13966,1 | 26,96 | 0,000 | Anlamlı |
| pH | 1 | 984 | 983,6 | 1,90 | 0,187 | - |
| Sıcaklık (°C) | 1 | 2940 | 2940,3 | 5,68 | 0,030 | Anlamlı |
| Square | 4 | 64620 | 16155,1 | 31,19 | 0,000 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L) | 1 | 60501 | 60500,7 | 116,81 | 0,000 | Anlamlı |
| K/S (g/L)*K/S (g/L) | 1 | 2002 | 2001,6 | 3,86 | 0,067 | - |
| pH*pH | 1 | 15 | 14,9 | 0,03 | 0,867 | - |
| Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C) | 1 | 698 | 698,1 | 1,35 | 0,263 | - |
| 2-Way Interaction | 6 | 37280 | 6213,3 | 12,00 | 0,000 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L) | 1 | 33670 | 33670,1 | 65,01 | 0,000 | Anlamlı |
| Konsantrasyon (mg/L)*pH | 1 | 0 | 0,1 | 0,00 | 0,990 | - |
| Konsantrasyon (mg/L)*Sıcaklık (°C) | 1 | 316 | 315,6 | 0,61 | 0,446 | - |
| K/S (g/L)*pH | 1 | 529 | 528,7 | 1,02 | 0,327 | - |
| K/S (g/L)*Sıcaklık (°C) | 1 | 2448 | 2447,5 | 4,73 | 0,045 | Anlamlı |
| pH*Sıcaklık (°C) | 1 | 318 | 317,6 | 0,61 | 0,445 | - |

q_e için yapılan ANOVA analizine göre P değerinin incelenmesinden, illit yüzeyine MB GRL adsorpsiyonu için proses üzerinde başlangıç boya konsantrasyonu ve K/S oranının çok etkili olduğu ayrıca sıcaklığın proses üzerinde etkili olduğu fakat etkisinin konsantrasyon ve K/S oranından daha az olduğu görülmekte, pH'nın ise etkili olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca parametrelerin ikili etkileşiminde Konsantrasyon (mg/L)*Konsantrasyon (mg/L), Konsantrasyon (mg/L)*K/S (g/L) ve K/S (g/L)*Sıcaklık (°C) anlamlıdır.

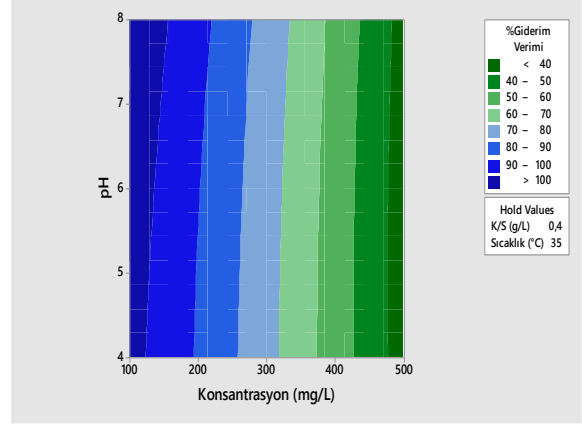
MB GRL boyasının gideriminde yapılan optimizasyon çalışmalarında, parametrelerin birbiri ile olan etkileşimini gösteren surface ve contour grafikleri yüzde giderim verimi için Şekil 7 - 12, q_e için ise Şekil 13 - 18 arasında verilmiştir. Grafiklerden ikili parametre etkileşimlerinde hangi aralıkta ne kadar verim veya kapasite elde edileceği görülebilir. Modelden elde edilen grafikler kullanılarak farklı parametre değerleri için proseste istenilen giderim şartları deney yapılmadan tahmin edilebilir. Bu durum arıtma proseslerinde süreçleri yönetmek açısından kolaylık sağlar.



Şekil 7. % Giderim verimi K/S (g/L)-Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

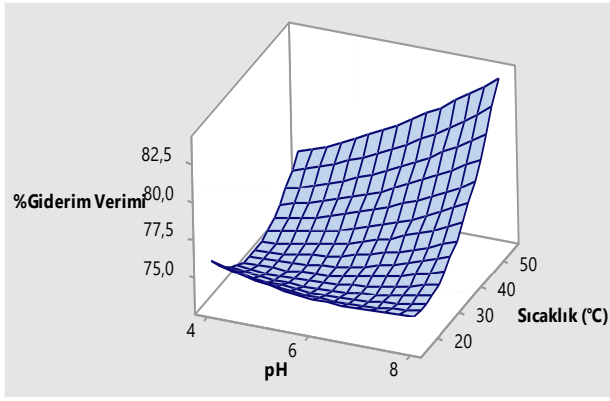


(a)

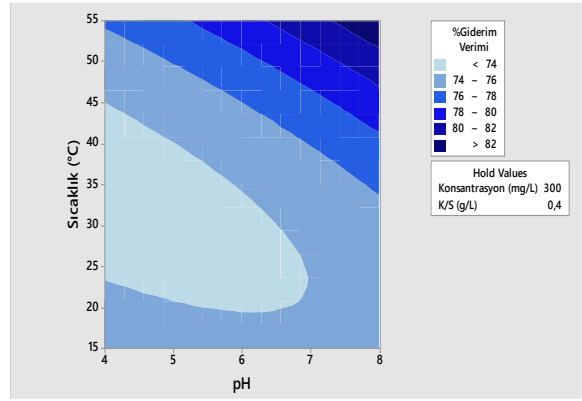


(b)

Şekil 8. % Giderim verimi pH - Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

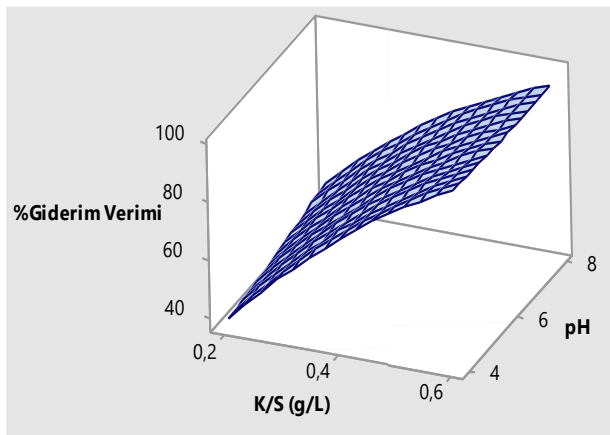


(a)

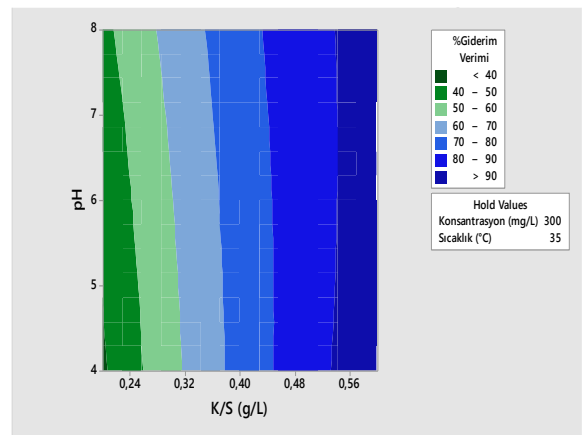


(b)

Şekil 9. % Giderim verimi sıcaklık - pH ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

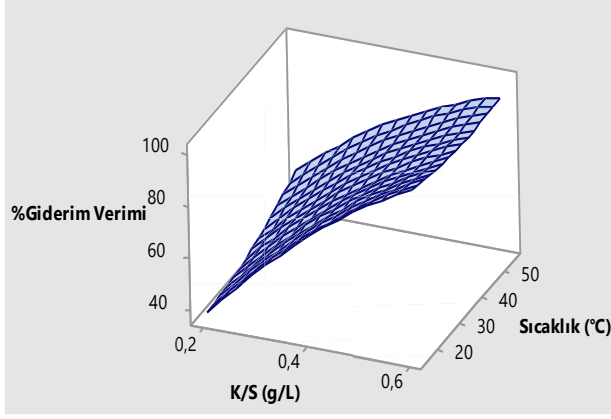


(a)

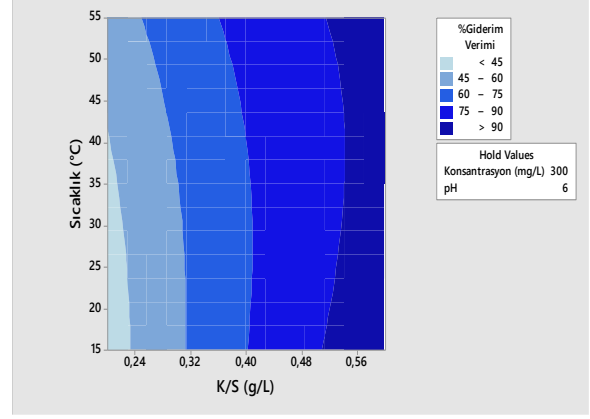


(b)

Şekil 10. % Giderim verimi pH - K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

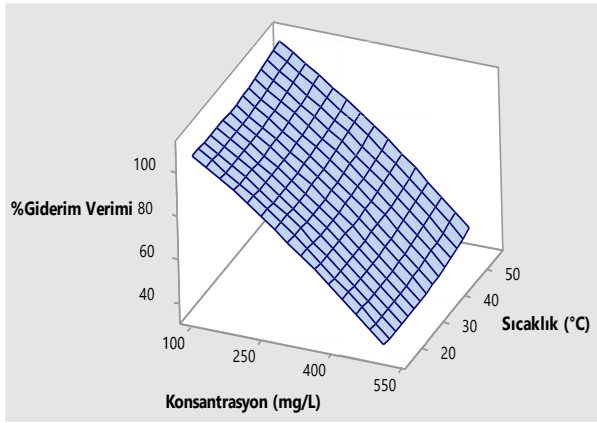


(a)

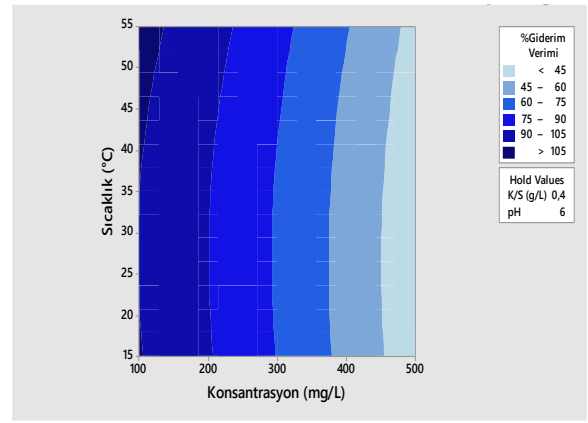


(b)

Şekil 11. % Giderim verimi Sıcaklık (°C) - K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

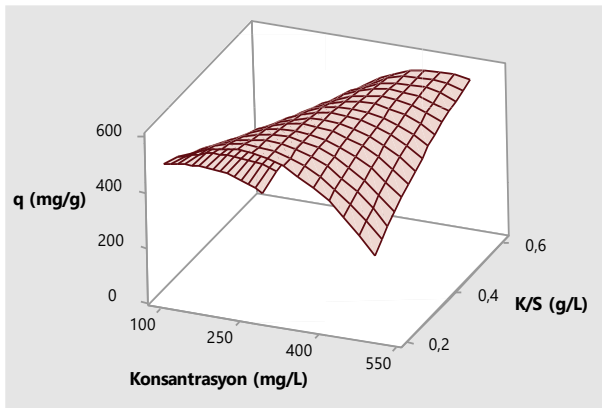


(a)

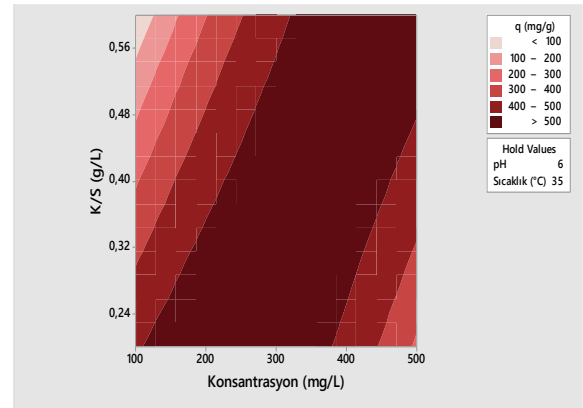


(b)

Şekil 12. % Giderim verimi Sıcaklık (°C) – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

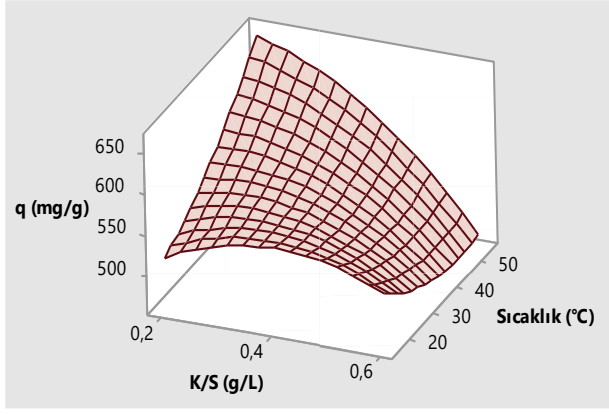


(a)

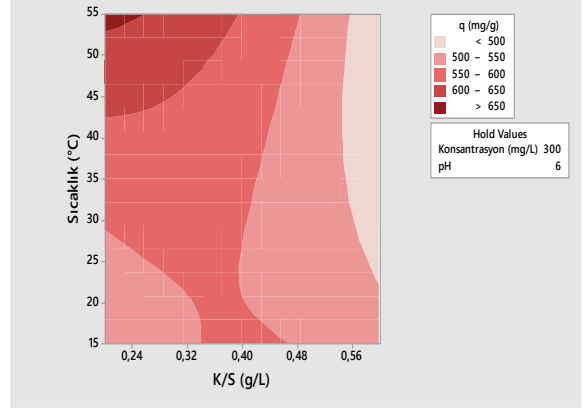


(b)

Şekil 13. Adsorpsiyon kapasitesinde K/S (g/L) – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

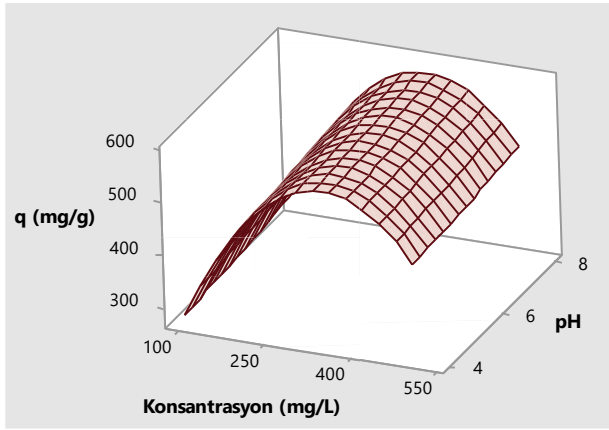


(a)

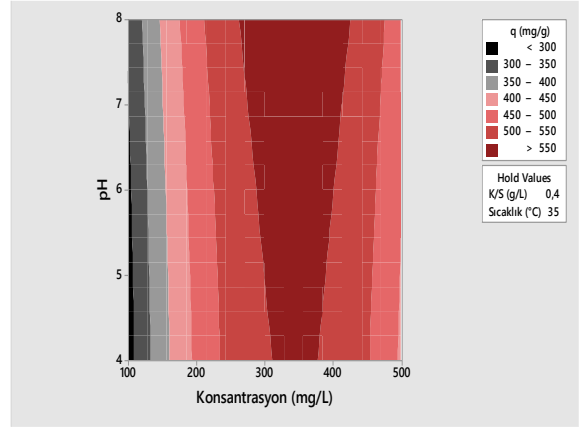


(b)

Şekil 14. Adsorpsiyon kapasitesinde Sıcaklık (°C) – K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

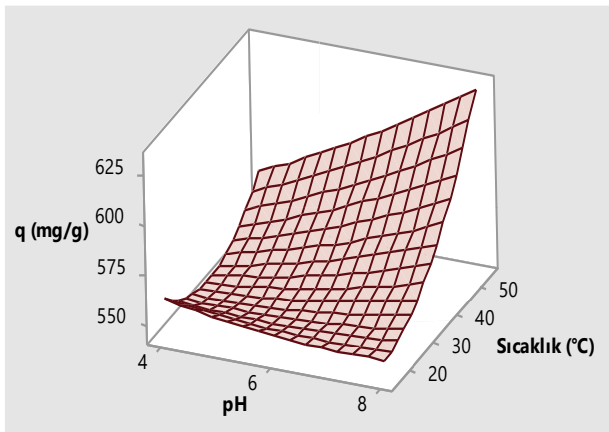


(a)

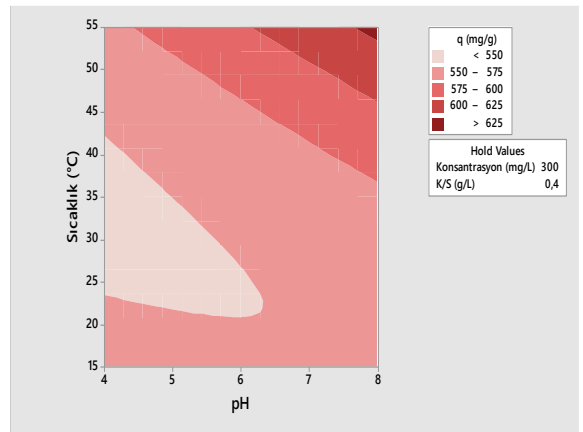


(b)

Şekil 15. Adsorpsiyon kapasitesinde pH – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

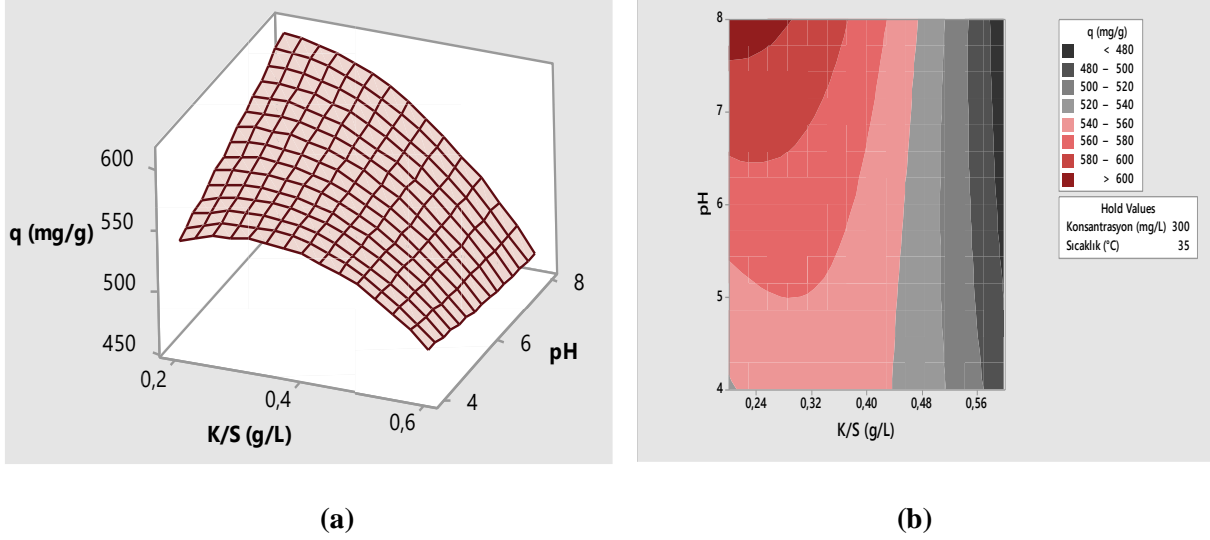


(a)

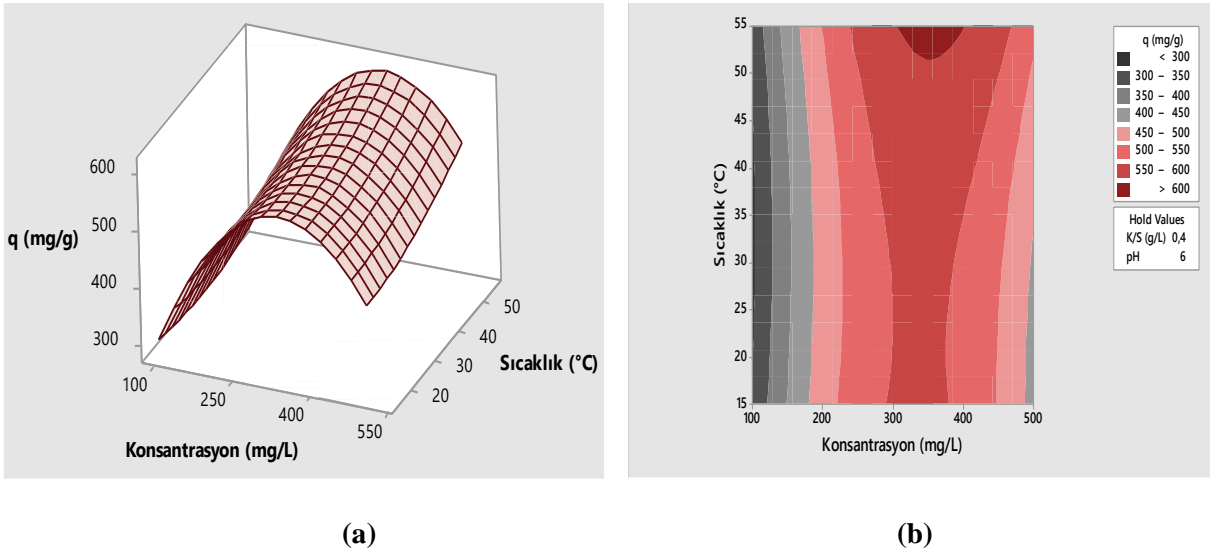


(b)

Şekil 16. Adsorpsiyon kapasitesinde Sıcaklık (°C) – pH ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.



Şekil 17. Adsorpsiyon kapasitesinde pH – K/S (g/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.



Şekil 18. Adsorpsiyon kapasitesinde Sıcaklık (°C) – Konsantrasyon (mg/L) ilişkisi surface (a) ve contour (b) grafikleri.

Optimizasyon bir proste istenen çıktıları elde etmek için faktörlerin en uygun seviyelerinin belirlendiği bir tekniktir. Genellikle boya giderim proseslerinde optimum şartları belirlemedeki amaç yüzde giderim verimini maksimize eden şartları elde etmektir [25].

MB GRL'nin illit ile gideriminde yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesine göre prosesi maksimum yapan şartları belirlemek amacıyla her iki bağımlı değişken ayrı ayrı optimize edilmiş ve optimizasyon ile belirlenen şartlarda doğrulama deneyleri yapılmıştır. Prosesi optimum yapan model şartları, model sonuçları ve bu şartlarda yapılan doğrulama deney sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Doğrulama deney sonuçları modelden tahmin edilen değer aralığında bulunarak sonuçların güvenilir olduğu test edilmiştir.

Tablo 6. *YYY'den elde edilen optimum şartlar ve sonuçlar.*

| | Konsantrasyon (mg/L) | pH | K/S (g/L) | Sıcaklık (°C) | Model | DeneySEL |
|-----------------------------|-------------------------|----|--------------|------------------|--------------|----------|
| % Giderim verimi | 100 | 4 | 0,6 | 15 | 99,7- 142,2 | 100 |
| q_e (mg/g) | 250 | 8 | 0,2 | 55 | 620,1- 835,8 | 631,5 |

Tablo 6'da verilen optimum şartlardan görüleceği üzere maksimum yüzde giderim verimi düşük başlangıç boya konsantrasyonu ve yüksek katı sıvı oranında elde edilmiştir. Boyanın başlangıç konsantrasyonu yüzde giderim verimi üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Genellikle yüzde boya giderim verimi adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon sitelerinin doygunluğundan dolayı başlangıç boya konsantrasyonundaki artış ile azalır. Diğer taraftan başlangıç boya konsantrasyonundaki artış adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olacaktır. Çünkü başlangıç boya konsantrasyonunun yüksek olması kütle transfer yürütücü kuvvetini artıracaktır. Adsorbent dozajı çalışmaları ise adsorbentin boya giderim çalışmasındaki etkinliğini ve ekonomik olarak kullanılması gereken minimum dozajı belirlemek için yapılır. Adsorbent dozunun artması ile adsorbent yüzeyi artacağından genellikle boyanın yüzde giderim verimi artar [11].

Optimizasyon sonuçları incelendiğinde MB GRL boyasının adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 55 °C de elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artışından prosesin endotermik olduğu söylenebilir. Bunun nedeni boya moleküllerinin hareketliliğinin artması ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon için aktif alanların sayısındaki artış olabilir [11].

Sepiyolit üzerine MB GRL boyasının adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada benzer şekilde adsorbent kapasitesi artan sıcaklıkla artmaktadır [30]. Doğal zeolitik tüf kullanılarak MB GRL giderimi yapılan bir çalışmada 50 °C de 192,31 mg/g [31], asit aktivasyonu uygulanan bölgesel bir kil minerali ile yapılan çalışmada ise 73 mg/g kapasiteye [9] ulaşılmıştır. Bu çalışmada ise illit kullanılarak MB GRL boyasının gideriminde optimum şartlarda 631,5 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir.

IV. SONUC

Tekstil endüstrisinde kullanılan MB GRL katyonik boyasının illit kil minerali ile giderimi için Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarım optimizasyon yönteminin kullanıldığı bu çalışmada, yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi optimize edilmiştir. FTIR, XRF ve SEM analizleri ile kil minerali karakterize edilmiş ve 2:1 tipi illit minerali olduğu belirlenmiştir. Bağımsız parametreler olarak başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, katı sıvı oranı ve sıcaklık seçilmiştir. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesi verileri ile yapılan ANOVA analizi sonuçlarından, en etkili parametrelerin başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve katı sıvı oranı olduğu, adsorbent kapasitesi üzerinde ayrıca sıcaklığın da etkili olduğu görülmüştür. Yüzde giderim verimi ve adsorbent kapasitesini maksimum yapan şartlar belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan doğrulama deneylerinden % 100 giderim verimi ve 631,5 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir. Bu sonuçlar ülkemizde bol miktarda bulunan kil minerallerinden olan illitin MB GRL boyasının gideriminde uygun bir materyal olabileceğini göstermektedir.

V. KAYNAKLAR

[1] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze , H.M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 109, pp. 172-184, 2014.

- [2] E. Özmetin, M. M. Kocakerim, "Removal of Methylene Blue dye from aqueous solutions by illite clay," *Desalination and Water Treatment*, vol. 124, pp. 279-286, 2018.
- [3] H. M. Awwad, A. F. Alkaim, M. N. Al-Baiati, "Adsorption of Maxilon Blue (GRL) from Aqueous Solutions by using a novel nano-composite polymer," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 571, no. 1, pp. 012095, 2019.
- [4] A. M. K. Aljebori, A. N. Alshirifi, "Effect of Different Parameters on the Adsorption of Textile Dye Maxilon Blue GRL from Aqueous Solution by Using White Marble," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 24, no. 12, pp. 5813-5816, 2012.
- [5] M. B. Alqaragully, "Removal of Textile Dyes (Maxilon Blue, and Methyl Orange) by Date Stones Activated Carbon," *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, vol. 1, no. 1, pp. 48-59, 2014.
- [6] H. Emgili, E. Yabalak, Ö. Görmez, A. M. Gizir, "Degradation of Maxilon Blue GRL Dye Using Subcritical Water and Ultrasonic Assisted Oxidation Methods," *Gazi University Journal of Science*, vol. 30, no. 4, pp. 140-150, 2017.
- [7] Y. Çalıskan, S. Harbeck, N. Bektas, "Adsorptive Removal of Basic Yellow Dye Using Bigadiç Zeolites: FTIR Analysis, Kinetics, and Isotherms Modeling," *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 185-195, 2019.
- [8] A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim, "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon," *King Saud University Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. 3381-3393, 2017.
- [9] F. Kooli, Y. Liu, R. Al-Faze, A. Al-Suhaimi, "Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution," *Applied Clay Science*, vol. 116-117, pp. 23-30, 2015.
- [10] M. Korkmaz, C. Özmetin, B. A. Fil, E. Özmetin, Y. Yaşar, "Methyl violet dye adsorption onto clinoptilolite (Natural Zeolite): Isotherm and kinetic study," *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 22, no. A5, pp. 1526-1536, 2013.
- [11] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, pp. 1-13, 2011.
- [12] D. Ozdesa, C. Duran, H. B. Senturk, H. Avan, B. Bicer "Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral," *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, pp. 1-3, 2014.
- [13] C. E. Onu, J. T. Nwabanne, P. E. Ohale, C. O. Asadu, "Comparative analysis of RSM, ANN and ANFIS and the mechanistic modeling in eriochrome black-T dye adsorption using modified clay," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 36, pp. 24-42, 2021.
- [14] K. Ellass, A. Laachach, A. Alaoui, M. Azzi, "Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco," *Applied Clay Science*, vol. 54, pp. 90-96, 2011.
- [15] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, "Textile dye removal by natural clay – case study of Fouchana Tunisian clay," *Environmental Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 373-380, 2010.

- [16] N. Abidi, J. Duplay, A. Jada, R. Baltenweck, E. Errais, K. Semhi, M. Trabelsi-Ayadi, "Toward the understanding of the treatment of textile industries' effluents by clay: adsorption of anionic dye on kaolinite," *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 10, no.16, pp. 1-14, 2017.
- [17] I. Sentürk, M. Alzein, "Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent - Performance in batch and column system," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 16, 100254, 2020.
- [18] P. Chang, Z. Li, J. Jean, W. Jiang, C. Wang, K. Lin, "Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite," *Applied Clay Science*, vol. 67-68, pp.158-163, 2012.
- [19] B. A. Fil, M. Korkmaz, C. Özmetin, "Application of Nonlinear Regression Analysis for Methyl Violet (MV) Dye Adsorption from Solutions onto Illite Clay," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 37, no. 7, pp. 991-1001, 2016.
- [20] O. S. Omer, B. H. M. Hussein, A. M. Ouf, M. A. Hussein, A. Mgaidi, "An organified mixture of illite-kaolinite for the removal of Congo red from wastewater," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 12, no. 6, pp. 858-866, 2018.
- [21] O. Amrhar, H. Nassali, M. S. Elyoubi, "Adsorption of a cationic dye, Methylene Blue, onto Moroccan Illitic Clay," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 6, no. 11, pp. 3054-3065, 2015.
- [22] K. S. Shabani, B. A. Orang, "Experimental Studies, Response Surface Methodology and Molecular Modeling for Optimization and Mechanism Analysis of Methylene Blue Dye Removal by Different Clays," *Journal of Mining and Environment*, vol. 11, no. 4, pp. 1079-1093, 2020.
- [23] K. M. Desai, S. A. Survase, P. S. Saudagar, S. S. Lele, R. S. Singhal, "Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: Case study of fermentative production of scleroglucan," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 41, pp. 266-273, 2008.
- [24] W. C. Lee, S. Yusof, N. S. A. Hamid, B. S. Baharin, "Optimizing conditions for enzymatic clarification of banana juice using response surface methodology (RSM)," *Journal of Food Engineering*, vol. 73, pp. 55-63, 2006.
- [25] S. Karimifard, M. R. A. Moghaddam, "Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review," *Science of the Total Environment*, vol. 640-641, pp. 772-797, 2018.
- [26] C. A. Igwegbea, L. Mohmmadib, S. Ahmadic, A. Rahdard, D. Khadkhodaiyb, R. Dehghanie, S. Rahdarc, "Modeling of adsorption of Methylene Blue dye on Ho-CaWO₄ nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) techniques," *MethodsX*, vol. 6, pp. 1779-1797, 2019.
- [27] R. Bagheri, M Ghaedi, A. Asfaram, E. A. Dil, H. Javadian, "RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: Kinetic and isotherm studies," *Polyhedron*, vol. 171, pp. 464-472, 2019.
- [28] M. R. Gadekar, M. M. Ahammed, 'Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach,' *Journal of Environmental Management*, vol. 231, pp. 241-248, 2019.
- [29] Y. Hannachi, A. Hafidh, "Preparation and characterization of novel bi-functionalized xerogel for removal of methylene blue and lead ions from aqueous solution in batch and fixed-bed modes: RSM

optimization, kinetic and equilibrium studies,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 24, no. 7, pp. 505-519, 2020.

[30] M. Dogan, M Alkan, O Demirbas, Y. Ozdemir, C. Ozmetin, “Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 124, pp. 89–101, 2006.


[31] I. Humelnicua, A. Baiceanu, M. E. Ignat, V. Dulmana “The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 105, pp. 274-287, 2017.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Endüstriyel Kenevir Sapı Atığının Farklı Bağlayıcılar ile Kenevir Betonunda Üretiminde Değerlendirilmesi

 Murat ŞAHİN^{a,*}

^a İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: murat.sahin@bozok.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.914963

ÖZ

Geleneksel betonun çevresel etkisini düşürmek için kullanılan yöntemlerden bir tanesi bitki-bazlı agregaların kullanılmasıdır. Kenevir betonu mineral bağlayıcıların kenevir sapı parçaları ile birleştirilmesi ile elde edilmektedir. Bu çalışmada, Türkiye’de yetiştirilen atık endüstriyel kenevir saplarının kenevir betonu üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, üç farklı bağlayıcı (çimento, hidrolik kireç ve kireç) ile yedi farklı bağlayıcı kombinasyonu oluşturulmuştur. Kütlece bir kısım kenevir, iki kısım bağlayıcı ve iki onda bir kısım su içeren kenevir betonlarının birim hacim ağırlığı, basınç dayanımı, kapiler su emme gibi fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Üretilen numunelere laboratuvar sıcaklığında açık kür uygulanmıştır. 28 günlük kür sonrasında birim hacim ağırlığı 401-455 kg/m³, basınç dayanımları 0,08-0,28 MPa ve kapiler su emme katsayıları 2,45-4,47 kg/m²·s^{1/2} aralığında değişen kenevir betonları üretilmiştir. Karışımlarda hidrolik bağlayıcı miktarının azalması ile basınç dayanımının ve birim hacim ağırlıklarının azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kenevir betonu, Endüstriyel kenevir, Endüstriyel kenevir sapı, Hidrolik kireç, Kireç

Utilization of Industrial Hemp Stems Waste in the Production of Hemp Concrete Using Different Binders

ABSTRACT

One of the methods used to reduce the environmental impact of conventional concrete is the use of plant-based aggregates. Hemp concrete is produced by combining mineral binders with hemp stalk particles. This study aims to utilize industrial hemp stems cultivated in Turkey in the production of hemp concrete. In the study, seven different binder combinations were composed with three different binders (cement, hydraulic lime, and lime). Physical and mechanical properties such as unit weight, compressive strength, and capillary water absorption of hemp concretes containing one part hemp, two parts binder, and two and two tenths of water by mass were investigated. The hemp concretes produced exhibited 0.08-0.28 MPa compressive strength and 2.45-4.47 kg/m²·h^{1/2} capillary water absorption coefficients in the unit weight range of 401-455 kg/m³ at the age of 28 days. A reduction in the compressive strength and unit weight was observed with the increase of hydraulic binder content in the mixtures.

Keywords: Hemp concrete, industrial hemp, Industrial hemp stems, Hydraulic lime, Lime.

I. GİRİŞ

Günümüzde beton birçok uygulamada kullanılan önemli ve yaygın bir yapı malzemesidir [1]. Çağımızda, tipik olarak üretilen betonların ağırlıkça %16-20'sini bağlayıcı, %60-70'ini agregası, %6-8%'ini su ve %2-3'ünü kimyasal katkıları oluşturmaktadır [2]. Avrupa Çimento Birliği 2018 yılında çimento üretim miktarını 3,99 milyar ton olarak belirtmiştir [3]. Buna göre, günümüzde üretilen beton miktarı 25 milyar ton ve kullanılan agregası miktarı 18 milyar ton civarındadır. Monterio vd. [4] yıllık beton üretiminin 30 milyar ton civarında olduğunu belirtmişlerdir. Bu durum çevre dostu alternatif yapı malzemeleri arayışını oluşturmaktadır [5]. Dahası beton üretiminde yüksek miktarda agregası kullanımı doğal kaynakların tükenmesi ve yüksek miktarda enerji kullanımı gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Dolayısıyla günümüzde az miktarda mineral agregası içeren çevresel etkisi düşük betonlar tercih edilmektedir. Mineral agregası kullanımını azaltmanın bir yöntemi, mevcut agregaların bitki bazlı agregalarla değiştirilmesidir [6].

Biyokompozitler, bitki bazlı agregaların ve/veya liflerin inorganik bağlayıcılar ile birleştirilmesi ile elde edilmektedir. Genellikle inorganik bağlayıcı olarak çimento, hidrolik kireç ve kireç gibi bağlayıcılar kullanılmaktadır [7-10]. Bunun yanında, odun talaşı [11], ayçiçeği sapı [12], bagas [13-14], bambu [15], çay atığı [16], keten [17-18], kenevir [19-20] gibi bitki bazlı agregası veya lif kullanımı ile üretilen biyokompozitler bulunmaktadır.

Değerli lif bitkileri arasında yer alan endüstriyel kenevir (*Cannabis sativa* L.) tek yıllık odunsu bir bitkidir [21]. Endüstriyel kenevirin yetiştirilme amacı lifi, tohumu veya her ikisinin kullanımını içermektedir [22]. Lifinin alınması sonrasında arta kalan kenevir sapları; sunta, izolasyon malzemesi ve sıva gibi yapı malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır [23]. Alanyazında kenevir sapının ve lifinin biyokompozit üretiminde kullanıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur [24-26]. Çalışmanın geri kalanında kenevir sapı kullanılarak üretilen biyokompozitler kenevir betonu olarak adlandırılmaktadır. Kenevir betonu üretimi üzerine yapılan çalışmaların bir kısmında hidrolik kireç ve farklı puzolanların birleşimi ile elde edilen bağlayıcılar kullanılmaktadır [27-28]. Kenevir sapının birim hacim ağırlığının mineral kökenli agregalara göre oldukça düşük olması düşük birim ağırlığa sahip kompozitlerin üretilmesini olanaklı kılmaktadır. Nguyen vd. [29] kenevir sapı ve kenevir liflerini içeren 684-960 kg/m³ sıkıştırılmış birim hacim ağırlığa sahip yedi farklı kenevir betonu oluşturmuş ve üretilen kenevir betonlarının mekanik özelliklerinin kenevir lifi içeriği ile artış gösterdiğini rapor etmiştir. Diğer taraftan alanyazında göreceli olarak düşük yoğunluklu kenevir betonları da bulunmaktadır. Bir örneği ticari yapı malzemesi olarak kullanılan doğal hidrolik kireç ve kenevir sapı içeren 275 kg/m³ birim hacim ağırlığa sahip olan kenevir betonudur [30]. Kenevir sapının doğal ve hafif bir malzeme olmasından dolayı yüksek oranda kenevir sapı içeren çalışmalarda yoğunluğun yanında dayanımda da ciddi azalmalar mevcuttur. Alanyazında, birim hacim ağırlığı 270-850 kg/m³ arasında değişen 2 MPa'dan daha az dayanıma sahip kenevir sapı içeren kenevir betonlarına sıklıkla rastlanmaktadır [31-32]. Düşük birim hacim ağırlığa sahip kenevir betonlarının diğer önemli özellikleri düşük termal iletkenliğe ve yüksek ısı kapasitesine sahip olmalarıdır. Kuru birim hacim ağırlığı 200-800 kg/m³ arasında değişen kenevir betonlarının termal iletkenlikleri 0.06-0.12 W/m.K olarak belirtilmiştir [33]. Evrard vd. [34] kenevir içeren kompozitlerin ısı kapasitelerini 1500 J/kg.K olarak rapor etmiştir.

Ülkemizde kenevir betonu üretimine yönelik çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Genel olarak lif içeren kompozitlere yönelik olan bu çalışmalarda kenevir lifi kullanılmıştır [35-38]. Çomak vd. [35] kenevir lifinin miktarının ve uzunluğunun çimento esaslı harçlarda kullanımını araştırmıştır. Serin vd. [36] kenevir lifi miktarının bitümlü sıcak karışımlardaki gerilmelere karşı kullanılabilirliği üzerine deneysel bir çalışma gerçekleştirmiştir. Yılmaz [37] kenevir lifi içeren polimer tabanlı biyokompozit üretimi üzerine bir araştırma gerçekleştirmiştir. Aslan [38] taş mastik asfaltlarda bitümün agregası yüzeyinden akmasına kenevir lifinin etkisini incelemiştir.

29 Eylül 2016 tarihli ve 29842 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan "Kenevir Yetiştiriciliği ve Kontrolü Hakkında Yönetmelik" kapsamında ülkemizde 19 ile kenevir yetiştirme izni verilmiştir [39]. Ayrıca, Yozgat Bozok Üniversitesi "Endüstriyel Kenevir" alanında "Bölgesel Kalkınma Odaklı İhtisaslaşan

Üniversite" seçilmiştir [40]. Ülkemizde daha öncesinde üretimi çok kısıtlı olan kenevir bitkisinin son yönetmelikle beraber üretiminin artacağı ve ülkemizin kalkınmasında önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir. Bu bağlamda üretilen kenevirin birçok sektörde kullanımını artacaktır. Buna ek olarak, endüstriyel kenevir sapı atığının üretim ve tüketime bağlı olarak artacağı da düşünülmektedir.

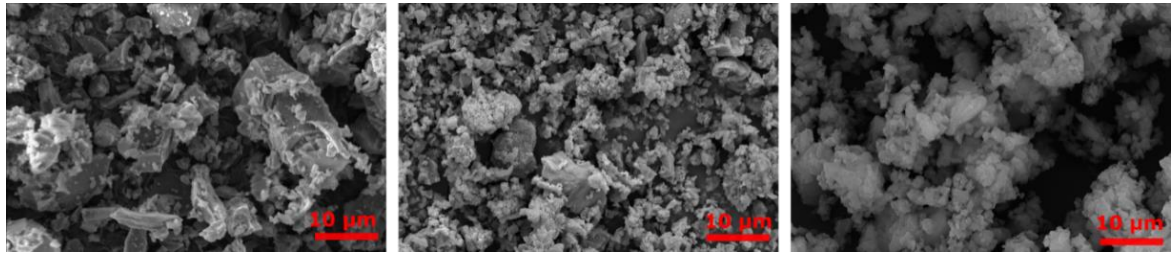
Bu araştırma Türkiye'de yetiştirilen endüstriyel kenevir sapı atıklarının kenevir betonu üretiminde değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Bu doğrultuda çalışmada üç farklı bağlayıcı (çimento, hidrolik kireç ve kireç) kullanılmıştır. Bu bağlayıcılar ile 7 farklı bağlayıcı kompozisyonu oluşturulmuştur. Kütlece bir kısım kenevir, iki kısım bağlayıcı ve iki onda bir kısım su içeren kenevir betonları üretilmiştir. Üretilen kenevir betonlarının birim hacim ağırlıkları, basınç dayanımları ve su emme miktarları gibi fiziksel ve mekanik özelliklerine bağlayıcıların etkisi araştırılmıştır.

II. MATERYAL METOD

Bu çalışmada üç farklı bağlayıcı, TS EN 197-1'e uygun olarak üretilen CEM I 42.35 R tipi Portland çimentosu, TS EN 459-1'e uygun olarak üretilen CL-80S tipi sönmüş kalsiyum kireci ve NHL3,5 tipi hidrolik kireci kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan çimento ve hidrolik kireç hidrolik bağlayıcı sınıfında iken sönmüş kalsiyum kireci hava bağlayıcıları (hidrolik olmayan) sınıfına girmektedir. Çimento ve hidrolik kirecin kimyasal kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir. Kullanılan çimentonun, hidrolik kirecin ve kirecin özgül ağırlıkları Le Chatelier balonu kullanımı ile sırasıyla 3.10, 2.52 ve 2.28 olarak ölçülmüştür. Ayrıca kullanılan bağlayıcıların taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Bağlayıcıların tanecik boyut dağılımları ve şekilleri arasındaki farklılıklar oldukça belirgindir. Burada alınan görüntü kesiti değerlendirildiğinde, en iri tanecik boyutu dağılımının çimentoda ve en ince tanecik boyutu dağılımının ise hidrolik kireçte olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Kullanılan bağlayıcıların kimyasal özellikleri.

| Oksit | Çimento | Hidrolik Kireç |
|--------------------------------|----------------|-----------------------|
| CaO | 61,83 | 63,94 |
| SiO ₂ | 18,37 | 9,12 |
| Al ₂ O ₃ | 5,41 | 2,40 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,20 | 0,98 |
| MgO | 2,35 | 2,34 |
| SO ₃ | 3,52 | 0,97 |
| K ₂ O | 1,13 | 0,59 |
| Na ₂ O | 0,21 | 0,24 |
| Serbest CaO | 0,95 | - |
| Kızdırma Kaybı | 3,30 | 17,00 |



(a)

(b)

(c)

Şekil 1. Kullanılan bağlayıcıların SEM görüntüleri: (a) çimento, (b) hidrolik kireç, (c) kireç.

Karışımların oluşturulmasında kullanılan agregalar Yozgat Bozok Üniversitesi Kenevir Enstitüsü tarafından ham olarak temin edilen kenevir saplarının parçalanması ile elde edilmiştir. Ham kenevir saplarının boyları 2 ila 5 metre arasında değişmektedir. Kenevir sapları ilk önce tezgahlı dairesel testere ile yaklaşık 30 cm boyuta indirgenmiş ve bıçaklı değirmen kullanılarak parçalanmıştır. Elde edilen kenevir sapı parçaları homojenliğin sağlanması için 8 mm elekten geçirilmiştir. Kenevir sapı parçaları depolanmadan önce 60 °C sıcaklıkta 24 boyunca tutulmuştur. Bu aşamadan sonra elde edilen ürün kenevir sapı agregası olarak adlandırılmaktadır. Kenevir sapı agregalarının birim hacim ağırlığı RİLEM Teknik Grubu 236-BBM'nin önerdiği şekilde gerçekleştirilmiştir [41] ve 113,5 kg/m³ olarak belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında üretilen karışımlar kütlece bir kısım kenevir sapı agregası (K) iki kısım bağlayıcı (B) ve iki tam onda iki kısım su (S) kullanılarak hazırlanmıştır. Diğer bir deyişle, karışımlar kütlece 1K:2B:2.2S oranıyla üretilmiştir. Çimento, hidrolik kireç ve kirecin farklı oranlarda kullanılmasıyla 7 farklı bağlayıcı oluşturulmuştur. Bu bağlayıcıların kütlece kullanım oranları Tablo 1'de verilmiştir. Numunelerin adlandırılmasında bağlayıcıların kısaltması kullanılmıştır. Örneğin, 50C25HK25K kodlu numunenin bağlayıcısı kütlece %50 oranında çimento, %25 hidrolik kireç ve %25 oranında kireç içermektedir.

Tablo 2. Karışım oranları.

| No | Kodu | Çimento | Hidrolik Kireç (%) | Kireç |
|----|------------|---------|--------------------|-------|
| 1 | 100C | 100 | - | - |
| 2 | 75C25HK | 75 | 25 | - |
| 3 | 50C50HK | 50 | 50 | - |
| 4 | 50C25HK25K | 50 | 25 | 25 |
| 5 | 100HK | - | 100 | - |
| 6 | 75HK25K | - | 75 | 25 |
| 7 | 50HK50K | - | 50 | 50 |

Numune üretimi standart çimento mikseri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kenevir sapı agregasının karıştırma hızından etkilenmemesi için tüm karıştırma işlemi yavaş hızda gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemine kenevir sapı agregası ve karışım suyunun %60'ının 120 s boyunca karıştırılmasıyla başlanmıştır. Sonrasında bağlayıcı karıştırma kabına ilave edilmiş ve 30 s karıştırılmıştır. Ardından karıştırma suyunun kalanı (karışım suyunun %40) karıştırma kabına eklenmiş ve 30 s süreyle karıştırılmıştır. 150 s dinlenmeye bırakılan karışımın ilk 30 saniyesinde kenarlara ve karıştırma ucuna yapışan kısımlar temizlenmiştir. Son olarak, karışım kalıplara yerleştirilmeden önce 150 s boyunca karıştırılmıştır. Numune üretiminde 5 cm kenar uzunluğuna sahip kalıplar kullanılmıştır. Karışım kalıplara üç kademe yerleştirilmiş ve her kademe yaklaşık 5 cm kare kesitli bir ahşap tokmak ile sıkıştırılmıştır. Üretilen numuneler oda sıcaklığında yaklaşık 21±2 °C sıcaklıkta açık küre tabi tutulmuştur.

Numunelerin kütleleri dökümden 3, 14 ve 28 gün sonra ± 0,01 g hassasiyete sahip laboratuvar terazisi kullanılarak ölçülmüştür. Birim hacim ağırlıklar ise kütlelerinin görünen hacmine bölünmesiyle elde edilmiştir. Basınç dayanımı belirlenmesi için çimento presi kullanılmıştır. Numunelerin basınç dayanımı üç adet 5 cm kenar uzunluğuna sahip numunelerin ortalamasıdır. Basınç dayanımı testinde numunelerin zarar görmemesi için yükleme hızı 20 N/s olarak belirlenmiştir. Şekil 2'de 100HK numunesi için basınç dayanımı test süreci görülmektedir.

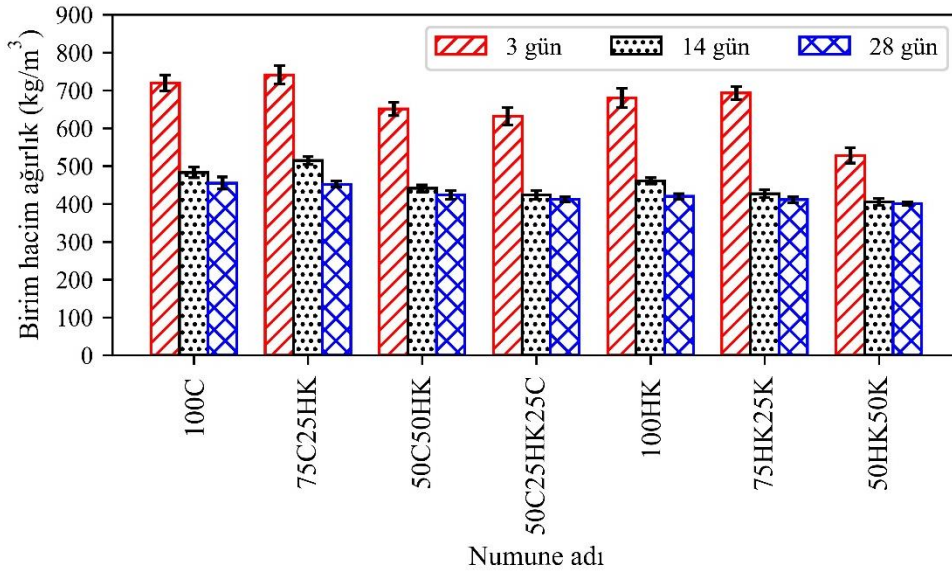


Şekil 2. Basınç dayanım testinin 100HK numunesi üzerinde gerçekleştirilmesi.

Numunelerin kapiler su emme değerleri ASTM C1585 [42] standardına uygun bir şekilde belirlenmiştir. Ancak, test süresi, numunelerin ön koşullandırması ve boyutu verilen standarttan farklıdır. 5 cm kenar uzunluğuna sahip 3 adet numune 28 günlük kür sonrasında direkt su emme testine tabi tutulmuştur. Su emme testi 1 gün sonunda tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlar 3 numunenin ortalamasıdır. Numuneler üzerinde tek yönlü su emmenin sağlanması için numunelerin kenarları ve üstleri silikonlu bantla kaplanmıştır.

III. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Üretilen kenevir betonlarının birim hacim ağırlıklarının numune yaşı ve bağlayıcı tipi ile değişimi Şekil 3'te verilmektedir. Numunelerin 3, 14 ve 28. günde belirlenen birim hacim ağırlıkları sırasıyla 528-741 kg/m³, 405-515 kg/m³ ve 401-455 kg/m³ aralığında değişkenlik göstermektedir. Veriler incelendiğinde numunelerin yaşının artışı ile birim hacim ağırlığının azaldığı görülmektedir. Bu durumun temel sebebi oda sıcaklığında kür edilen numunelerde oluşan su kaybıdır. Bu su kaybı aynı zamanda kullanılan bağlayıcılarla farklılık göstermektedir. Örneğin, 3 ve 28 gündeki birim hacim ağırlıklar incelendiğinde: sadece hidrolik kireç kullanılarak üretilen HK75K25 numunesinde en düşük iken kireç ve hidrolik kireç karışımından oluşan 50HK50K numunesinde en yüksek birim hacim ağırlık değişimi görülmüştür.

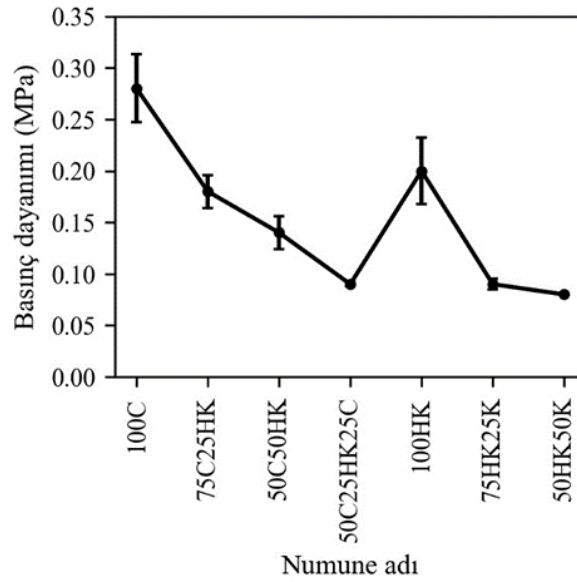


Şekil 3. Üretilen numunelerin birim hacim ağırlıklarının bağlayıcı tipi ve numune yaşı ile değişimi.

Numunelerin 28 günde ölçülen birim ağırlıkları incelendiğinde en yüksek birim ağırlık sadece çimento kullanılarak üretilen 100C numunesinde ve en düşük birim ağırlık ise hidrolik kireç ve kireç karışımı kullanılarak üretilen 50HK50K numunesinde görülmektedir. Bu durum bağlayıcıların özgül ağırlığından kaynaklanmaktadır. Özgül ağırlıklar kıyaslandığından çimento en yüksek, hidrolik kireç ve kireç

karışımı en düşük özgül ağırlığa sahiptir. Benzer bir etki bağlayıcının değişimi ile görülmektedir. Bağlayıcısı sadece çimento olan karışıma özgül ağırlığı daha düşük olan hidrolik kireç ve kireç (C75HK25, C50HK50 ve C5025HK25K) ikame edilmesi ile üretilen numunelerin birim hacim ağırlıklarında azalmalar görülmüştür. Bu durum bağlayıcısı sadece hidrolik kireçten oluşan karışıma kireç (75HK25K ve 50HK50K) ikame edilmesi ile üretilen numunelerde de görülmektedir.

Şekil 4'te üretilen kenevir betonlarının 28 günlük basınç dayanımlarının bağlayıcı tipi ile değişimi verilmektedir. Sadece çimento (100C) ve sadece hidrolik kireç (HK100) içeren bağlayıcılara hidrolik kireç ve/veya kireç ikame edilmesiyle dayanımın azaldığı görülmektedir. 100C karışımına %25 ve %50 hidrolik kireç ikame edilmesi ile sırasıyla yaklaşık %35 ve %50 oranında dayanımda azalma gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, 100C karışımına %25 hidrolik ve %25 kireç ikame edilmesi ile dayanım yaklaşık %70 oranında azalmıştır. Burada çimentoya kireç ikamesinin dayanım üzerindeki negatif etkisinin hidrolik kirecin dayanım üzerindeki negatif etkisinden daha fazla olduğu görülmektedir. Benzer şekilde 100HK karışımına %25 ve %50 kireç ikame edilmesiyle dayanımda sırasıyla %52 ve %60 oranında azalma tespit edilmiştir.

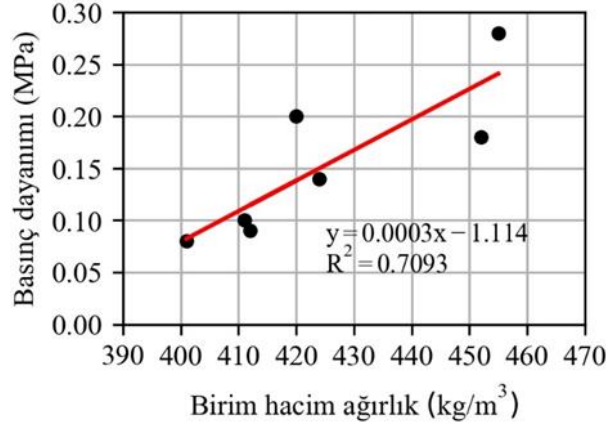


Şekil 4. Üretilen numunelerin 28 günlük basınç dayanımının bağlayıcı tipi ile değişimi.

Sadece çimento (100C) ve sadece hidrolik kireç (HK100) içeren bağlayıcılara hidrolik kireç ve/veya kireç ikame edilmesiyle dayanımın azaldığı görülmektedir. 100C karışımına %25 ve %50 hidrolik kireç ikame edilmesi ile sırasıyla yaklaşık %35 ve %50 oranında dayanımda azalma gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, 100C karışımına %25 hidrolik ve %25 kireç ikame edilmesi ile dayanım yaklaşık %70 oranında azalmıştır. Burada çimentoya kireç ikamesinin dayanım üzerindeki negatif etkisinin hidrolik kirecin dayanım üzerindeki negatif etkisinden daha fazla olduğu görülmektedir. Benzer şekilde 100HK karışımına %25 ve %50 kireç ikame edilmesiyle dayanımda sırasıyla %52 ve %60 oranında azalma tespit edilmiştir.

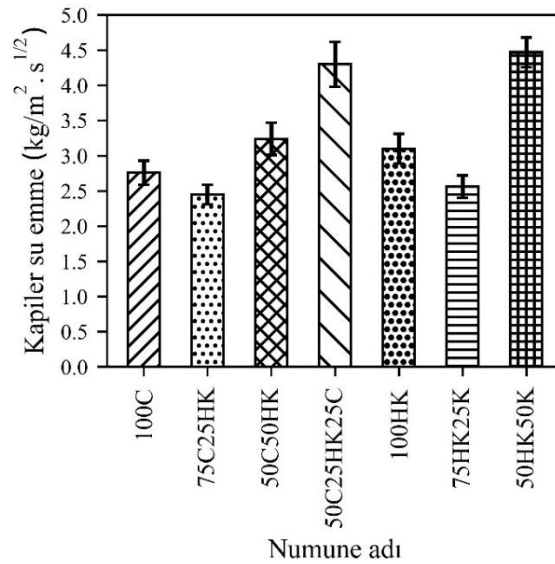
Üretilen kenevir betonlarının basınç dayanımları ile birim hacim ağırlıkları ilişkisi Şekil 5'te verilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde üretilen kenevir betonlarının basınç dayanımı ile birim hacim ağırlıkları arasında korelasyonu düşük bir bağıntı elde edilmiştir. Bir başka deyişle, numunelerin birim hacim ağırlıkları birbirine çok yakın iken dayanımları arasında yüksek farklılıklar elde edilmiştir. Bu durum 100C ile 75C25K ve 50C50HK ile 100HK numuneleri arasında belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Birim hacim ağırlıkları 450 kg/m³civarında olan 100C ile 75C25K numuneleri arasındaki dayanım farkı yaklaşık %55 oranında iken 420 kg/m³ civarında birim hacim ağırlığa sahip olan 50C50HK ile 100HK numuneleri arasındaki dayanım farkının yaklaşık %43 oranında olduğu görülmektedir. Bu durum, kullanılan bağlayıcının dayanım kazanma şeklindeki farklılıklardan

kaynaklanmaktadır. Üretilen kenevir betonlarının basınç dayanımları benzer birim hacim ağırlıkta geçmiş çalışmalarla kıyaslandığında kabul edilebilir bir seviyede olduğu görülmektedir [44]. Ancak farklı tip bağlayıcılar kullanılarak daha yüksek dayanımlı kenevir betonları da rapor edilmiştir [45].



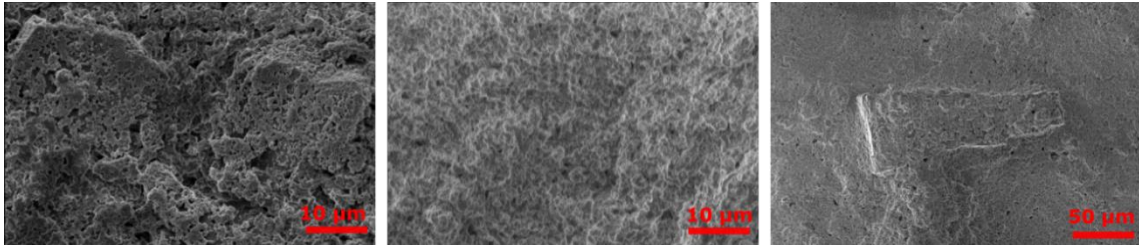
Şekil 5. Üretilen numunelerin basınç dayanımlarının birim hacim ağırlık ilişkisi.

Şekil 6'da üretilen kenevir betonlarının kapiler su emme katsayılarının bağlayıcı tipi ile değişimi verilmektedir. Üretilen numunelerin kapiler su emme katsayıları 2,45 ile 4,47 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek kapiler su emme katsayısı sadece çimento kullanılarak üretilen 100C numunesinde iken en düşük kapiler su emme katsayısı ise hidrolik kireç ve kireç karışımından oluşan 50HK50C numunesinde görülmüştür. Karışımlar içerisinde ikame bağlayıcı miktarının %25'i geçmesi ile sadece çimento ve hidrolik kireçten oluşan numunelerin su emme katsayıları artış göstermiştir. Sadece çimento içeren karışıma %25 hidrolik kireç ikame edilmesi ve sadece hidrolik kireç içeren karışıma %25 kireç ikame edilmesi ile kapiler su emme katsayılarında azalma görülmektedir. Bu durumun ikame sonrasında karışım içerisinde toplam bağlayıcı hacminin daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alanyazında kapiler su emme katsayıları benzer birim hacim ağırlıktaki kenevir betonları için geniş bir aralıkta değişmektedir. Örneğin, Walker ve Pavia [46] ürettiği 360 kg/m^3 birim hacim ağırlığındaki kenevir betonları için kapiler su emme katsayılarını $2,65$ ile $3,37 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ arasında rapor etmiştir. Seng vd. [47] ise kireç ve metakaolin kullanılarak üretilen 446 kg/m^3 kenevir betonların kapiler su emme değerini yaklaşık $8,40 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ olduğunu belirtmiştir. Elde edilen sonuçlar arasındaki farklılıklar kenevir sapı agregalarındaki farklılık, bağlayıcı tipi ve miktarı ve test koşullarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. Üretilen numunelerin kapiler su emme katsayılarının bağlayıcı tipi ile değişimi.

Seçilen kenevir betonlarının iç yapılarının SEM görüntüleri Şekil 7’de verilmektedir. Sadece çimento kullanılarak üretilen C100, sadece hidrolik kireç kullanılarak üretilen HK100, ve kütlece %50 hidrolik kireç ve %50 kireç içeren HK50K50 kodlu kenevir betonlarında bağlayıcı değişiminin iç yapıda oluşturduğu farklılıklar belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 7 (a)’da görüldüğü üzere sadece çimento kullanılarak üretilen kenevir betonlarının iç yapısı daha yoğun görünmesine rağmen daha boşluklu bir yapıya sahiptir. Sadece hidrolik kireç kullanılan karışımlarda ise daha az kapiler boşluğun olduğu Şekil 7 (b)’de görülmektedir. Bu durum her iki bağlayıcının dayanım kazanma ve su ile reaksiyonu sonucunda oluşturdukları hidratasyon ürünlerindeki farklılıklardan oluştuğu düşünülmektedir. Numunelerin hidrolik kireç ve kireç karışımı ile oluşturulan bağlayıcı ile bütünüyle kaplanmasının bir görüntüsü Şekil 7 (c)’de görülmektedir. Kenevir sapı agregasının bağlayıcı ile düzgün bir şekilde kaplandığı net bir şekilde görülmektedir. Bağlayıcının kenevir sapı agregasını tamamiyle kaplamasının ilerleyen yaşlarda kenevir betonlarının özelliklerini olumlu etkilemesi muhtemeldir. Bunun yanında kesitte düzensiz olarak dağılmış boşluklar görülmektedir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 7. Kenevir betonlarının SEM incelemesi: (a) C100, (b) HK100, (c) HK50K50

IV. SONUÇ

Çalışma kapsamında Türkiye’de yetiştirilen atık kenevir saplarının kullanımı ile üretilen kenevir betonlarının fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Kenevir betonlarının 28 gün sonunda birim hacim ağırlığı 401 ile 455 kg/m³, dayanımları 0,08 ile 0,28 MPa ve kapiler su emme katsayıları 2,45 ile 4,47 kg/m²·s^{1/2} aralığında değişmektedir. Üretilen kenevir betonlarında en yüksek dayanım ve birim hacim ağırlık sadece çimentonun bağlayıcı olarak kullanıldığı numunelerde elde edilmiştir. Diğer taraftan en düşük dayanım ve birim hacim ağırlık eş miktarda hidrolik kireç ve kireç bağlayıcıları kullanılarak üretilen kenevir betonlarında görülmektedir. Çimento yerine hidrolik kireç, kireç ve hidrolik kireç yerine kireç kullanımı ile kenevir betonların basınç dayanımları ve birim hacim ağırlıkları azalmıştır. Diğer taraftan kapiler su emme katsayısı ile bağlayıcı tipi arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiştir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından desteklenmiştir (Proje no: 6608-MÜH/20-370). Ayrıca desteklerinden dolayı Yozgat Bozok Üniversitesi Kenevir Araştırmaları Enstitüsü’ne teşekkürlerimi sunarım.

V. KAYNAKLAR

[1] T. Y. Erdoğan, *Beton*. 2. baskı, Ankara, Türkiye: ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim, 2007, böl. 1, ss. 1- 6.

[2] Z. Li, *Advanced Concrete Technology*, New Jersey, Amerika: John Wiley & Sons, New Jersey United States of America, 2011, böl 9, ss. 476.

- [3] CEMBUREAU. (2021, 5 Nisan). *Key facts and figures*. [Online]. Erişim: <http://www.cembureau.eu/about-our-industry/key-facts-figures/>
- [4] P. J. M. Monteiro, A. M. Sabbie ve H. Arpad, "Towards sustainable concrete," *Nature Materials*, vol. 16, no. 7, pp. 698-699, 2017.
- [5] M. Kaya, "Yüksek ve düşük kalsiyum içeren uçucu küller ile üretilen geopolimer harçların fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi," *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, c. 9, s. 2, ss. 96-104, 2021.
- [6] J. K. Prusty, S. K. Patro ve S. S. Basarkar, "Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment--A review," *International Journal of Sustainable Built Environment*, vol. 5, no. 2, pp. 312-333, 2016.
- [7] S. Benfratello, C. Capitano, G. Peri, G. Rizzo, G. Scaccianoce ve G. Sorrentino, "Thermal and structural properties of a hemp--lime biocomposite," *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 745-754, 2013.
- [8] O. Kinnane, A. Reilly, J. Grimes, S. Pavia ve R. Walker, "Acoustic absorption of hemp-lime construction," *Construction and Building Materials*, vol. 122, pp. 674-682, 2016.
- [9] N. Stevulova, L. Kidalova, J. Cigasova, J. Junak, A. Sicakova ve E. Terpakova, "Lightweight composites containing hemp hurds," *Procedia Engineering*, vol. 65, pp. 69-74, 2013.
- [10] P. B. de Bruijn, K. H. Jeppsson, K. Sandin ve C. Nilsson, "Mechanical properties of lime--hemp concrete containing shives and fibres," *Biosystems engineering*, vol. 103, no. 4, pp. 474-479, 2009.
- [11] H. Temiz , M. Maras ve F. Kantarcı , "Polimer katkılı kompozitlerin mekanik ve yalıtım özelliklerinin incelenmesi", *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 8, s. 2, ss. 1394-1406, 2020.
- [12] R. Jarabo, M. C. Monte, E. Fuente, S. F. Santos ve C. Negro, "Corn stalk from agricultural residue used as reinforcement fiber in fiber-cement production," *Industrial Crops and Products*, vol. 43, pp. 832-839, 2013.
- [13] L. K. Aggarwal, "Bagasse-reinforced cement composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 17, no. 2, pp. 107-112, 1995.
- [14] D. Verma, P. C. Gope, M. K. Maheshwari ve R. K. Sharma, "Bagasse fiber composites-A review," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 3, no. 6, pp. 1079-1092, 2012.
- [15] S. Qaiser, A. Hameed, R. Alyousef, F. Aslam, ve H. Alabduljabbar, "Flexural strength improvement in bamboo reinforced concrete beams subjected to pure bending," *Journal of Building Engineering*, vol. 31, pp. 101289, 2020.
- [16] İ. Demir, "An investigation on the production of construction brick with processed waste tea," *Building and Environment*, vol. 41, no. 9, pp. 1274-1278, 2006.
- [17] M. Rahim, O. Douzane, A. T. Le, G. Promis, B. Laidoudi, A. Crigny ve T. Langlet, "Characterization of flax lime and hemp lime concretes: Hygric properties and moisture buffer capacity," *Energy and Buildings*, vol. 88, pp. 91-99, 2015.
- [18] L. Yan, N. Chouw ve K. Jayaraman, "Flax fibre and its composites--A review," *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 296-317, 2014.

- [19] S. Pantawee, T. Sinsiri, C. Jaturapitakkul ve P. Chindaprasirt, "Utilization of hemp concrete using hemp shiv as coarse aggregate with aluminium sulfate [$Al_2(SO_4)_3$] and hydrated lime [$Ca(OH)_2$] treatment," *Construction and Building Materials*, vol. 156, pp. 435-442, 2017.
- [20] M. Rahim, O. Douzane, A.T. Le, G. Promis ve T. Langlet, "Characterization and comparison of hygric properties of rape straw concrete and hemp concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 102, pp. 679-687, 2016.
- [21] L. Yazıcı, G. Yılmaz, T. Koçer ve H. Şakar, "Investigation of some yield characteristics of hemp (*Cannabis sativa* L.) in Tokat Ecology," *Journal of International Environmental Application and Science*, c. 15, s. 2, ss. 104-108, 2019.
- [22] M. Aydoğan, Y. E. Terzi, Ş. Gizlenci, A. Mustafa, E. Alpay ve H. Meral, "Türkiye'de kenevir yetiştiriciliğinin ekonomik olarak yapılabilirliği: Samsun ili Vezirköprü ilçesi örneği," *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, c. 35, s. 1, ss. 35-50, 2019.
- [23] İ. Demir ve C. Doğan, "Physical and mechanical properties of hempcrete," *The Open Waste Management Journal*, vol. 13, no. 1, pp. 26-34, 2020.
- [24] A. Shahzad, "Hemp fiber and its composites - A review," *Journal of Composite Materials*, vol. 46, no. 8, pp. 973-986, 2012.
- [25] S. Elfordy, F. Lucas, F. Tancret, Y. Scudeller ve L. Goudet, "Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete ("hempcrete") manufactured by a projection process," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 10, pp. 2116-2123, 2008.
- [26] E. Awwad, M. Mabsout, B. Hamad, M. T. Farran ve H. Khatib, "Studies on fiber-reinforced concrete using industrial hemp fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 710-717, 2012.
- [27] R. Walker, S. Pavia ve R. Mitchell, "Mechanical properties and durability of hemp-lime concretes," *Construction and Building Materials*, vol. 61, pp. 340-348, 2014.
- [28] P. Tronet, T. Lecompte, V. Picandet ve C. Baley, "Study of lime hemp concrete (LHC)--Mix design, casting process and mechanical behaviour," *Cement and Concrete Composites*, vol. 67, pp. 60-72, 2016.
- [29] T. T. Nguyen, V. Picandet, S. Amziane ve C. Baley, "Influence of compactness and hemp hurd characteristics on the mechanical properties of lime and hemp concrete," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 13, no. 9, pp. 1039-1050, 2009.
- [30] T. Abbot. (2021, 5 Nisan). *Hempcrete factsheet*. [Online]. Erişim: <https://limecrete.co.uk/hempcrete-factsheet/>
- [31] T. T. Nguyen, V. Picandet, P. Carre, T. Lecompte, S. Amziane, ve Baley, C., "Effect of compaction on mechanical and thermal properties of hemp concrete," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 14, no. 5, pp. 545-560, 2010.
- [32] G. Balčiūnas, S. Vėjelis, S. Vaitkus, A. Kairyte, "Physical properties and structure of composite made by using hemp hurds and different binding materials," *Procedia Engineering*, vol. 57, pp. 159-166, 2013.
- [33] L. Arnaud ve E. Gourlay, "Experimental study of parameters influencing mechanical properties of hemp concretes," *Construction and Building Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 50-56, 2012.

- [34] A. Evrard, A. De Herde ve J. Minet, "Dynamical interactions between heat and mass flows in Lime-Hemp Concrete," *3rd International Building Physics Conference*, Montreal, Canada, 2006, ss. 27-31.
- [35] B. Çomak, A. Bideci ve Ö. S. Bideci, "Effects of hemp fibers on characteristics of cement-based mortar," *Construction and Building Materials*, vol. 169, pp. 794-799, 2018.
- [36] S. Serin, M. E. Macit, E. C. Çınar ve S. Çelik, "Doğal kenevir lifi kullanımının asfalt beton karışımlara etkisi," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 6, s. 4, ss. 732-744, 2018.
- [37] A. Yılmaz, "Kenevir fiber katkılı biyokompozit malzeme geliştirilmesi," Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2020
- [38] İ. Aslan, "Taş mastik asfalt kaplamalarda doğal kenevir lifinin selülozik fiber yerine kullanılabilirliğinin araştırılması," Yüksek lisans tezi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye, 2020.
- [39] Kenevir yetiştiriciliği ve kontrolü hakkında yönetmelik, *T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 29842, 29 Eylül 2016.
- [40] Yozgat Bozok Üniversitesi Kenevir Enstitüsü. (2021, 5 Nisan). *Bölgesel kalkınma odaklı ihtisaslaşan üniversite seçilmesi*. [Online]. Erişim: <http://kenevir.bozok.edu.tr/basin/haber/universitemiz-endustriyel-kenevir-alaninda-bolgesel-kalkinma-odakli-ihtisaslasan-universite-secildi,tr-2054.aspx>
- [41] S. Amziane, F. Collet, M. Lawrence, C. Magniont, V. Picandet ve M. Sonebi, "Recommendation of the RILEM TC 236-BBM: characterization testing of hemp shiv to determine the initial water content, water absorption, dry density, particle size distribution and thermal conductivity," *Materials and Structures*, vol. 50, no. 3, pp. 1-11, 2017.
- [42] *Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes*, ASTM International ASTM C1585-20, 2020.
- [43] B. A. Silva, A. F. Pinto ve A. Gomes., "Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works. *Construction and Building Materials*, vol. 94, pp. 346-360, 2015.
- [44] T. Jami, S. R. Karade ve L. P. Singh, "A review of the properties of hemp concrete for green building applications", *Journal of Cleaner Production*, vol. 239, pp. 117852, 2019.
- [45] E. Sassoni, S. Manzi, A. Motori, M. Montecchi ve M. Canti, "Novel sustainable hemp-based composites for application in the building industry: Physical, thermal and mechanical characterization," *Energy and Buildings*," vol. 77, pp. 219-226, 2014.
- [46] R. Walker ve S. Pavia, Moisture transfer and thermal properties of hemp–lime concretes," *Construction and Building Materials*, vol. 64, pp. 270-276, 2014.
- [47] B. Seng ve C. Magniont ve S. Lorente, "Characterization of a precast hemp concrete block. Part II: Hygric properties," *Journal of Building Engineering*, vol. 24, pp. 100579, 2019.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Deri Endüstrisi Atık Yağlarından Üretilen Biyodizelin Dizel Motor Yanma Performans ve Emisyonlarına Etkisinin İncelenmesi

 Oğulcan Mustafa İNAL^{a,*},  Ahmet KESKİN^b,  Alaattin Osman EMİROĞLU^c,  Mehmet ŞEN^b

^a Ankara Büyükşehir Belediyesi, ASKİ Genel Müdürlüğü, Ankara, TÜRKİYE

^b Otomotiv Teknolojisi, BTBMYO, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, TÜRKİYE

^c Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: muscaninal@gmail.com

DOI:10.29130/dubited.913736

Öz

Bu çalışmada öncelikle deri endüstri atık yağından biyodizel yakıtı üretilmiştir. Daha sonra elde edilen biyodizel, petrol kökenli dizel yakıtı (D100) ile %10 ve %30 oranlarında karıştırılarak sırasıyla elde edilen D90 ve D70 yakıt karışımlarının motor performans, egzoz emisyon ve yanma karakteristikleri analiz edilerek referans motorin yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Motor testlerinde, hava soğutmalı, tek silindirli, dört zamanlı ve direk püskürtmeli bir dizel motoru kullanılmıştır. Deneyler motor tam yükte iken farklı motor devirlerinde gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları, biyodizel karışımlarının yanma sürelerinin kısa olması sebebiyle maksimum ısı salınımı ile maksimum silindir basıncının motorine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Biyodizel oranının artmasıyla ısıl verim ve moment değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca, biyodizel karışımları, NO_x emisyonlarında önemli bir değişikliğe neden olmazken, is emisyonlarında ise azalmaya neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Deri endüstri atık yağı, Dizel motor

Investigation of the Effect of Biodiesel Produced from Leather Industry Waste Oils on Diesel Engine Combustion Performance and Emissions

ABSTRACT

In this study, firstly, biodiesel fuel was produced from leather industry waste oil. Then, the biodiesel obtained was blended with petroleum-based diesel fuel (D100) at 10% and 30% ratios, and the engine performance, exhaust emissions and combustion characteristics of the D90 and D70 fuel blends were analyzed and compared with the reference diesel fuel. In the engine tests, an air cooled, single cylinder, four stroke and direct injection diesel engine was used. The experiments were carried out at different engine speeds when the engine run at full load. Test results have shown that biodiesel blends have a higher maximum heat release and maximum cylinder pressure compared to that of the diesel fuel, due to the shorter combustion duration. Thermal efficiency and moment values decreased with the increase in biodiesel ratio. In addition, biodiesel blends did not cause a significant change in NO_x emissions, while reducing soot emissions.

Keywords: Biodiesel, Leather industry waste oil, Diesel engine

I. GİRİŞ

Dünya üzerinde fosil yakıt rezervlerinin tükenme tehlikesinin baş göstermesi ve oluşan yakıt emisyonlarının çevreye verdiği zarar, araştırmacıları alternatif enerji kaynakları üzerine çalışmalar yapmaya itmiştir. Daha önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlar, bitkisel ve hayvansal kökenli yağlardan üretilen yağ asidi metil ve etil esterlerin motorine alternatif olacak bir yakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir [1].

Motorine alternatif olacak yakıt üzerine yapılan çalışmalar, ülkelerin gelecekte hangi yakıtı kullanacağını ve bu kullanacağı yakıtı ulaşabilmek için gerekli rezerv durumunu tespit zorunluluğunu açığa çıkarmıştır. Seçilecek olan yakıt türünün rezerv durumunun yanında, yakıtı elde etmenin ekonomik olması ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin dizel motora uygunluğu da göz önüne alınmalıdır. Bununla beraber, yanma reaksiyonunda açığa çıkan kirletici egzoz emisyonların insan sağlığı ve çevre kirliliği açısından olumsuz etkileri de kullanılacak yakıtın seçilmesinde önemli bir etkidir [2].

Biyodizel, dizel motor aksamında hiçbir değişiklik yapılmaya gerek duyulmadan kullanılabilir. Motorine kıyaslandığında ise daha temiz bir alternatif yakıt olduğu düşünülmektedir. Biyodizeli kütlece incelediğimizde, yaklaşık %10-15 oranında oksijen bulunmaktadır. Biyodizel, biyolojik olarak parçalanabilen, içerisinde toksik barındırmayan ve yenilenebilen bir yakıttır. Yanma reaksiyonlarında petrol kökenli dizel yakıt ile birbirlerine benzer davranış özelliği gösterirler. Bu sebeple biyodizel sıkıştırılmalı ateşlemeli motorlarda direkt olarak veya motorin ile karıştırılarak kullanılabilir [3]. Biyodizel, kullanılmış kızartma yağından, atık yağdan, hayvansal yağ ile bitkisel kökenli yağlı tohumlardan, hayvansal yağlardan ve bütün biyolojik kökenli yağlardan uygun katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile kimyasal reaksiyon sonucunda oluşabilen ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilen yağ asidi metil esterleridir [4]. Yüksek kalite rafine bitkisel yağın biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılması, motorine oranla maliyet açısından daha pahalı bir yakıt haline getirmiştir. Artan maliyeti dengelemek için daha ucuz fiyatlı hammaddeler tercih edilmelidir. Yenilebilen bitkisel yağların fiyatları, hayvansal kökenli yağlardan bir hayli fazladır. Bu nedenle atık hayvansal kökenli yağların biyodizel üretiminde kullanılması maliyet düşürecektir [2].

Et ve et ürünleri endüstrisinde kullanılmak üzere kesimhaneye alınan hayvanların yan ürünü olarak geçen deriler, deri endüstrisinde ham madde olarak kullanılmaktadır. Bu derilerin işleme sırasında önemli miktarda atıklar oluşmakta ve bu katı/sıvı atıkların yönetilmesi düzgün bir şekilde olmazsa büyük bir çevre problemine neden olacağı görülmektedir. Açığa çıkan bu atıklar yüksek oranda yağ ve protein içermektedir. İçeriğinde yağ bulunmasına rağmen bu atıkların geri kazanılması için az miktarda uygulama yöntemi vardır. Bunlardan biri, zengin yağ içermesinden dolayı biyodizel üretimine hammadde olmasıdır. Böylece deri endüstrisi atıklarından kaynaklanmış olan kirlilik azaltılabilir ve biyodizel dönüşürülerek değerli bir ürün elde edilebilir [5].

Rudolf Diesel mucidi olduğu dizel motorun tanıtımını yaparken yakıt olarak yer fıstığı yağından elde edilen biyodizeli kullanmıştır. Günümüzde enerji içeriği baz alınarak bir kıyaslama yapıldığında motorin daha yaygın kullanılmaktadır. İçerisinde oksijen bulunan yakıtların egzoz emisyonlarının daha az olması ve artan çevre bilinci sebebiyle 1980'li yıllarda dizel motorlarda yağ asidi kullanılması tekrar gündeme gelmiştir. Bununla beraber petrol krizinin olduğu yıllar bitkisel kökenli yağların dizel motorlarda kullanımını bir hayli artırmıştır. Ancak bu yağların özelliklerine bakacak olursak, viskozitelerinin ve moleküler ağırlıklarının motorine kıyaslandığında yüksek olması düşük yakıt atomizasyonuna; yapı içerisinde gliserin bulundurması silindirde oluşacak tortulara, karbon toplanmasına ve yapışan maddelere sebep olmaktadır. Bu durumlar göz önüne alındığında bitkisel yağ kullanılan motorlarda bir takım sorunlar ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak bitkisel, hayvansal veya atık yağların dizel motorlarda bir değişiklik yapmaksızın kullanılması için motorinle benzer özellik taşıyan yakıtı dönüştürülmesi gerekmektedir [6].

Yapmış olduğumuz bu çalışma ile Bursa Deri İhtisas Organize Sanayi Bölgesi'nden alınan hayvan derisinin altında oluşan atık yağlardan, motorine benzer, ekonomik ve daha temiz bir alternatif yakıt olan biyodizel üretmeyi, ilaveten deri işleme işleminden artan atık yağların değerlendirilerek çevreye ve ülke ekonomisine katkıda bulunmayı amaçlamaktayız. Çalışma sırasında elde edilen metil esterin yakıt özellikleri karakterize edilmiş ve biyodizel standartları ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, elde edilen biyodizelin motor performansı, egzoz emisyonları ve yanma karakteristikleri analiz edilerek referans motorin yakıt ile karşılaştırılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Biyodizel üretmek için gerekli olan deri endüstrisi atık yağı, Bursa Deri İhtisas Organize Sanayi Bölgesi'nde büyük baş hayvan derisi işleyen tesisten alınmıştır. Kullanılan yağda yüksek oranda bulunan serbest yağ asidi (SYA), transesterifikasyon için baz katalizör kullanılması halinde sabunlaşma oluşturabilmektedir. Bu nedenle baz katalizör kullanabilmek için biyodizel üretiminde kullanılacak hammaddenin SYA değerinin % 1'in altında olması önerilmektedir [7]. Temin edilen deri endüstrisi atık yağının asit değeri analiz neticesinde, 1,9 mgKOH/g olarak bulunmuştur. Bu değer yaklaşık %0,95 SYA' ya karşılık gelmektedir. Bu sebeple herhangi bir ön iyileştirmeye gerek duyulmamıştır.

Çalışma esnasında alkol-yağ molar oranı 6:1 olarak seçilmiştir. Katalizör olarak potasyum hidroksit (KOH) seçilmiş, katalizör miktarı ise deri endüstrisi yağının ağırlıkça %0,8'i olarak seçilmiştir. Bu çalışmada transesterifikasyon reaksiyonu için sıcaklık 63 °C, reaksiyonun süresi 1 saat, manyetik karıştırıcı devri 600 dev/dak olarak seçilmiştir. Reaksiyon için belirlenen sürenin sonuna gelindiğinde, oluşturulan karışım, reaksiyonun gerçekleştiği kaptan alınıp, dinlenme kabına konulmuştur. Ayrılma işleminin tamamlanması amacıyla bekleme işlemi 24 saat kadar sürmüştür. Kapta bekleyen karışımın altta kalan kısmı esterden ayrılmıştır. Daha sonra ester saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra esterde bulunan fazla alkol ve fazla suyun alınması için 1 saat süreyle 110 °C sıcaklıkta kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Motor deneylerinde Lombardini marka LD350 model hava soğutmalı, direk püskürtmeli tek silindirli bir dizel motor kullanılmıştır. Deney motorun teknik özellikleri Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Deney motorunun teknik özellikleri.

| | Özellikler |
|--------------------------------|----------------------|
| Maksimum Güç | 7,4 kW/3000 dev/dak |
| Maksimum Tork | 16,6 Nm/2400 dev/dak |
| Sıkıştırma Oranı | 20,3/1 |
| Kurs Hacmi | 349 cm ³ |
| Enjektör Açılma Basıncı | 207 bar |

Motor yüklemelerinde, 15 kW gücünde Kemsan marka DC elektrikli dinamometre kullanılmıştır. Moment ölçümünde KiTorq rotor Tip 4550A ve KiTorq stator Tip 4541A sensörü kullanılmıştır. Silindir basıncı ölçümü için, Kistler 6052c sensörü kullanılmıştır. Kistler 4065B hat basınç sensörü kullanılarak püskürtme başlangıcı tespit edilmiştir. Kistler 2614B tipi 0,1 derece hassasiyetli enkoder kullanılarak krank açıları ve üst ölü nokta verileri hesaplanmıştır. Yakıt tüketimi ölçümünde, 0,01 gram hassasiyetli Ohaus PA4102 marka hassas terazi kullanılmıştır. Motor testleri, tam yükte 1600, 2000, 2400, 2800 ve 3200 dev/dakikada gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde toplanan verilerin değerlendirilmesinde Kistler KiBox veri toplama ve analiz cihazı kullanılmıştır. İ_s ve NO_x emisyonlarının ölçümünde Mobidick 5000 egzoz analiz cihazı kullanılmıştır. Her test işleminden önce motor 5 dakika kadar çalıştırılarak kararlı çalışma koşulları elde edilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen biyodizelin uluslararası standartlara uygun yakıt özellikleri TÜBİTAK MAM' da yapılan analizlerle belirlenmiştir. Deri endüstrisi atık yağından üretilen biyodizelin yakıt özellikleri Tablo 2' de gösterilmiştir.

Yapılan testler sonucunda deri endüstrisi atık yağı biyodizelinin (DEYB) yoğunluk değeri 15 °C' de 875,5 kg/cm³ ölçülmüştür. Yakıtın viskozitesi EN14214, ASTM D6751 standartlarına uygun olarak 4,636 mm²/s bulunmuştur. Parlama noktası, 173,5 °C olup belirlenen aralıkta çıkmıştır. Yakıt için bir diğer önemli parametre olan asit değeri de istenilen standartlara uygun olarak 0,42 mgKOH/g çıkmıştır. Bu değer belirlenen yüksek çıkması halinde, metal aksamalarda korozyon ve pompa tıkanması gibi istenmeyen durumlara yol açabilmektedir. Analiz sonuçlarına göre üretilen biyodizel, modern dizel motorlarda herhangi bir değişiklik yapılmadan sorunsuz bir şekilde kullanılabilir.

Tablo 2. Deri endüstri yağı biyodizelin temel yakıt özellikleri.

| Özellikler | Birim | EN 14214: 2012+A1:2014 | ASTMD6 751-15 | Test Metodu | DEYB |
|------------------|--------------------|---------------------------|------------------|--------------|-------|
| Yoğunluk (15 °C) | kg/m ³ | 860-900 | - | EN ISO 12185 | 875,5 |
| Net yanma ısı | MJ/kg | 35 min. | - | ASTM D 240 | 39,7 |
| Kinematik | mm ² /s | 3,5-5,0 | 1,9-6,0 | EN ISO 3104 | 4,636 |
| Parlama noktası | °C | 101 min. | 130 min. | EN ISO 3679 | 173,5 |
| Setan sayısı | - | 51 min. | 47 min. | | 58,8 |
| Karbon kalıntısı | % (m/m) | 0,3 mak. | - | EN ISO 10370 | <0,1 |
| Akma noktası | °C | - | - | ISO 3016 | 9 |
| Su içeriği | mg/kg | 500 mak. | - | EN ISO 12937 | 455 |
| Asit sayısı | mgKOH/g | 0,50 mak. | 0,50 mak. | EN 14104 | 0,42 |

Yoğunluk, motor performansını direkt etkileyebilecek önemli bir yakıt özelliğidir. Motor performansını etkileyen yakıtın ısı değeri, setan sayısı ve atomizasyonu gibi karakteristik değerler yoğunlukla ilgilidir [8]. Yakıt enjeksiyon sistemleri yakıt miktarını hacimsel olarak ayarlamaktadır. Yakıt yoğunluğundaki değişim, silindir içerisine kütleli olarak aynı süre içerisinde farklı oranlarda yakıt enjekte edilmesine neden olmakta, bu ise motor çıkış gücünü etkilemektedir [9].

Biyodizel yakıtlarının fiziksel özellikleri dizel motorlarda kullanılmasını güçleştirmektedir. Bu özelliklerin başında viskozite gelmektedir. Viskozite, yakıt damlacık çapını, penetrasyonu, atomizasyon kalitesini ve sonuçta yanma kalitesini etkilemektedir [10]. Bitkisel ve hayvansal kökenli yağların viskozite değerlerini motorinle kıyasladığımızda oldukça yüksek çıkmaktadır.

Motorin ile biyodizelin kıyaslanmasıyla ortaya çıkan biyodizelin üstün özelliklerinden bir tanesi parlama noktasının motorine oranla yüksek olmasıdır. Genel olarak yakıtların parlama noktası yakıt güvenliği ve yakıtın depolanmasıyla ilgilidir. Bununla beraber motor performansında gözle görülür bir değişiklik yapmamaktadır. Ek olarak parlama noktasında oluşacak değişim yakıtın yanma karakteristiğini çok fazla etkilememektedir [11]. Biyodizel yakıt parlama noktası Avrupa ve Amerika standartlarında sırasıyla 101 °C ve 130 °C olarak gösterilmiştir.

Yakıt içerisinde bulunan asit değerleri, hem yakıt ömrü, hem de kalitesi ile alakalı bilgi edinmek için kullanılır. Biyodizel asit değerleri Amerika ve Avrupa standartlarında 0,5 mgKOH/g olarak belirtilmiştir. Üretilen biyodizelin asit değeri bu standardın üzerinde çıkarsa, yakıt sisteminde tortulara neden olacak ve en nihayetinde yakıt pompasının ve filtresinin ömrünü kısaltacaktır [12].

Yakıttan elde edilebilecek enerji miktarı ısı değeri ile ölçülmektedir. Isıl değer, direkt olarak yakıtın tüketimini etkilemektedir. Biyodizelin ısı değeri yakıtın kimyasal yapısına göre birbirlerinden farklılık

göstermektedir. Zincir uzunluğu ile doymuşluğun artması ısıl değeri daha da arttırmaktadır [13]. Elde edilen biyodizelin ısıl değeri, 39700 kJ/kg olarak belirlenmiştir.

Elde edilen deri endüstri yağı biyodizeli, referans olarak kullanılan ticari dizel yakıt (D100) ile hacimsel olarak %10 ve %30 oranlarında karıştırılarak D90 ve D70 yakıt karışımları elde edilmiştir. Test yakıtlarının başlıca özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Test yakıtlarının temel özellikleri.

| Özellikler | D100 | D90 | D70 |
|--|-------|-------|-------|
| Alt Isıl Değer (MJ/kg) | 42,7 | 42,4 | 41,8 |
| Yoğunluk (kg/m ³) | 831,5 | 835,9 | 844,7 |
| Setan Sayısı | 58,8 | 58,8 | 58,8 |
| Kinematik Viskosite (mm ² /s) | 2,4 | 2,62 | 3,07 |

Yakıt karışımlarının motor devirlerine göre püskürtme ve yanma karakteristikleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi tüm şartlarda biyodizel karışımlarının püskürtme başlangıcı daha erken zamanda gerçekleşmiştir. Bunun nedeni biyodizel ve karışımlarının yoğunluk ve viskozitesinin motorinden daha yüksek olmasıdır. Tablo 4'teki tutuşma gecikmesi sonuçları incelendiğinde motor devrindeki artışla beraber tutuşma gecikmesinde de artma olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, yakıtlarda oluşan tutuşma gecikmesinin fiziksel ve kimyasal olarak hemen hemen aynı sürede olmasına rağmen, krank mili açısı olarak daha fazla yol kat etmiştir. Tutuşma gecikmesi en çok setan sayısı ile değişmekle birlikte yakıtın yoğunluğu, viskozitesi, oksijen içeriği, parlama noktası gibi yakıt özelliklerinden de etkilenmektedir. Yakıtların setan sayısı eşit olmasına rağmen biyodizel ilavesi ile artan oksijen içeriği özellikle deneyler tam yük durumunda yapıldığı için biyodizel karışımlarında tutuşma gecikmesinin kısa sürmesinin nedeni olarak düşünülmüştür.

Yanma sürelerinin motor devri arttıkça arttığı görülmüştür. Ayrıca biyodizel karışımlarının yanma süresinin dizel yakıtla kıyasla daha kısa olduğu görülmektedir. Biyodizel karışımlarında tutuşma gecikmesinin daha uzun sürmesi, dolayısıyla tutuşma gecikmesi sırasında silindirde biriken yakıtın hızla yanması nedeniyle yanma süresi dizel yakıtla göre daha kısa sürmüştür [14]. Ayrıca dizel yakıtın oksijen içeriğinin bulunmaması nedeniyle biyodizel karışımlarına göre art yanma periyodunu uzattığı böylece daha uzun yanma süresine neden olduğu düşünülmüştür."

Tablo 4. Püskürtme ve yanma karakteristikleri.

| Motor Devri (dev/dak) | Yakıt | Tutuşma Gecikmesi (°KMA) | Püskürtme Başlangıcı (°KMA) | Yanma Başlangıcı (°KMA) | Yanma Sonu (°KMA) | Yanma Süresi (°KMA) |
|-----------------------|-------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|
| 1600 | D70 | 7,73 | -11,7 | -3,97 | 28,14 | 32,11 |
| | D90 | 7,71 | -11,4 | -3,69 | 28,04 | 31,72 |
| | D100 | 7,85 | -12,1 | -4,25 | 30,74 | 34,98 |
| 2000 | D70 | 8,47 | -10,6 | -2,13 | 30,51 | 32,64 |
| | D90 | 8,5 | -10,2 | -1,7 | 30,59 | 32,28 |
| | D100 | 8,79 | -10,8 | -2,01 | 32,25 | 34,25 |
| 2400 | D70 | 9,43 | -9,9 | -0,47 | 32,66 | 33,13 |
| | D90 | 9,32 | -9,5 | -0,18 | 32,76 | 32,94 |
| | D100 | 9,53 | -10 | -0,47 | 34,98 | 35,45 |
| 2800 | D70 | 10,14 | -8,9 | 1,24 | 35,8 | 34,56 |
| | D90 | 10,04 | -8,5 | 1,54 | 35,82 | 34,28 |
| | D100 | 10,36 | -9,1 | 1,26 | 38,4 | 37,14 |

Tablo 4(devam). Püskürtme ve yanma karakteristikleri.

| Motor Devri (dev/dak) | Yakıt | Tutuşma Gecikmesi (°KMA) | Püskürtme Başlangıcı (°KMA) | Yanma Başlangıcı (°KMA) | Yanma Sonu (°KMA) | Yanma Süresi (°KMA) |
|--------------------------|-------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------|
| 3200 | D70 | 10,98 | -7,8 | 3,18 | 37,99 | 34,81 |
| | D90 | 10,85 | -7,3 | 3,55 | 39,33 | 35,79 |
| | D100 | 10,97 | -7,8 | 3,17 | 40,06 | 36,89 |

Maksimum silindir basıncı, maksimum silindir basınç yeri ve maksimum ısı salınımı değerleri Tablo 5'te gösterilmiştir. Maksimum silindir basıncı incelendiğinde, tutuşma gecikmesi değerlerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle biyodizel karışımlarının motorine oranla bütün devirlerde hemen hemen aynı çıktığı görülmektedir.

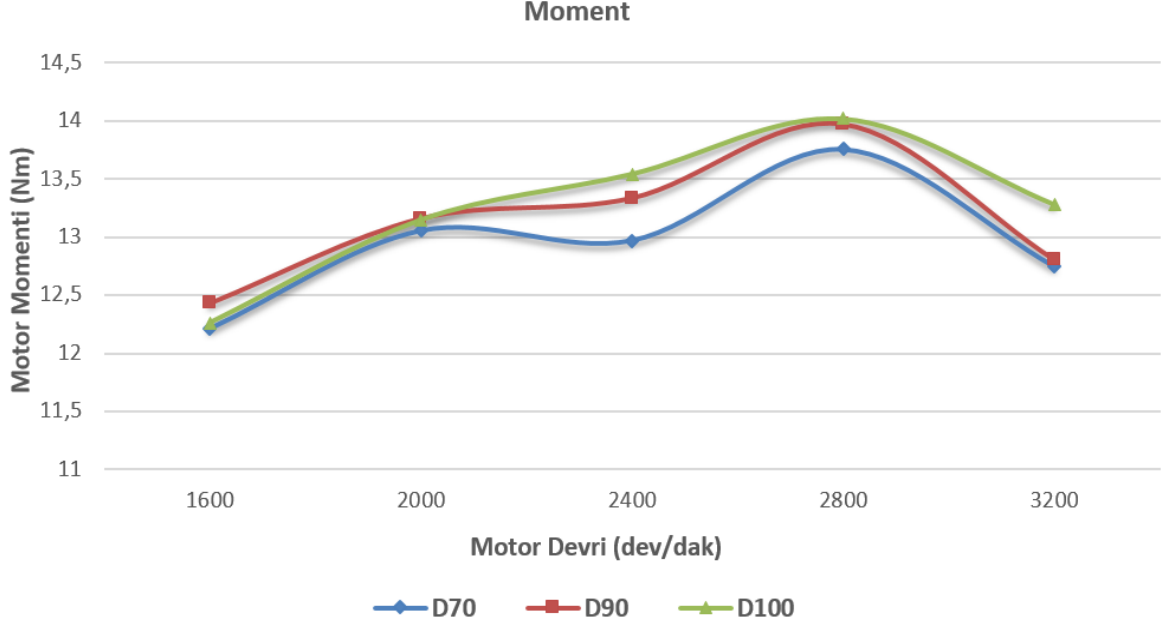
Ayrıca maksimum silindir basınçlarının motor devrinin artmasıyla düştüğü görülmüştür. Bu durum, devir arttıkça maksimum silindir basıncının elde edildiği krank açılarındaki görüleceği gibi üst ölü noktadan ileri doğru bir kayma göstermesiyle açıklanabilir. Biyodizel yakıt karışımları aynı devirde çalıştırıldığında ise karışımdaki biyodizel miktarının artmasıyla maksimum silindir basıncı da artmaktadır.

Maksimum ısı salınımı incelendiğinde, motor devrindeki artışla beraber maksimum ısı salınım değerlerinin azaldığı ve biyodizel karışımlarının motorine oranla daha düşük maksimum ısı salınım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durumu biyodizel karışımlarının tutuşma gecikmelerinin düşük olmasıyla açıklayabiliriz. Tutuşma gecikmesi esnasında silindirde biriken yakıt sebebiyle yanma işlemi aniden oluşmakta ve yanma reaksiyonu daha çok kontrolsüz yanma fazında oluşmaktadır.

Tablo 5. Isı salınımı ve maksimum silindir basıncı değerleri ve yeri.

| Motor Devri (dev/dak) | Yakıt | Maksimum Silindir Basıncı Yeri (°KMA) | Maksimum Silindir Basıncı (bar) | Maksimum Isı Salınımı (J/°KMA) |
|--------------------------|-------|--|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1600 | D70 | 6,60 | 79,55 | 26,72 |
| | D90 | 7,11 | 79,25 | 26,52 |
| | D100 | 6,40 | 80,28 | 27,14 |
| 2000 | D70 | 7,49 | 77,15 | 24,78 |
| | D90 | 7,75 | 76,31 | 24,67 |
| | D100 | 7,24 | 77,36 | 25,08 |
| 2400 | D70 | 8,16 | 74,02 | 25,07 |
| | D90 | 8,59 | 73,37 | 23,99 |
| | D100 | 7,91 | 74,49 | 25,01 |
| 2800 | D70 | 9,63 | 70,25 | 24,73 |
| | D90 | 10,28 | 69,26 | 23,90 |
| | D100 | 9,98 | 70,59 | 24,28 |
| 3200 | D70 | 8,80 | 65,09 | 24,12 |
| | D90 | 9,38 | 64,11 | 23,70 |
| | D100 | 9,04 | 65,35 | 24,07 |

Şekil 1'de deney yakıtlarının moment değerleri verilmiştir. Dizel yakıtın moment değerleri biyodizel yakıt karışımlarıyla kıyaslandığında genellikle daha yüksek olduğu görülmektedir. Deneylerde elde edilen maksimum moment 2800 dev/dak'ta dizel yakıt ile 14,01 Nm olarak bulunmuştur. Biyodizel yakıt karışımlarındaki en büyük moment ise yine 2800 dev/dak D90 karışımı ile 13,96 Nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 1. Motor moment değişimi.

Yakıtların performans üzerindeki etkileri kıyaslarlarken incelenen önemli parametrelerden birisi de özgül yakıt tüketimidir. Özgül yakıt tüketimini etkileyen en önemli faktör yakıtın ısı değeridir [13]. D100, D90 ve D70 yakıtlarının özgül yakıt tüketimi değerleri Şekil 2’de gösterilmiştir. Özgül yakıt tüketimi en az, maksimum momentin elde edildiği devir ve yakıt olan 2800 dev/dak’ta D100 yakıtı ile elde edilmiştir. Dizel yakıt bütün devirlerde biyodizel yakıt karışımlarından daha az özgül yakıt tüketim değerlerine sahiptir. Özgül yakıt tüketimi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$be = \frac{m_y}{p_e} \times 3600$$

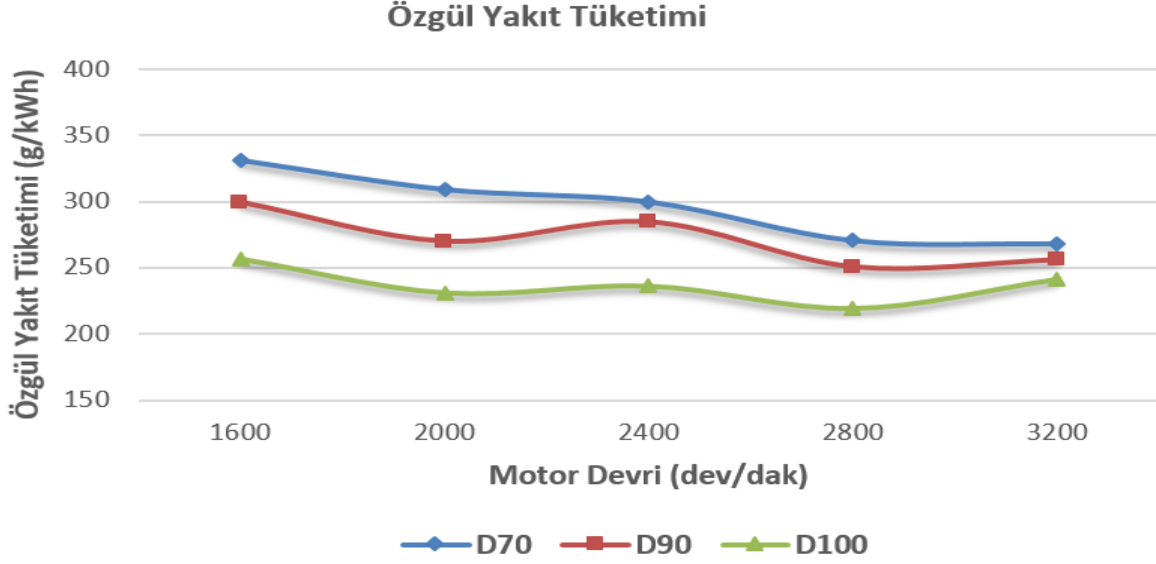
Bu formülde;

P_e = Efektif güç (kW),

m_y = Yakıt tüketimi (g/s),

be = Özgül yakıt tüketimi (g/kWh),

olarak ifade edilir.



Şekil 2. Özgül yakıt tüketiminin tam yükte farklı devirlere göre değişimi.

Yakıtların motor performansına etkilerini karşılaştırırken belirleyici olan bir diğer parametre de ısı verimidir. Isıl verimi motordan alınan faydalı gücün motora sürülen enerji miktarına oranı olarak açıklanabilir. Şekil 3'te ısı verimi grafiği gösterilmiştir. Tüm yakıtlar için maksimum ısı verim maksimum momentin elde edildiği 2800 dev/dak'ta elde edilmiştir. Isıl verim hesabı aşağıdaki denklemlerle yapılmıştır.

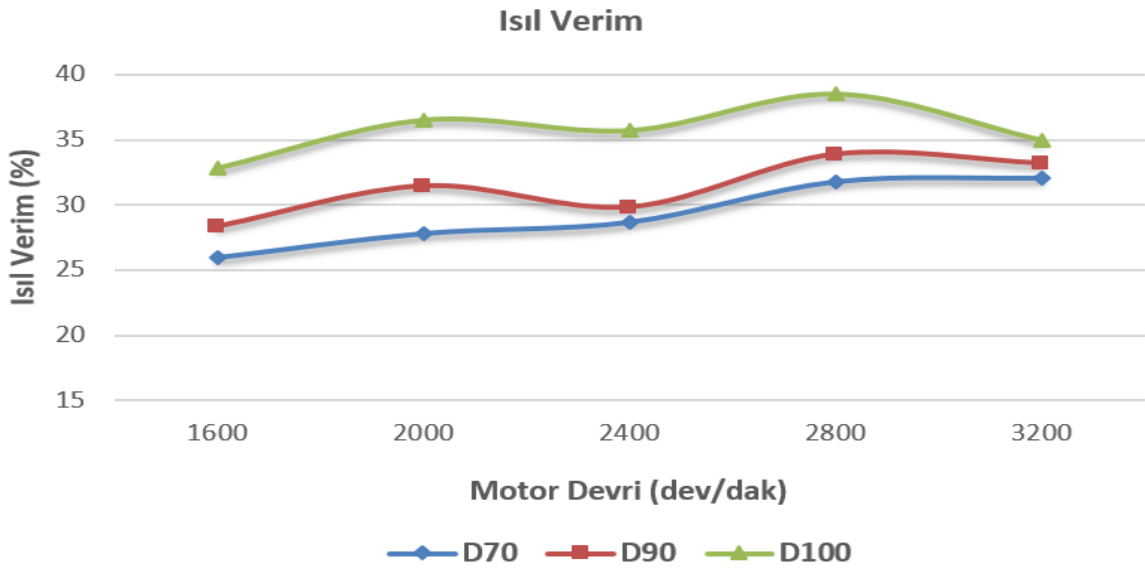
$$n_t = \frac{P_e}{Q_e} = \frac{P_e}{m_y \times H_u}$$

Bu formülde;

P_e = Efektif güç (kW),

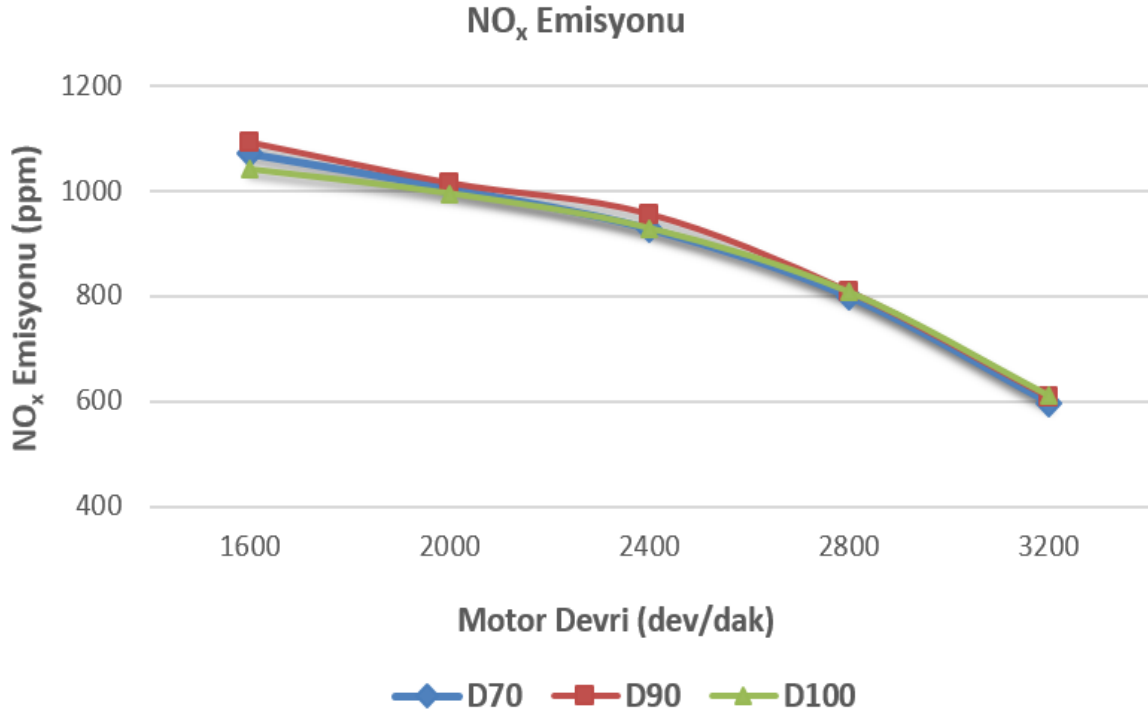
m_y = Yakıt tüketimi (g/s),

H_u = Yakıt alt ısı değeri (MJ/kg), olarak ifade edilir.



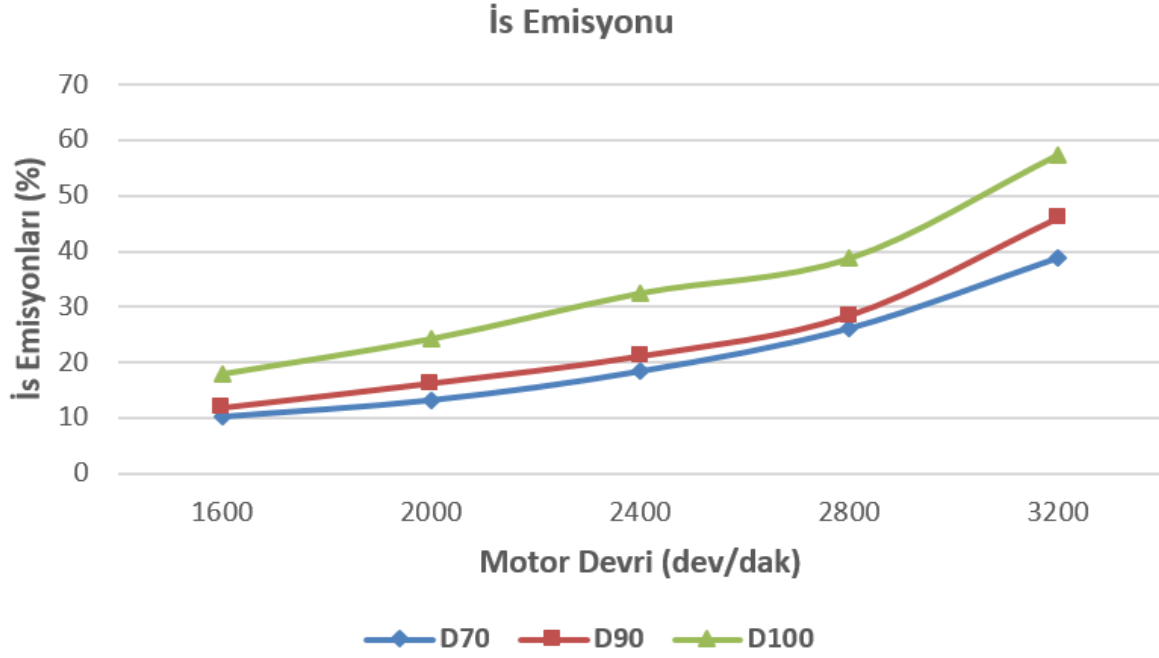
Şekil 3. Isıl verimlerin değişimi.

Deney yakıtlarının NO_x değerleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde NO_x değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte özellikle alt devirlerde biyodizel içeriğindeki oksijen içeriğinin NO_x emisyonunu bir miktar arttırdığı görülmektedir. NO_x emisyonları oluşumu en çok silindir içi sıcaklığına dolayısıyla silindir içi basınçlarına bağlı olmakla birlikte bu sıcaklığı ve basıncı etkileyen püskürtme zamanı, yanma süresi, türbülans, yakıt özellikleri ve silindir içindeki oksijenin yerel konsantrasyonuna bağlıdır. Grafik incelendiğinde NO_x değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Devir arttıkça yanma süreleri krank açısı olarak hemen hemen aynı kalırken süre olarak azalmaktadır. Ayrıca maksimum silindir basıncının azalması ve maksimum silindir basıncının elde edildiği krank açısının üst ölü noktadan uzaklaşması silindir içi sıcaklığını dolayısıyla NO_x oluşumunu azaltmıştır.



Şekil 4. NO_x emisyon değişimi.

Motor devrine bağlı olarak is emisyon değerlerindeki değişim Şekil 5'te gösterilmiştir. Maksimum is emisyon değeri en yüksek devirde dizel yakıt ile elde edilmiştir. Yakıtlardaki biyodizel oranı arttıkça biyodizel yakıt karışımındaki oksijen miktarının yüksek olmasına bağlı olarak is emisyon değerlerinin de düştüğü görülmektedir. Ek olarak motor devri arttıkça yanmaya süresi zamane cinsinden azaldığından is emisyonları da artış göstermiştir.



Şekil 5. İs emisyon değişimi.

IV. SONUC

Yapılan çalışmanın sonucunda deri endüstrisi atık yağından biyodizel yakıt elde edilmiştir. Üretilen biyodizel yakıt, motorin ile hacimsel olarak (%10 ve %30) karıştırılarak yakıt karışımları elde edilmiş ve referans yakıt olarak motorin ile karşılaştırılmıştır. Yapılan testler hava soğutmalı, tek silindirli ve dört zamanlı dizel motorda gerçekleştirilmiştir. Motor farklı motor devirlerinde (1600, 2000, 2400, 2800, 3200 dev/dak) ve tam yükte çalıştırılmıştır. Test esnasında motorun performans değerleri, egzoz emisyon değerleri ve yanma karakteristiği tespit edilmiştir. Çalışma sonunda çıkarılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Deri işleme endüstrisinde açığa çıkan atık yağın gelişigüzel bertarafı yüzünden ortaya çıkacak çevre kirliliğini ve ayrıca yine bu atıkların bertarafı için harcanan maliyeti azaltma potansiyeli bulunmaktadır.
- Biyodizel ısı değerinin motorine kıyasla düşük çıkması, moment ile ısı verim değerlerindeki düşüşü ve özgül yakıt tüketimindeki artışı açıklamaktadır.
- Biyodizel karışımları oksijen içeriğine bağlı olarak daha az is emisyonuna neden olurken NO_x emisyon değerleri ise dizel yakıtı oldukça yakın olduğu görülmüştür.
- Deri endüstrisi atık yağından üretilen biyodizelin motorin ile benzeyen özellik göstermesi ve motor aksamı üzerinde herhangi bir tadilat yapılmadan çalışabilmesi ve is emisyonu değerlerinde iyileştirmeye neden olması, dizel motorlar için alternatif bir yakıt olabileceğini göstermektedir.

V. KAYNAKLAR



- [1] J. V. Gerpen, "Biodiesel Processing and Production," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no.10, pp. 1097-1107, 2005.
- [2] E. Alptekin ve M. Canakci, "Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat," *Fuel*, vol. 90, no.8, pp. 2630-2638, 2011.
- [3] A.O. Emiroğlu, A. Keskin, M. Şen, "Experimental investigation of the effects of turkey rendering fat biodiesel on combustion, performance and exhaust emissions of a diesel engine," *Fuel*, vol. 216, pp. 266-273, 2018.
- [4] A. S. Altınsoy, "Biyodizel üretimi, motorlarda kullanımı ve Türkiye'deki kaynakların incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2007.
- [5] Ő. Altun, M. Lapuerta, "Properties and emission indicators of biodiesel fuels obtained from waste oils from the Turkish industry," *Fuel*, vol. 128, pp. 288-295, 2014.
- [6] A. N. Özsezen, M. Eyidoğan, A. Türkcan, E. Alptekin, A. Őanlı, M. Çanakcı ve İ. Kılıçaslan, "Binek tipi bir taşıtta katalitik konvertör veriminin deneysel olarak incelenmesi," *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, c.1, s. 1, ss. 1-7, 2009.
- [7] B. Freedman, E. H. Pryde ve T. L. Mounts, "Variables affecting the yields offatty ester from transesterified vegetable oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no.10, pp. 1638-1643, 1984.
- [8] T. W. Ryan, L. G. Dodge ve T. J. Callahan, "The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines," *J. Am.Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no.10, pp. 1610-1619, 1984.
- [9] N. P. Bahadur, D. G. B. Boocock ve S. K. Konar, "Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: evaluation of fuel properties," *Energ. Fuel*, vol. 9, no.2, pp. 248-256, 1995.
- [10] R. E. Tate, K. C. Watts, C. A. W. Allen ve K. I. Wilkie, "The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300°C," *Fuel*, vol. 85, no. 7-8, pp. 1010-1015, 2006.
- [11] P. S. Caro, Z. Mouloungui, G. Vaitilingom ve J. C. Berge, "Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines," *Fuel*, vol. 80, no.4, ss. 565-574, 2001.
- [12] S. K. Tyson, "Biodiesel handling and use guidelines," National Renewable Energy Laboratory, Report NREL/TP-580-30004, ss. 1-17, 2001.
- [13] M. S. Graboski ve R. L. Mc Cormik, "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines," *Prog. Energ. Combust*, vol. 24, no. 2, pp. 125-164, 1998.
- [14] M. Şen, A.O. Emiroğlu ve A. Keskin, "Production of biodiesel from broiler chicken rendering fat and investigation of its effects on combustion, performance and emissions of a diesel engine," *Energy Fuels*, vol. 32, no. 4, pp. 5209-5217, 2018.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Operating Room Scheduling by Using Hybrid Genetic Algorithm

 Tunahan TİMUCİN ^{a,*},  Serdar BİROĞUL ^b

^a Department of Computer Engineering, Faculty of Engineering, Düzce University, Düzce, TURKEY

^b Department of Computer Engineering, Faculty of Engineering, Düzce University, Düzce, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: tunahantimucin@duzce.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.946453

ABSTRACT

Hospitals are among the most important institutions of today. For hospitals, efficient use of operating rooms is of great importance. Efficient use of operating rooms is a problem that needs to be solved. The operating room scheduling problem is a very complex problem with large number of constraints. This type of problem called as NP-Hard type problem. NP-Hard type problems do not consist of polynomial values. Therefore, the solution of these problems is very complex and difficult. Solutions consisting of polynomial values can be solved effectively with existing mathematical methods. However, more effective algorithms were needed to solve NP-hard type problems. As a result of the studies, many heuristic, meta-heuristic algorithms such as Genetic Algorithm, Particle Swarm Optimization, Simulated Annealing, Taboo Search Algorithm have been developed to solve the complexity of NP-Hard problems. In this article, the operating room scheduling problem solved with a hybrid genetic algorithm. In this solution, it shows how the algorithm affects the solution area in the changes in the number of surgeons, operating rooms and operating room reservations, which are among the operating room parameters. In the developed software, C# programming language has been preferred in order to provide comfortable use of the end user.

Keywords: Operating room scheduling, Genetic algorithm, Repair operator, Constrained optimization.

Hibrit Genetik Algoritma Kullanarak Ameliyat Odası Çizelgeleme

ÖZ

Günümüzün en önemli kurumlarının başında hastaneler gelmektedir. Hastaneler için ise ameliyathanelerin verimli kullanılması büyük önem taşımaktadır. Ameliyathanelerin verimli kullanımı çözülmesi gereken bir problemdir. Ameliyat odası çizelgeleme problemi, kısıt sayısı çok fazla olan, oldukça karmaşık bir problemidir. Bu tip problemler, NP-Hard tipi problem olarak adlandırılmaktadır. NP-Hard tipi problemler polinomik değerlerden oluşmazlar. Bu yüzden, bu problemlerin çözümü de çok karmaşık ve zordur. Polinomik değerlerden oluşan çözümler mevcut matematiksel yöntemlerle etkili bir şekilde çözülebilmektedir. Ancak NP-hard tipi problemlerin çözümü için daha etkili algoritmalara ihtiyaç duyulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, Genetik Algoritma (GA), Parçacık Sürüsü Optimizasyonu, Benzetilmiş Tavlama, Tabu Arama Algoritması gibi sezgisel veya meta-sezgisel çok sayıda algoritma, NP-Hard problemlerin karmaşıklığını çözmek için geliştirilmiştir. Bu makalede, hibrit bir genetik algoritma ile ameliyat odası çizelgeleme problemi çözüme ulaştırılmıştır. Bu çözümden, algoritmanın, ameliyathane parametrelerinden olan, cerrah sayısı, ameliyat odası sayısı ve ameliyathane rezervasyon sayısının değişimlerinde, çözüm alanını nasıl etkilediği gösterilmiştir. Geliştirilen yazılımda, son kullanıcının rahat kullanımını sağlamak için, C# programlama dili tercih edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ameliyat odası çizelgeleme, Genetik algoritma, Tamir operatörü, Kısıtlı optimizasyon.

I. INTRODUCTION

Due to reasons such as today's developing technology, changing economy and a wide range of consumer needs, enterprises have to keep up with these conditions and provide income balance. Enterprises can continue their existence as long as they keep up with developments. The most important step for the continuity of the enterprise is the planning, organization and implementation phase of the income expenditure and savings balance. For this purpose, all enterprises, institutions and organizations from the smallest to the largest give weight to this planning and shift their resources in this direction.

The world population balance is constantly changing and increasing rapidly. This increase brings together the variety of diseases together with the collective life. Hospitals are the most important institutions of this world order. When this situation is combined with the increase in the average age, the number of patients on the waiting list in hospitals increases significantly. The economic aspect of this situation is also important. Hospitals, like all institutions, want to minimize the cost and provide a quality health service as possible. Hospitals allocate one of the largest budgets for operating rooms.

The number of patients waiting for surgery in hospitals is increasing over the years. The calculations also show that observed in Turkey. Calculations from 2002 to 2014 show that the increase in the total annual number of surgeries is more than 8 times [1]. The calculations show that one out of every six people in the world has had a major or minor surgery. Hospitals use many methods to optimize the cost-quality balance. One of the most frequently used methods in recent years has been to benefit from technology and apply to software programs. The main reason for the increasing importance of software programs and other technological tools is to eliminate or minimize the errors of the human factor.

With scheduling, it is possible to ensure that the steps and activities required for all operations such as providing a service and producing a product are placed in the time schedule. Scheduling also determine critical dates such as start, end times, making a sequence of when the transactions will be made and determining which areas will be ready for the new job. There are varieties of optimization problems that can be scheduled. Some of those; Operation Room Scheduling, Workshop Scheduling, Course Scheduling, Nurse Scheduling, Fast Train Scheduling, Vehicle and Driver Scheduling etc. scheduling can be applied for many problems. All these scheduling problems are tried to be solved by using software programs.

While many programs have been done for the operating room scheduling problem and even though it is desired to approach the reality, it is ignored many conditions during the program. The programs made due to these ignored conditions do not correspond to real life and cannot be adapted. In order to find a solution to this problem, many new algorithms and new approaches have been applied and the closest solution is tried to be found.

There are various types of optimization problems in the literature. While some of these problems can be solved by mathematical methods, various algorithms are needed to solve some of them. The more complex and large the problem is, the more difficult it is to solve it with mathematical methods. For this reason, heuristic, meta-heuristic algorithms have been developed to solve problems with a lot of complexity. In general, the concept of meta-heuristic is explained as a heuristic method designed to direct the intuitions specific to each problem to reach quality solutions [2]. It has a meta-heuristic, wide field of study. It ranges from simple search algorithms to the highest level of complexity learning problems. As an example of these algorithms; Genetic Algorithm, Ant Colony Algorithm, Simulated Annealing, Taboo Search, Variable Neighbor Search can be given as examples [3].

II. PROBLEM DEFINITION

In this section, the basics of the Operating Room Scheduling problem discussed in this article are presented. To solve this problem, a program solution module has been realized in hospitals which is one of the most important enterprises of our day, which can help to minimize the waiting time for elective patients by minimizing the total cost.

To solve operating room scheduling problem, it is necessary to understand its specific features and the conditions. In this way, all the facilities required for operating rooms should be understood and appropriate solution methods should be applied. The fact that the decisions to be taken is in compliance with the emergency patient entrances and the restrictions on the available resources will increase the success in making the solution healthier. The priorities mentioned here are; the time of entry and exit of the operating rooms, the capacity status of the beds before and after the operation (It is important for consideration in scheduling), the equipment condition to be used during the operation. In a hospital, the operations can be planned at various time intervals. These schedules can be prepared daily, weekly (Monday to Friday) or in the medium term. Hospitals have to divide the operations into time periods according to their capacity and working status. Otherwise, exceeding the time limits and the emergence of overtime may cause the hospitals to remain in a difficult position.

There are two types of patients; patients arriving by appointment system and coming in emergency. Since patients who require an appointment are specific, it is possible to make a comfortable time planning for such patients. However, it cannot be planned for patients coming to the emergency to be treated according to their condition after the arrival. In this paper, because the emergency patients are not able to plan, the emergency patients are directed to a different hospital or they are directed to another operating room which is kept constantly ready for emergencies and not included in the table in this article.

In this article, the number of patients to be involved in the planning and what surgery will be determined is clear. The duration of each operation may vary and the operation times may vary depending on the extra cases that may occur during the operation. For the implementation of scheduling, the operation hours and the duration of the operating room preparation for the next surgery were fixed by taking into account the mean operative times. Operating rooms may have different characteristics and equipment depending on the operation characteristics. However, in this study, it is accepted that this limitation of the operating rooms may increase the leisure time and may negatively affect the emergency patients which may be included later. So, it is accepted all the operating rooms are equipped with the same equipment that can be used in the same and determined types of operations.

III. OPERATING ROOM SCHEDULING AND OPTIMIZATION

In the first part, it was mentioned that a high amount of budget was allocated for operating rooms, which are the most important parts of hospitals. This section includes the literature response of the operating room scheduling problem and an examination of solutions. While reviewing the literature, the parameters affecting the operating room scheduling problem are also revealed.

There are several review papers addressing the timing of the surgery room [4-6]. In a study conducted in 2013, 3 operating room scheduling problems were examined. In addition, an integrated research framework and planning method are presented for these problems [7]. One of the three strategies can be used in the planning of operating rooms: block scheduling, modified block scheduling and open scheduling [8].

The integer linear programming model proposed by Marques et al. is aimed to ensure the highest profit rate and minimization of costs for hospitals. For this purpose, they performed weekly and elective operating room scheduling separately [9]. In a similar study, Conforti et al. solved the problem of daily and weekly operating room scheduling, provided that restrictions were applied to surgeons who were not working [10]. Marques et al., who previously proposed an integer linear programming model, later proposed a genetic algorithm-based solution approach, but did not give detailed information about the solved examples [11]. Khambhammettu and Persson developed a simulation with the complex integer linear programming method in the surgical room schedules (preoperative, perioperative and postoperative surgery) and analyzed the results with the Friedman test and used the actual data collected from a local hospital to evaluate the proposed model [12]. Molina-Pariente et al., while solving the weekly operating room scheduling problem, compared 17 meta-heuristic algorithms and tried to present the algorithm with the highest efficiency. They aimed to minimize the waiting period of the patients with this method, which uses clinical prioritization method and has been tried once before [13]. Guido and Conforti have proposed a multi-purpose integer linear programming model that aims to plan and manage hospital operating room teams efficiently and develop a hybrid algorithm based on genetic algorithms, aiming at combining the tactical and operational phases during the operation [14].

Xiang et al. integrate surgical planning issues, their roles, expertise, quality and availability with nurse list restrictions in real life. They applied a mathematical model and an ant colony algorithm to this problem and included the suitability of nurses for this problem [15]. Latorre-Núñez et al. discussed the operation rooms, postoperative anesthesia recovery, the resources required by the surgery, and emergency surgery for the first time in surgery room planning. Bouguerra et al., who proposed mathematical models, developed an integer linear programming for small sized problems and a genetic algorithm and constructive-heuristic based heuristic algorithm for larger samples [16,17]. Saadoui et al. treated the resources in two parts (recovery beds and operating rooms) and arranged it in this way. They aimed the solution by using the backpack model for the selection of intra-day operations and the mixed integer programming model for the optimization of the timing of the surgery [18]. Xiang et al. developed the Ant Colony Algorithm to effectively solve such scheduling problems by observing the similarities between the Flexible Work Office Planning Problem and the Operating Room problem [19].

Aringhieri et al. when a surgical section with a fixed number of operating rooms and a variety of features sharing the bed postoperatively was given, they examined the jointly operating room (OR) and advanced scheduling problem. They aimed to plan the operation room and the decision levels at the same time at the weekend. They developed a 0-1 linear programming formulation to prove that the problem was NP-Hard and then developed a 2-level (Tabu and Greedy) meta-heuristic algorithm for solving the problem [20]. Razmi et al. mostly focused on planning unique elements of hospitals (C-Arm Imaging Equipment). In this study, a model for operating room planning is described under a unique equipment constraint. In the first stage, there is a coefficient factor in the use of this unparalleled equipment for programming in the uncertainty of using outstanding equipment in a unique equipment, in the second stage, in emergency surgeries and for surgeons at the third level [21]. In addition to standard scheduling constraints, Wang et al. introduced the idea that many additional restrictions on human and material resources encountered in real life should be taken into account and developed 2 models using mixed integer and constrained programming techniques [22]. Riise et al. applied the adaptive structure and improvement algorithm in the problem, which they examined in three groups as daily, weekly and patient admission [23].

Dios et al. presented a Decision Support System for surgical planning currently in use in a few Surgical Units in one of the largest hospitals in Spain, supporting decisions on the appointment of dates and operating theaters to patients in a waiting list [24]. Murray et al. developed a training room simulation for educational purposes [25]. Castro and Marques, who applied standard convex-hull and large-M techniques to integer or complex-integer linear programming, focused on a short-term program on the selection of priority patients from the waiting list [26]. Abedini and colleagues have traditionally proposed a multi-step approach and a rule of priority to establish the starting sequence in the bin-packing model, which is an important method for the operation room block timing [27]. Apart from these studies, there are also studies that address the different aspects of the problem. For example, Beroule et al. have

prioritized the sterilization of operating room equipment [28]. However, Alamedaa and Macario highlighted the role of the hospital administrator in their work and expanded the range of work in this field [29]. Veen-Berkx et al. evaluated the policy consequences of emergency surgical intervention capacity in terms of OR use in all elective ORs. The aim is to create a more effective plan with less surgery, and a timeout with a very low time [30]. Riet and Demeulemeester review literature on OR planning, including both elective and non-elective patient categories [31]. Siqueira et al. presented an optimization problem that designed periodic surgery. They presented an optimization method that designed a periodic surgical allocation plan and a recovery bed use plan, with a view to balancing long-term patient inputs and oscillations, as all surgical operations would be performed on time [32]. Roshanaei et al., with the Benders parsing approach, converts the IP (Internet Protocol) model to an integer position and backpack based allocation to the main problem and multiple packaging IP sub-problems [33].

Landa et al. A hybrid two-phase optimization algorithm that uses the potential of neighborhood search techniques with Monte Carlo simulation has been developed. An integer linear stochastic formulation was given for each sub-problem and aimed to provide an effective algorithmic framework to solve the common progression and assignment scheduling problem, taking into account the uncertainty inherent in surgical times [34]. As a result of the growing demand for health services, China's big city hospitals have faced extremely complicated, delicate and complex operating room planning problems. Xiao et al, tried to obtain a solution by using the Sample Average Approximation approach in order to prevent the cost of cancellations and cancellations due to an explosion of waiting lists. They solved the three-stage patient registry problem using sample mean approach methods and corresponding optimization techniques [35]. Jebali and Diabat, advocated that operating room planning was important in the evaluation of ICU (Intensive Care Unit) beds, including when the patient required an intensive care unit after surgery, and developed a specific Sample Mean Approach algorithm to solve the Model [36].

IV. GENETIC ALGORITHM

Genetic Algorithm is known as an optimization algorithm that works with the principle of parameter coding as well as using random search methods while reaching the solution. The data set given to the algorithm is coded to find the best and healthiest solution.

Genetic Algorithm has been developed and coded by taking into account the reproduction patterns of living beings in nature. The principle is that the strong and the good as in the living things should stand out and survive, and that the weak will disappear over time. A genetic algorithm does not evaluate all the possible solutions that apply to a problem, evaluates only the necessary parts of the problem in order to go to the solution more quickly. For this reason, GA is an appropriate algorithm for small and uncomplicated problems as well as large and complex problems. The genetic algorithm, which was first announced in 1967, realized its real evolution with John H. Holland [37]. Holland strengthened the foundations of the genetic algorithm with the machine he proposed. In addition, he explained the integration of the genetic algorithm into artificial intelligence problems in his book where he describes the adaptation of natural and artificial systems [10]. It is also Holland who considers the Genetic Algorithm as an abstract evolution. Goldberg [38], explained how to apply the genetic algorithm to machine learning and search optimization and announced the algorithm he used for the gas pipeline project as an example at the academic level [11].

Genetic Algorithm is an algorithm that has been studied practically and theoretically in a wide range of fields. The areas where they are actively used are as follows; Scheduling Problems, Game Programming, Finance and Marketing, Optimization Problems, Mathematical Problems, Automatic Programming and Information Systems, Mechanical Learning, Routing Problems, Population Genetics [39].

A. BASIC GENETIC ALGORITHM

In addition to the basic functions that are precisely encoded in each problem, the genetic algorithm can also have genetic operators that require differences for each problem. In order to increase the algorithm quality, all planning should be made beforehand, constraints and operators to be used should be determined. General steps of Genetic Algorithm and some methods and operators that can be developed specific to the problem are shown below.

- All solutions in the search space are coded as arrays.
- Depending on the problem, a random set of solutions is usually created and considered as the initial population.
- Fitness values are calculated for each sequence. These values indicate the quality or health status of each sequence (chromosome).
- Arrays (chromosomes) are randomly selected according to a given probability value and sent to the matching pool.
- The Crossover operator is applied to the matching chromosomes.
- Mutation operator is applied to selected chromosomes.
- A new population is created with these new generation individuals.
- Return to Step 3 with the new population created.
- These processes are considered to be the best individual solution according to the purpose function, whether it has reached the specified generation number or applying another termination criterion.

The Genetic Algorithm basically has 4 operators.

- I. Crossover Operator
- II. Mutation Operator
- III. Reproduction Operator
- IV. Parameter coding operator

* The Repair Operator, which should be applied in constrained optimization problems, has been applied in addition to these 4 operators in the operating room scheduling problem, which is a limited optimization problem. In many studies in the literature, the operators of crossover operate, mutation operate and reproduction process in classical GA are described in detail. We did not give a detailed description of these operators in order to decrease the content.

B. REPAIR OPERATOR

In very limited optimization problems such as operating room scheduling, after the Crossover and Mutation operators are applied, the gene information of the offspring in the population pool is lost or in a different position than it should be. This situation leads the algorithm towards deadlock. The solution is to apply the Repair Operator, which has been developed specifically for the problem to individuals in each generation. For this reason, the Repair Operator was used in addition to the existing operators in this study.

Corrupted genes of chromosomes that have lost their normal sequence are corrected by the Repair Operator. This feature is why the Repair Operator is also named by the name Correction Operator. Let's consider a chromosome sequence made up of numbers 0-9. Let's say 2 chromosomes are produced from these numbers. The genes lost after the Crossover Operator was applied are shown in Figure 1.

Following the introduction of the Crossover Operator, genes 5 and 6 appear to have disappeared in the first individuals in the new generation. The Repair Operator should be used to correct the disrupted sequence, replace these lost genes, and create healthy generations. Figure 2 shows the repaired chromosome.

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|--|---|---|
| Individual 1 | : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | | 5 | 6 | 7 | | 8 | 9 |
| Individual 2 | : | 7 | 3 | 4 | 2 | 0 | | 1 | 9 | 7 | | 3 | 4 |
| Child 1 | : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 9 | 7 | | 8 | 9 |
| Child 2 | : | 7 | 3 | 4 | 2 | 0 | | 5 | 6 | 7 | | 3 | 4 |

Figure 1. Without using repair operator

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Repair Template | : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| | | | | | | | | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | |
| Child 1 | : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 9 | 7 | | 8 | 9 |
| Repaired | : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 | 8 | 9 | 5 | 6 | | |

Figure 2. Using repair operator.

V. USING GENETIC ALGORITHM IN CONSTRAINED OPTIMIZATION PROBLEMS

Optimization refers to the most efficient use of all resources (money, equipment, raw materials, capacity, labor). In addition, with optimization, targets such as maximizing profit and maximum capacity utilization with the least cost are achieved in the problem to be solved. The biggest challenge in optimization is the excess of problem constraints. This problem has enabled the field of limited optimization problems, which is a new field in the field of optimization, to be added to the literature. New techniques and algorithms have been developed to solve these problems. In the literature, there are many limited optimization problems such as operating room scheduling, nurse work schedule scheduling, and lesson scheduling.

Various methods are used to solve such problems. Reaching a solution through the penalty function is one of these solutions. In this method, chromosomes that do not comply with the restrictions determined before coding are punished. Each specified penalty per constraint is added to the chromosome that does not comply with the constraint (the amount of penalty may vary depending on the importance of the constrained). This method ensures that all chromosomes and genes that do not comply with the hard and soft constraints are punished by the penalty coefficient of each violated constraint (each type of constraint can have a different penalty). These penalties are included in the algorithm as one of the evaluation parameters. The fitness function can be defined as the function that gives a measure of the proximity of an element in the population to the desired result. For example, Let N be an array and get the maximum value of f (x) function as shown in (1) and (2).

In this function, fitness of the i. element;

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N f_i \tag{1}$$

$$\frac{f_i}{\bar{f}} \tag{2}$$

In constrained optimization problems, penalty points are calculated according to all constraints and then the fitness function is calculated as shown in (3) and (4).

Total Penalty Points (All Constraints),

$$\sum_{k=0}^t \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^l P_k * C_{ij} \tag{3}$$

$$(f) = \frac{1}{1 + (\sum_{k=0}^t \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^l P_k \times C_{ij})} \tag{4}$$

*n = number of chromosome l = number of gene, t = number of constraints, Cij= j. gene which has a penalty in i.chromosome, Pk= penalty value belong k.constraint

A. APPLICATION PARAMETER ENCODING

How the values are expressed is very important. Binary coding is incompatible for operating room scheduling. Coding with real numbers will complicate the problem. Therefore, Value Encoding is the most suitable encoding for this kind of problem. Value encoding is divided into sub-branches within itself (Integer encoding, Fraction Coding, etc.) In this article, it was determined that the most appropriate coding method for the operating room scheduling problem is integer coding, which is one of the value coding methods.

In this coding method, chromosomes and genes are expressed with integers. Figure 3 shows the integer encoding used in encoding the algorithm.

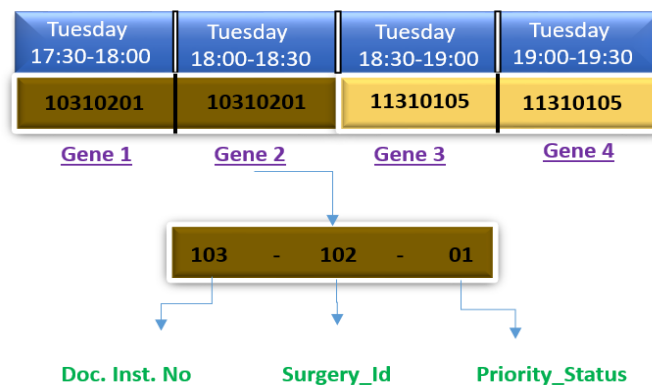


Figure 3. Chromosome structure [40,41].

Chromosomes are formed by the combination of genes, and the population is formed by the combination of chromosomes. The 4 genes used in the algorithm are shown in Figure 3. 1 gene consists of the combination of integers combined with 8 different representations. The institution code of the surgeons in the hospital is represented by the first 3 integers. The next 3 integers represent the types of surgery performed by the hospital. In this study, it was assumed that a total of six types of surgeries that are most common in hospitals were performed. These types of surgery are; otolaryngology, orthopedics, radiology and endoscopy, eye diseases, general surgery and pediatrics. There are many reasons that can change the duration of the operation (complications, patient condition, etc.). Therefore, the operations and their duration are predetermined according to the averages and placed in the algorithm. The preparation time of the operating room required for each surgery was calculated and added to the operation time. The total operation and preparation times are added to the algorithm as the total operation time. These values are given in Table 1.

Table 1. Operating room preparation times and duration of operation.

| Surgery _Name | Surgery time | Surgery_Preparation Time |
|-----------------------|---------------------|---------------------------------|
| Otolaryngology | 2t | t |
| Orthopedics | 4t | 2t |
| Radiology & Endoscopy | t | t |
| General Surgery | 6t | 2t |
| Eye Diseases | 2t | t |
| Pediatrics | t | t |

In the study, types of surgery were prioritized. The priorities of six types of surgery are in the last 2 digits of the eight integers in the gene structure. Priority is one of the constraint conditions of the algorithm and penalties are applied to genes that do not fit. According to this ranking, the last 2 integers of the surgery with the highest priority are 06, and the lowest one is 01. Surgery priorities are given below. Pediatrics – (01), Otolaryngology – (02), Eye Diseases – (03), Orthopedics – (04), Endoscopy and Radiology – (05), General Surgery – (06).

B. EXAMINATION OF THE ALGORITHM

For the solution of the operating room scheduling problem, it is solved with Genetic Algorithm, one of the meta-heuristic algorithms. The algorithm is coded in C # programming language.

Parameters determined for the algorithm; Crossover Rate between 50% and 90%, Number of Operating Room between 1 and 3, Number of Chromosome between 2 and 50, Mutation Rate between 0.1% and 1.5%. These ranges were determined according to the studies in the literature and it was aimed to reach the best solution with different combinations. The package program developed includes an easy-to-use reservation section along with the specified parameters.

In the reservation section, the reserved hours predetermined by the surgeons are recorded. The surgeon registers on the system on which day and time he wants to operate, and that hour is fixed on the algorithm. In other words, even as generations progress, the surgery on those reserved days and hours does not change. In addition, one of the restriction parameters of the algorithm is the reservation section.

C. PROGRAM CONSTRAINTS

In constrained optimization problems, the formation of structures that do not comply with the constraint and trying to reduce them is seen as the biggest challenge. Soft and hard constraints were pre-determined and applied for operating room scheduling problems. There are penalty values for each constraint and this penalty is applied to each gene that does not comply with the constraint. The purpose of using the penalty function method is to transfer healthy genes with low penalties to the next generations with the help of genetic algorithm. In this way, the best solution is tried to be reached.

Hard Constraints

- I. A surgeon cannot be in more than one operating room at the same time.
- II. More than one patient cannot be in the same operating room at the same time.
- III. Operations should be in blocks and cannot be interrupted.
- IV. Surgery cannot be placed beyond 20:00.
- V. At the time of reservation, only the relevant surgeon can undergo surgery.
- VI. The number of patients assigned to surgeons is certain, no more can be assigned.
- VII. There is priority in operations. The surgery with high priority should be done first (For example, according to the last 2 digits; 06> 05 and 06 should be done before.).

Soft Constraints

VIII. Leisure time during working hours should be reduced as much as possible.

Part of the chromosome is shown as an example in figure 4 while the program is running. On the gene shown; The first 3 integers indicate the surgeon's institution code, the following 3 integers indicate the type of surgery to be performed, and the remaining 2 integers indicate the priority status of each operation. The last 2 digits of the "10410201" surgery, which started on Wednesday at 08.30, is 01, so the priority is the lowest. The last 2 digits of the "10010006" surgery, which started after this surgery is over, is 06, which means it has the highest priority. This is a restriction violation and requires the application of the specified penalty coefficient.

| | 08:00-08:30 | 08:30-09:00 | 09:30-10:00 | 10:00-10:30 | 10:30-11:00 | 11:00-11:30 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Monday | | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 |
| Tuesday | | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 |
| Wednesday | 10310201 | 10410201 | 10410201 | 10010006 | 10010006 | 10010006 |

Figure 4. Examination of the constraint.

In addition, one of the soft constraints, leisure times are available at 08:00 on Mondays and Tuesdays. These leisure times are also tried to be reduced. It has been assumed that the working hours are 12 hours between 08.00-20.00. One of the severe constraints is that the surgery is not placed beyond the working hours.

VI. EXPERIMENTAL RESULTS

In this section, all parameters affecting the problem solution and the size of their effects are shown with experiments. Factors affecting problem solving and experimental effects are as follows; Number of Surgeons, Number of Operating Rooms, Number of Reservations, Crossover and Mutation rates. The effects of all the factors determined were supported by experiments and shown graphically.

A. THE EFFECT OF NUMBER OF OPERATING ROOMS ON PROBLEM SOLUTION

One of the important issues to be taken into account when performing the Operation Room Scheduling is how many the number of operating rooms is. Operating rooms can be diversified in hospitals. For example, an operating room in the same hospital contains only the materials required for orthopedic surgery, while another operating room contains only the materials required for eye surgery. However, this can prevent the effective use of the operating rooms. When the patient comes to the hospital with many people of orthopedic surgeries, the waiting list increases, while a few people arriving for the eye creates an empty operating time.

Therefore, in this article, it is assumed that every operating room has the same materials and materials required for all types of surgery. In this section, the number of operating room numbers 1 to 3 is given and the experiments are performed under the same conditions. Since one of the constraints of the program is the idle times; gaps are tried to be reduced.

This results in a progression of genes over time to the beginning of the week or to the initial values of the chromosome sequence as iteration progresses. Table 2 and Table 3 show the case where the number of operating rooms is 1 and 2 when other values remain constant.

| # Number of Operating Rooms | Size of Population | Crossover Ratio (1/100) | Mutation Ratio (1/1000) | Number of Surgeon |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| 1 | 30 | 80 | 5 | Constant(8) |

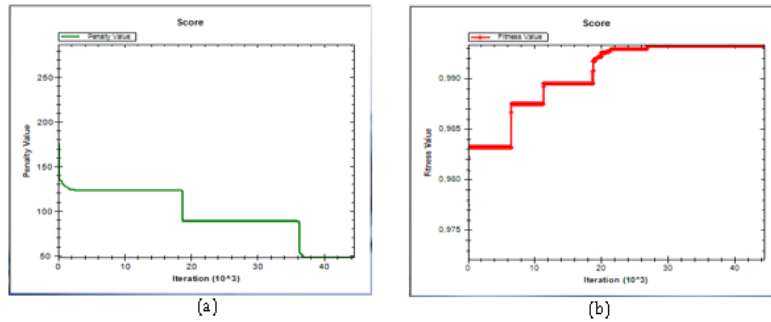


Figure 5. Number of operating room is 1 (Penalty & Fitness Values).

As the number of operating rooms increases, the process becomes complicated as the chromosome size of each individual will be folded. In this situation, the results show that the process progresses towards the solution as the generation progresses, although the process load increases. Fig. 5 (a), shows that at the end of 45000 iterations, the penalty value of the best chromosome decreased to 48, and Fig. 5 (b), shows that the value of fitness increased to 0.9933.

| # Number of Operating Rooms | Size of Population | Crossover Ratio (1/100) | Mutation Ratio (1/1000) | Number of Surgeon |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| 2 | 30 | 80 | 5 | Constant(8) |

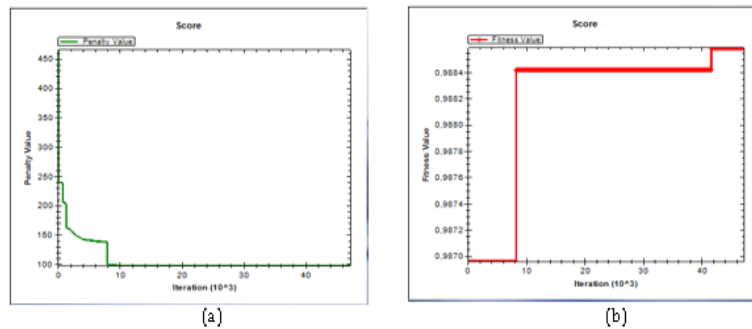


Figure 6. Number of operating room is 2 (Penalty & Fitness Values).

Fig. 6 (a), shows the penalty situation under the same conditions for the operating room. In the experiment with 2 operating room; it shows that the penalty value decreased to 98 and the value of fitness increased to 0.9885. The significant reduction in the penalty point was reflected in the fitness value as shown in Fig. 6 (b) and it was very close to 1.0. In the experiment; the population amount was 30, the crossing rate was 80%, the mutation rate was 0.5% and the number of surgeons was 8 and fixed. Fig. 7 and Fig. 8 show the best solution obtained when the number of operating rooms is 1.

| | 08:00 | 08:30 | 09:00 | 09:30 | 10:00 | 10:30 | 11:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | | 10110006 | 10110006 | 10110006 |
| Tues. | 10210105 | 10210105 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Wed. | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10410201 |
| Thurs. | 10410201 | 10410201 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10110006 | 10110006 |
| Frid. | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10710402 | 10710402 | 10710402 |

Figure 7. Solution chromosome operating room 1 (first 6 hours).

| | 13:30 | 14:00 | 14:30 | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | |
| Tues. | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10310201 | 10310201 | | | | 10210105 | 10210105 |
| Wed. | 10410201 | 10410201 | 10310201 | 10310201 | | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10310201 | 10310201 |
| Thurs. | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Frid. | 10710402 | 10410201 | 10410201 | 10310201 | 10310201 | | | | | | | | |

Figure 8. Solution chromosome operating room 1 (last 6 hours).

These two experiments show that as the number of operating rooms increases, the size of the chromosome grows and the chromosomes are experiencing extra constraints. This situation increases the complexity of the process, but also increases the number of operating rooms and also provides the opportunity to place the same number of operations on more areas. This situation led to a higher rate of punishment when the number of operating rooms increased, but further reduced the penalty score.

B. THE EFFECT OF NUMBER OF SURGEONS ON PROBLEM SOLUTION

Another input affecting the resolution of this type scheduling problem is the number of surgeons involved in the scheduling. In this section, it is examined how the number of different doctors in the problem affects the solution. Initial inputs; the number of operating room is 2, population size is 30, crossover rate is 80%, mutation rate is 0.5%. And in 2 cases these values were kept constant. In these circumstances, the graph shows how the solution changes when the number of surgeons is 5 and 15. Table 4 and Table 5 show the change of the score when the total number of surgeons is 5 and 15 when other values remain constant.

| # Number of Operating Rooms | Size of Population | Crossover Ratio (1/100) | Mutation Ratio (1/1000) | #Number of Surgeon |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| 2 | 30 | 80 | 5 | 5 |

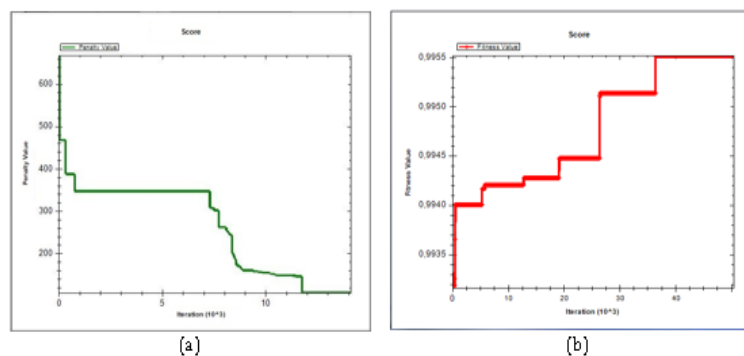


Figure 9. Number of surgeons is 5 (Penalty & Fitness Values).

The high number of surgeons narrows the empty spaces in the chart. It will be difficult to reduce the penalty value as the rate of displacement will decrease due to the reduction of empty spaces due to this narrowing.

In the first experiment, determined the number of surgeon is 5 and run the program. Fig. 9 (a), shows that at the end of 15000 iterations, the penalty value of the best chromosome decreased 630 to 102, and Fig. 9 (b), shows the value of fitness increased to 0.9955. Fig. 10 and Fig. 11 show the best solution obtained when the number of surgeons is 5. Genes are effectively located in the first operating room.

| | 08:00 | 08:30 | 09:00 | 09:30 | 10:00 | 10:30 | 11:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10210105 | 10210105 | | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | | |
| Tues. | 10410201 | 10410201 | 10210105 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10410201 | 10410201 | 10310201 | 10310201 | 10710402 | 10710402 |
| Wed. | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10410201 |
| Thurs. | 10210105 | 10210105 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10310201 | 10310201 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 |
| Frid. | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |

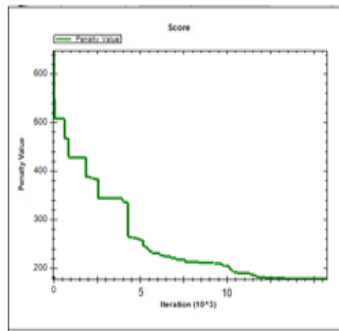
Figure 10. Solution chromosome operating room 1 (first 6 hours)

| | 14:00 | 14:30 | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10710402 | 10710402 | 10710402 | | 10310201 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10310201 | 10510304 | 10310201 | 10310201 |
| Tues. | 10710402 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10210105 | 10210105 |
| Wed. | 10410201 | 10310201 | 10310201 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | |
| Thurs. | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10210105 | 10210105 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10310201 | 10310201 | | |
| Frid. | 10510304 | 10510304 | 10310201 | 10310201 | | | | | | | 10410201 | 10410201 |

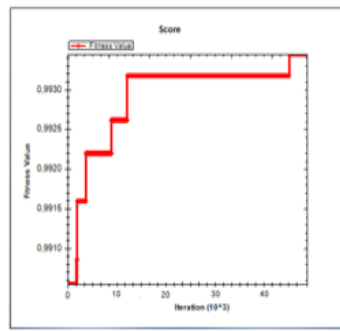
Figure 11. Solution chromosome operating room 1 (last 6 hours).

In the second experiment, in same conditions, the number of surgeons is determined as 15. As a result of 15000 iterations, as shown in Fig. 12 (a), the penalty value decreased 612 to 180 value and the value of fitness increased to 0.9935 as shown in Fig. 12 (b).

| # Number of Operating Rooms | Size of Population | Crossover Ratio (1/100) | Mutation Ratio (1/1000) | #Number of Surgeon |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| 2 | 30 | 80 | 5 | 15 |



(a)



(b)

Figure 12. Number of surgeons is 15 (Penalty & Fitness Values).

C. THE EFFECT OF NUMBER OF SURGEONS ON PROBLEM SOLUTION

The interface is very useful in the program developed with the C # programming language. Reservation procedures can be used easily by surgeons. In case of reservation, which is one of the hard constraints, no other surgery can be made at the time of the reservation unless it is canceled by the surgeon who made the reservation.

This section shows the effect of reservations made on problem solving. Table 6 and Table 7 show the comparison of the total number of reservations at values 2 and 8 where other values remain constant.

| # Number of Operating Rooms | Size of Population | Crossover Ratio (1/100) | Mutation Ratio (1/1000) | #Number of Reservation |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 3 | 30 | 80 | 5 | 2 |

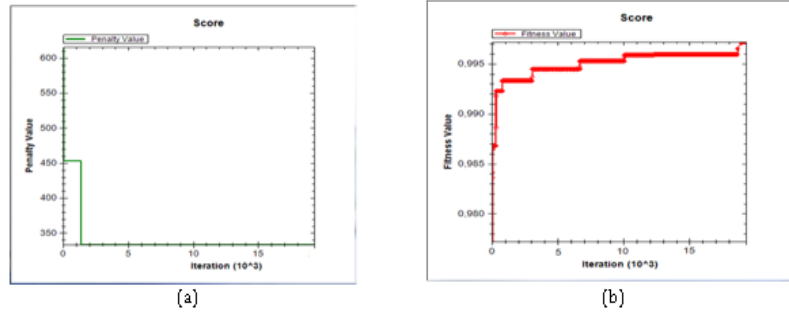


Figure 13. Number of reservation is 2 (Penalty & Fitness Values).

In the first experiment, the algorithm parameters; the number of operating rooms was 3, the crossing rate was 80% and the mutation rate was 0.5%. In these conditions, the results of 3 doctors to make a reservation were examined.

After running the program, the program was terminated at the 20000th iteration and the results in figure 13 were obtained. According to these results; The penalty value decreased from 612 to 330 (Figure 13 (a)), while the fitness value increased to 0.997 (Figure 13 (b)).

As the number of hours reservation increases, the non-fixed areas required for the displacement of chromosomes will decrease, so it will be difficult to reduce the penalty value. The number of patients assigned to surgeons is another factor that affects problem resolution. While the number of surgeons was 8, patients between 2 and 8 were assigned to surgeons.

The surgeon who made the reservation and the reservation dates are as follows.

- Tuesday - 12.00 - 105 coded Surgeon (O .R. 1)
- Wednesday - 14.00 - 101 coded Surgeon (O .R. 2)

| | 08:00 | 08:30 | 09:00 | 09:30 | 10:00 | 10:30 | 11:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Tues. | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Wed. | 10410201 | 10410201 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10810304 | 10810304 |
| Thurs. | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Frid. | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10210105 | 10210105 | 10310201 | 10310201 |

Figure 14. Solution chromosome operating room 1 (first 6 hours).

| | 13:30 | 14:00 | 14:30 | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | |
| Tues. | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | |
| Wed. | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10210105 | 10210105 | 10310201 | 10310201 | |
| Thurs. | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10410201 | 10410201 | | | | 10410201 | 10410201 |
| Frid. | 10310201 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10210105 | 10210105 | 10210105 |

Figure 15. Solution chromosome operating room 1 (last 6 hours).

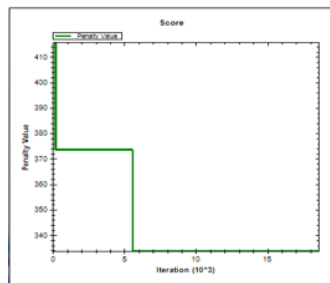
| | 08:00 | 08:30 | 09:00 | 09:30 | 10:00 | 10:30 | 11:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10210105 | 10310201 | 10310201 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 |
| Tues. | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | | 10310201 | 10310201 |
| Wed. | | | | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | | | |
| Thurs. | | | 10710402 | 10710402 | 10710402 | | | | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10710402 |
| Frid. | | | | | | | | | | | | |

Figure 16. Solution chromosome operating room 2 (first 6 hours).

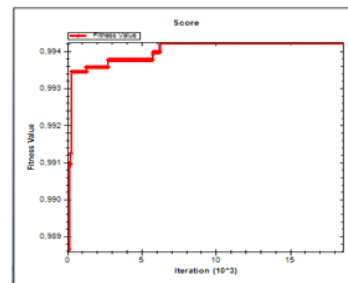
| | 13:30 | 14:00 | 14:30 | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10610503 | | 10310201 | 10310201 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | |
| Tues. | 10310201 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | | 10210105 | 10210105 | 10710402 | 10710402 | 10710402 |
| Wed. | | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | | | | |
| Thurs. | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | | | | | | | |
| Frid. | | | | | | | | | | | | | |

Figure 17. Solution chromosome operating room 2 (last 6 hours).

| # Number of Operating Rooms | Size of Population | Crossover Ratio (1/100) | Mutation Ratio (1/1000) | #Number of Reservation |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 3 | 30 | 80 | 5 | 8 |



(a)



(b)

Figure 18. Number of reservation is 8 (Penalty & Fitness Values).

In the second experiment, the algorithm parameters; the number of operating rooms was 3, the crossing rate was 80% and the mutation rate was 0.5%. In these conditions, the results of 8 surgeons to make a reservation were examined. As a result of 20000 iterations, as shown in Fig. 18 (a), the penalty value decreased 430 to 330 and as shown in Fig. 18 (b) the value of fitness increased to 0,995. In this experiment where the other values remained the same, the decrease in the displacement areas of the chromosomes prevented the penalty value from falling sufficiently.

Reservation surgeons and reservation dates are as follows.

- Monday - 09.30 - 102 coded Surgeon (O .R. 1)
- Tuesday – 17.00 - 107 coded Surgeon (O .R. 1)
- Wednesday - 19.00 - 102 coded Surgeon (O .R. 1)
- Thursday - 08.00 - 105 coded Surgeon (O .R. 1)
- Monday - 14.00 - 101 coded Surgeon (O .R. 2)
- Tuesday - 16.30 - 105 coded Surgeon (O .R. 2)
- Wednesday - 15.00 - 106 coded Surgeon (O .R. 2)
- Thursday - 09.00 - 106 coded Surgeon (O .R. 2)
-

The schedule table and reservation hours obtained as a result of the reservations made are shown below.

| | 08:00 | 08:30 | 09:00 | 09:30 | 10:00 | 10:30 | 11:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Monday | | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10210105 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Tuesday | | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10710402 | 10710402 | 10710402 |
| Wednesday | 10310201 | 10410201 | 10410201 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10110006 |
| Thursday | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10210105 | 10210105 | 10310201 | 10310201 | | |
| Friday | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | | | | 10010006 |

Figure 19. Solution chromosome operating room 1 (first 6 hours).

| | 14:00 | 14:30 | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Monday | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10210105 | 10210105 | | | |
| Tuesday | 10410201 | 10410201 | 10310201 | 10310201 | 10210105 | 10210105 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10410201 | 10410201 | 10310201 |
| Wednesday | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | | | | 10210105 | 10210105 |
| Thursday | 10310201 | 10310201 | | | 10310201 | 10310201 | | | | | | |
| Friday | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | | | | | |

Figure 20. Solution chromosome operating room 1 (last 6 hours).

| | 08:00 | 08:30 | 09:00 | 09:30 | 10:00 | 10:30 | 11:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|
| Monday | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | | | | 10010006 |
| Tuesday | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | | | | |
| Wednesday | | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | | | | | 10510304 |
| Thursday | | | 10610503 | 10610503 | 10610503 | | | | | 10610503 | 10610503 | 10610503 |
| Friday | | | | | | | | | | | | |

Figure 21. Solution chromosome operating room 2 (first 6 hours).

| | 14:00 | 14:30 | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| Monday | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | 10110006 | | | | |
| Tuesday | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | |
| Wednesday | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | | | |
| Thursday | | | | | | | | | | | | |
| Friday | | | | | | | | | | | | |

Figure 22. Solution chromosome operating room 2 (last 6 hours).

D. THE EFFECT OF REPAIR OPERATOR ON GA APPLICATIONS

After the implementation of the Crossover and Mutation operators, some genes which are missing, degenerated or deteriorating occurs in the chromosomes. The repair operator is a genetic operator specially designed and coded to correct these genes and incorporate them into the solution space again.

This section shows how the repair operator is applied and not applied in the genetic algorithm. Fig. 23 was taken from a part of the best chromosome after crossover and mutation operators in the developed package program. Taking into account the duration of the surgery, the "10710402" surgery, which should start at 19.30 on Monday, should be 3 cells. However, in this case, this operation overflows the next day. So this surgery shouldn't be start. In addition, the "10510304" operation, which started at 18.00 pm on Tuesday and had to continue with 6 cells, was interrupted by the "10810304" operation at 19.00. The same situation was evidenced by the interrupting of "10010006" surgery, which had to last 8 cells starting at 15.00 on Wednesday. These are indications of distortions and the solution is moving away. This has revealed the necessity of the repair operator.

| | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10110006 | 10110006 | 10210105 | 10210105 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | | | 10710402 |
| Tues. | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10510304 | 10510304 | 10810304 | |
| Wed. | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10110006 | 10010006 | 10110006 | 10110006 | 10010006 | | |
| Thurs. | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10410201 | 10410201 | | 10410201 | | | 10310201 |
| Frid. | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | | | |

Figure 23. Status of the not applied of repair operator.

Fig. 24 shows that the repair operator has been corrected and applied again to the solution space. The missing surgeries have been repaired.

| | 15:00 | 15:30 | 16:00 | 16:30 | 17:00 | 17:30 | 18:00 | 18:30 | 19:00 | 19:30 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| M.day | 10110006 | 10110006 | 10210105 | 10210105 | 10710402 | 10710402 | 10710402 | | | |
| Tues. | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10810304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10510304 |
| Wed. | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | 10010006 | | |
| Thurs. | 10710402 | 10710402 | 10710402 | 10410201 | 10410201 | | | | | |
| Frid. | 10510304 | 10510304 | 10510304 | 10610503 | 10610503 | 10610503 | | | | |

Figure 24. Status of the applied of repair operator.

VII. CONCLUSIONS AND EVALUATIONS

Like other types of problems, the level of complexity should be considered when evaluating the operating room scheduling problem. There are several properties that affect the solution and complexity of the NP-Hard type problem. These features are as follows; Number of Surgeons, Number of Operating Rooms, Crossover Operator and Mutation Operator, Selection Mechanism, Parameter Coding Type, Total Number of Restrictions, Size and Formation of the First Population and Function of the Repair Operator.

In this article, the OR scheduling problem is solved by genetic algorithm. Even if it does not reach a definite solution, the genetic algorithm that provides the closest solution is one of the important optimization algorithms. As a result of the experiments, the most suitable parameter values; It is 40 for the number of populations tested between 2-50, 85% for the Crossover Rate tested between 50% and 90%, and 1.0% for the Mutation Rate between 0.1% and 1.5%.

According to the results of the experiments, although the increase in the number of surgeons complicated the problem, success was achieved in reaching the nearest solution. The increase in the number of operating rooms makes the problem more complex because of increases the number of constraints but it also facilitates the placement of the surgeries with increasing total placement area. So, the problem reach the closest solution. In the literature, selection methods such as roulette wheel, tournament method, and rank selection method are the most important selection methods for the operating room. In this study, the roulette wheel selection method was determined as the most appropriate method and the results obtained showed the accuracy of the selection. In very limited NP-Hard type problems such as operating room scheduling, the Repair Operator directly affects the solution because it corrects the genes that have been corrupted, lost, and lost their usual sequence after genetic operators. In cases where the Repair Operator is not implemented, it has been shown that generations progressing towards deadlock occur and the obligation of this operator to use.

In the program, in addition to the known genetic operators; The Repair Operator, which must be applied specifically for complex problems with a high number of constraints such as Operation Room scheduling, was used.

Further Works

It is possible to further enhance the study by methods such as some improvement, changing some methods or developing a new algorithm. In the elitism method, only the best individual is transferred to the next generation. According to population size, transferring more healthy genes to the next generation, is one of the methods that can be tried to improve the problem. When developing the application, the crossover and mutation methods used for the algorithm are multi-point. Better results can be achieved by using a block crossover and mutation methods or by testing with a new methods. Apart from the roulette wheel selection method used in the algorithm, a new selection method that can be developed specific to the problem will increase the success of the algorithm. By using a different meta-heuristic algorithm such as a new algorithm that called epigenetic algorithm, Particle Swarm Optimization, Simulated Annealing etc., it can be considered to make a success comparison when the same constraints are applied.

VIII. REFERENCES

- [1] Sağlık Bakanlığı. (2018, 27 Ekim). *A-b-c Grubu Toplam Ameliyatlar*, [Çevrimiçi]. Erişim: <http://rapor.saglik.gov.tr/istatistik/rapor/index.php>
- [2] M. Dorigo and T. Stützle, "Ant colony optimization for NP-Hard problems," in *Ant Colony Optimization*, 1st ed., ch.5, Boston, MA, USA: Springer, 2004, pp.167-181.
- [3] O. Engin ve A. Fırlalı, "Akış tipi çizelgeleme problemlerinin genetik algoritma yardımı ile çözümünde uygun çaprazlama operatörünün belirlenmesi," *Doğuş Üniversitesi Dergisi.*, c. 3, s. 2, ss. 27-35, 2002.
- [4] F. Guerriero and R. Guido, "Operational research in the management of the operating theatre: A survey," *Health Care Management Science*, vol. 14, no 1, pp. 89–114, 2011.
- [5] B. Cardoen, E. Demeulemeester and J. Beliën, "Operating room planning and scheduling: A literature review," *European Journal Operational Research*, vol. 201, no 3, pp. 921–932, 2010.
- [6] S. Brailsford and J. Vissers, "OR in healthcare: A European perspective," *European Journal Operational Research*, vol. 212, no 2, pp. 223–234, 2011.
- [7] Z. Y. Abdelrasol, N. Harraz and A. Eltawil, "A proposed solution framework for the operating room scheduling problems," *World Congress on Engineering and Computer Science*, San Francisco, USA, 2013, pp. 23-25
- [8] P. Patterson, "What makes a well-oiled scheduling system," *OR Manager*, vol. 12, no 9, pp. 19–23, 1996.
- [9] I. Marques, M. E. Captivo and M. V. Pato, "An integer programming approach to elective surgery scheduling," *Operations Research-Spectrum*, vol. 34, no 2, pp. 407–27, 2012.
- [10] D. Conforti, F. Guerriero and R. Guido, "A multi-objective block scheduling model for the management of surgical operating rooms: New solution approaches via genetic algorithms," in Proc. *IEEE Workshop on Health Care Management (WHCM)*, Venice, Italy, 2010, pp. 1–5.
- [11] I. Marques, M. E. Captivo and M. V. Pato, "Planning elective surgeries in a portuguese hospital: Study of different mutation rules for a genetic heuristic," *Lect Notes Management Science*, Netherlands, 2012, pp. 238–243.

- [12] M. Khambhammettu and M. Persson, “Analyzing a decision support system for resource planning and surgery scheduling,” *Procedia Computer Science*, vol. 100, pp. 532–538, 2016.
- [13] J. M. Molina-Pariente, E. W. Hans and J. M. Framinan, “New heuristics for planning operating rooms,” *Computer & Industrial Engineering*, vol. 90, pp. 429–443, 2015.
- [14] G. Rosita and D. Conforti, “A hybrid genetic approach for solving an integrated multi-objective operating room planning and scheduling problem,” *Computer Operation Research*, vol. 87, pp. 270–282, 2017.
- [15] W. Xiang, J. Yin and G. Lim, “An ant colony optimization approach for solving an operating room surgery scheduling problem,” *Computer & Industrial Engineering*, vol. 85, pp. 335–345, 2015.
- [16] G. Latorre-Nunez, A. Lüer-Villagra, V. Mairanov, C. Obreque, F. Ramis and L. Neriz, “Scheduling operating rooms with consideration of all resources, post anesthesia beds and emergency surgeries,” *Computer & Industrial Engineering*, vol. 97, pp. 248–257, 2016.
- [17] A. Bouguerra, C. Sauvey and N. Sauer, “Mathematical model for maximizing operating rooms utilization,” *IFAC-PapersOnLine*, vol. 48, no 3, pp. 118–123, 2015.
- [18] H. Saadouli, B. Jerbi, A. Dammak, L. Masmoudi and A. Bouaziz, “A stochastic optimization and simulation approach for scheduling operating rooms and recovery beds in an orthopedic surgery department,” *Computer & Industrial Engineering*, vol. 80, pp. 72–79, 2015.
- [19] W. Xiang, J. Yin and G. Lim, “A short-term operating room surgery scheduling problem integrating multiple nurses roster constraints,” *Artificial Intelligence in Medicine*, vol. 63, no 2, pp. 91–106, 2015.
- [20] L. Paolo, R. Aringhieri, S. Patrick, T. Elena and T. Angela, “A hybrid optimization algorithm for surgeries scheduling,” *Operational Research for Health Care*, vol. 8, pp. 103–114, 2016.
- [21] J. Razmi, M. S. Yousefi and M. Barati, “A stochastic model for operating room unique equipment planning under uncertainty,” *IFAC-PapersOnLine*, vol. 48, no 3, pp. 1796–1801, 2015.
- [22] T. Wang, N. Meskens and D. Duvivier, “Scheduling operating theatres: Mixed integer programming vs. constraint programming,” *European Journal of Operational Research*, vol. 247, no 2, pp. 401–413, 2015.
- [23] A. Riise, C. Mannino and E. K. Burke, “Modelling and solving generalised operational surgery scheduling problems,” *Computers & Operations Research*, vol. 66, pp. 1–11, 2016.
- [24] M. Dios, J. M. Molina-Pariente, V. Fernandez-Viagas, J. L. Andrade-Pineda and J. M. Framinan, “A decision support system for operating room scheduling,” *Computer & Industrial Engineering*, vol. 88, pp. 430–443, 2015.
- [25] A. W. Murray, S. T. Beaman, C. W. Kampik and J. J. Quinlan, “Simulation in the operating room,” *Best Practice & Research Clinical Anaesthesiology*, vol. 29, no 1, pp. 41–50, 2015.
- [26] P. M. Castro and I. Marques, “Operating room scheduling with generalized disjunctive programming,” *Computers & Operations Research*, vol. 64, pp. 262–273, 2015.
- [27] A. Abedini, H. Ye and W. Li, “Operating room planning under surgery type and priority constraints,” *Procedia Manufacturing*, vol. 5, pp. 15–25, 2016.

- [28] B. Beroule, O. Grunder, O. Barakat, O. Aujoulat and H. Lustig, "Operating room scheduling including medical devices sterilization: towards a transverse logistic," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 49, no 12, pp. 1146–1151, 2016.
- [29] L.E.M. Alameda and A. Macario, "Advances in operating room management, the role of operating room director," *Revista Espanola de Anestesiologia y Reanimacion (English Ed)*, vol. 64, no 3, pp. 121–124, 2017.
- [30] E. van Veen-Berkx, S. G. Elkhuisen, B. Kuijper and G. Kazemier, "Dedicated operating room for emergency surgery generates more utilization, less overtime, and less cancellations," *The American Journal of Surgery*, vol. 211, no 1, pp. 122–128, 2016.
- [31] C. V. Riet and E. Demeulemeester, "Trade-offs in operating room planning for electives and emergencies: A review," *Operational Research for Health Care*, vol. 7, pp. 52–69, 2015.
- [32] C. L. Siqueira, E. F. Arruda, L. Bahiense, G. L. Bahr and G. R. Motta, "Long-term integrated surgery room optimization and recovery ward planning, with a case study in the Brazilian National Institute of Traumatology and Orthopedics (INTO)," *European Journal of Operational Research*, vol. 264, no 3, pp. 870–883, 2018.
- [33] V. Roshanaei, C. Luong, D. M. Aleman and D. Urbach, "Propagating logic-based Benders' decomposition approaches for distributed operating room scheduling," *European Journal of Operational Research*, vol. 257, no 2, pp. 439–455, 2017.
- [34] R. Aringhieri, P. Landa, P. Soriano, E. Taffani and A. Testi, "A two level metaheuristic for the operating room scheduling and assignment problem," *Computers & Operations Research*, vol. 54, pp. 21–34, 2015.
- [35] G. Xiao, W. van Jaarsveld, M. Dong and J. van De Klundert, "Stochastic programming analysis and solutions to schedule overcrowded operating rooms in China," *Computers & Operations Research*, vol. 74, pp. 78–91, 2016.
- [36] A. Jebali and A. Diabat, "A chance-constrained operating room planning with elective and emergency cases under downstream capacity constraints," *Computer & Industrial Engineering*, vol. 114, pp. 329–344, 2017.
- [37] H. John Henry, *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence*. Oxford, England: U Michigan Press, 1975.
- [38] D. E. Golberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*. Boston, MA: Addison-Wesley Longman, 1989.
- [39] J. R. Koza, *Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection*. Cambridge, MA : MIT Press, 1992.
- [40] T. Timucin and S. Birogul, "Implementation of Operating Room Scheduling with Genetic Algorithm and the Importance of Repair Operator," *2nd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT)*, IEEE, 2018, pp. 1-6.
- [41] T. Timucin and S. Birogul, "Effect the Number of Reservations on Implementation of Operating Room Scheduling with Genetic Algorithm" *Artificial Intelligence and Applied Mathematics in Engineering (ICAIAME)*, Springer, Cham, 2019, pp. 252-265.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

3B Yazıcılarda Kullanılan Farklı Tip Ekstrüderlerin ANSYS Programı ile Termal Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

 Hasan DEMİR^{a,*},  Atıl Emre COŞGUN^a

^a Yazılım Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: hasandemir@aksaray.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.905593

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, 3B yazıcılarda ticari olarak kullanılan J-Head ekstrüder ve Volcano ekstrüderlerin ANSYS sonlu elemanlar yazılımı ile modellerin kararlı hal termal analizlerini gerçekleştirmek, modellerin eksiklikleri ve birbirlerine göre üstünlüklerini belirlemektir. Modellerin tasarımsal farklılıkları ve geometrik özellikleri farklı termal davranışlar göstermesine neden olmaktadır. Başlangıç koşulları ve sınır şartları her iki model için aynı olması sağlanmış, böylelikle diğer değişkenlerin sabit olmasına bağlı olarak tasarımların termal analizleri ön plana çıkarılmıştır. Termal analiz ile modellerin tasarımlarının baskı malzemesinin füzyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Analiz sonuçları, modellerin avantaj ve dezavantajlarını ortaya koymuş ve gelecekte yapılabilecek yeni tasarımlar için bilgi kaynağı oluşturmuştur.

Anahtar Kelimeler: Eklemeli imalat, Kararlı hal termal analiz, 3B yazıcı, Ekstrüder, ANSYS.

Performing Thermal Analysis of Different Types of Extruders Used in 3D Printers with ANSYS Program

ABSTRACT

The aim of this study is to perform steady-state thermal analysis of the models of J-Head extruders and Volcano extruders used commercially in 3D printers with ANSYS finite element software and to determine the shortcomings of the models and their advantages over each other. The design differences and geometric features of the models cause them to exhibit different thermal behaviours. The initial conditions and boundary conditions were ensured to be the same for both models, thus the thermal analysis of the designs highlighted depending on the other variables being constant. The effects of the designs of the models on the fusion of the printing material were examined by thermal analysis. The results of the analysis revealed the advantages and disadvantages of the models and created a source of information for new designs that can be made in the future.

Keywords: Additive manufacturing, Steady state thermal analysis, 3D printer, Extruder, ANSYS.

I. GİRİŞ

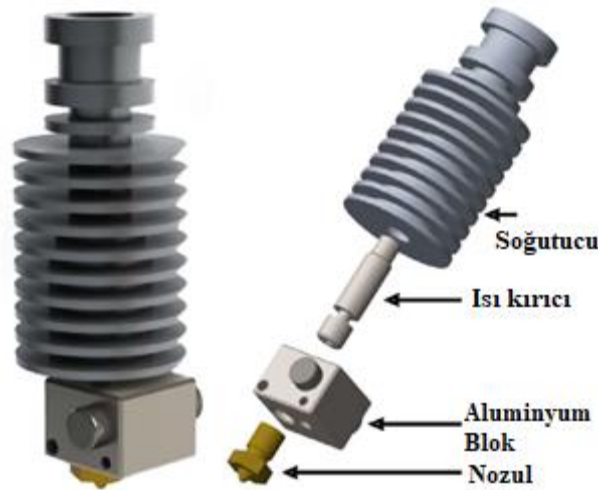
Katmanlı üretim metotlarından biri olan 3B baskı, bilgisayar destekli tasarımları 3 boyutlu nesnelere dönüştüren katmanlı üretim teknolojisidir. Geleneksel üretim yöntemleri 3B baskı metodu ile basitleştirilmiştir. 3B baskının bir önemli avantajı da malzeme tasarrufu sağlaması ve dolayısıyla maliyetleri düşürmesidir. Karmaşık parçaların üretimini için geleneksel üretim yöntemlerine göre daha uygun bir üretim yöntemidir. Standard Tessellation Language (STL) dosya formatında üç boyutlu tasarlanan nesnelere 3B yazıcılara gönderilerek üretimi sağlanmaktadır. Kolay kullanımının olması 3B yazıcıların bireysel kullanıcılar aracılığıyla evlere bile girmesine neden olmuştur [1], [2].

Eriyik yığılma yöntemi 3B yazdırma teknolojisinin başlıca gruplarından biridir ve 3B yazıcılar bu prensibe göre çalışmaktadır. 3B yazıcılar filament adı verilen baskı malzemesi olarak esnek polimerlerden dayanımlı metallere kadar farklı malzemeler kullanabilmektedir [3]–[6].

Üretilen nesnenin mekanik yapısı ve kalitesi, parçanın tasarımı, 3B yazıcının baskı hızı ve ekstrüder sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır [7]–[9]. Literatürde çoğu araştırma malzemenin erime modeli ve eriyen malzemenin akış modeli üzerine odaklanmıştır [10]–[12]. Az sayıdaki araştırmacıda füzyon için gerekli olan baskı sıcaklığı üzerinde çalışmalar yapmıştır [13], [14].

3B yazıcılar termal etkilerin yoğun olduğu cihazlardır. Filament olarak kullanılan malzemeler (ABS, PLA gibi) ekstrüder sıcaklığı ile füzyona uğrayarak nozuldan akar. Ayrıca akan malzemenin taban yüzeye daha iyi tutunabilmesi için tabla olarak adlandırılan tabanlıkta ısıtılmaktadır. Malzemenin füzyona uğradığı nokta ekstrüderdir. Katmanların birbiri ile birleşmesi ve füzyonun olması direkt olarak ekstrüder sıcaklığına bağlıdır [15]. Bu nedenle ekstrüder sıcaklığının belirlenen değerde sabit kalması ve dalgalanmaması füzyonun tam gerçekleşmesine ve hatasız, kaliteli bir baskının oluşmasına neden olacaktır.

Ekstrüder, nozul, alüminyum ısı bloğu, ısı kesici (termal köprü), alüminyum soğutucu parçalarından oluşmaktadır. Şekil 1’de ekstrüder modeli gösterilmiştir [16]. Ekstrüderi ısıtan ısıtıcı eleman alüminyum ısı bloğuna yerleştirilir. Bütün ekstrüderdeki sıcaklık bu bloktan yayılır. Bloğa gelen filament füzyona uğrayarak nozuldan akar. Ancak sıcaklığın ısı kesici üzerinden yukarı doğru geçiş yapması filamentin soğutucu içinde eriyerek tıkanıklık oluşturmaya neden olur. Bu durumun önüne geçmek için farklı ekstrüder modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerde farklı şekillerde ve farklı malzemelerden yapılmış parçalar kullanılmıştır. Isı enerjisini soğutucu üzerinden daha hızlı uzaklaştırmak için fan kullanılmıştır.



Şekil 1. Ekstrüder [16].

Bu çalışmanın amacı, 3B yazıcılarda kullanılan J-Head ekstrüder ve Volcano ekstrüderin ANSYS sonlu elemanlar yazılımı ile kararlı hal termal analizini gerçekleştirmektir. Her iki ekstrüder modelinde de parçalar aynı malzemelerden seçilmiş ve aynı sınır koşullarında analiz edilmiştir. Bu ekstrüder modelleri ticari olarak 3B yazıcılarda yaygın bir şekilde kullanılması nedeniyle seçilmiştir. Modeller üzerindeki sıcaklık dağılımları gösterilmiştir. Modellerin sıcaklık dağılımları karşılaştırılmış ve füzyon bölgesindeki sıcaklıkları bulunmuştur. Bu makalede yapılan çalışma ile yeni ekstrüder tasarımlarında kullanılmak üzere kritik bilgiler belirlenerek teknolojik ilerleme sağlanmıştır.

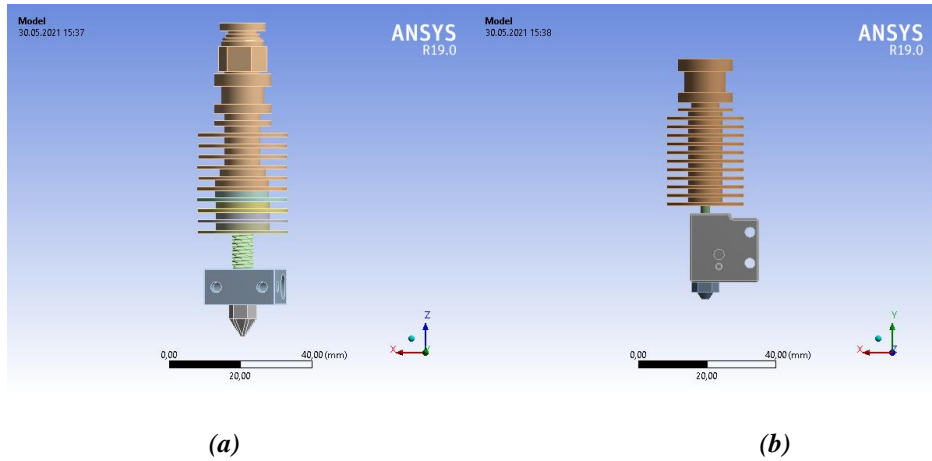
II. SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİ İLE ANALİZ

Ekstrüder sıcak ve soğuk bölge olmak üzere ikiye ayrılır. Nozul ve ısıtıcı bloğun olduğu bölge sıcak bölge, alüminyum soğutucu ise soğuk bölgede yer alır. Isı kesici sıcak ve soğuk bölgeyi birbirinden ayırmaktadır. Ekstrüderin çalışması iki termal davranışın gerçekleşmesi ile olur. Bunlar; ısıtıcı eleman tarafından alüminyum bloğun ısıtılması ve soğutucuya bağlı bir fan ile zorlanmış hava taşınımı ile soğuk bölgenin soğutulmasıdır. Ek olarak parçalar arası ısı iletimi olduğu da unutulmamalıdır. Sonlu elemanlar analizi ile belirtilen bu termal davranışlar ön benzetim ile gözlemlenmiştir. Analiz değişkeni, ısıtıcı blokta oluşan ve bütün ekstrüdere yayılan sıcaklıktır.

A. GEOMETRİ

Ekstrüder geometrisi katı model olarak oluşturulmuştur ve dört parçadan oluşmaktadır. Şekil 2’de her iki modelde gösterilmiştir. Zorlanmış ısı taşınımı için fan kanatlı soğutucu üzerine takılmaktadır. Ekstrüderi oluşturan dört parça aşağıda açıklanmıştır:

- Nozul, malzemenin füzyona uğradıktan sonra aktığı bölümdür. Malzemenin aktığı deliğin çapına göre ve nozulun yapıldığı malzemenin çeşidine göre farklı tipleri vardır. Pirinç, sertleştirilmiş çelik, bakır gibi malzemelerden yapılabilmektedir. Özellikle bu çalışmada, nozul malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan ve maksimum çalışma sıcaklığı 300° C olan pirinç seçilmiştir.
- Isıtıcı alüminyum blok, üzerine yerleştirilen ısıtıcı eleman ile ekstrüdere sıcaklığın sağlandığı yerdir. Alüminyum malzemeden yapılmasının en önemli nedeni ısı iletim katsayısının ideal olmasıdır.
- Isı kesici yapıldığı malzemenin özelliğinden yararlanarak büyük bir görevi yerine getirmektedir. Sıcak ve soğuk bölgeyi ayırarak ısı geçişinin en aza indirmektedir. Bu nedenle ısı iletkenlik katsayısı düşük olan paslanmaz çelikten yapılmıştır.
- Alüminyum soğutucunun görevi, ısı kesiciden yukarı çıkan ekstrüder sıcaklığının düşürülerek malzemenin soğutucu boğazında ısınarak erimesinin önüne geçmektir. Bu nedenle üzerine fan takılarak zorlanmış ısı taşınımı oluşturulur.



Şekil 2. (a) J-Head ekstrüder, (b) Volcano ekstrüder.

J-Head ve Volcano ekstrüderin temeldeki en büyük farkları tasarımlarıdır. Tablo 1’de iki ekstrüdere ait bazı önemli tasarımsal farklılıklar verilmiştir. J-Head ekstrüderde soğutucu alüminyumun yüzey alanı Volcano ekstrüderden fazladır. Ek olarak, ısıtıcı alüminyum bloğun yüzey alanı ise Volcano ekstrüderde daha fazladır. Önemli olan bir diğer fark ise alüminyum ısıtıcı bloğun yönelimidir. Volcano ekstrüderde ısıtıcı blok dik bir şekilde konumlanırken, J-Head ekstrüderde yatay olarak konumlanmıştır (Şekil 2). Bu durum Volcano ekstrüderde filamentin ısıtıcı blok içerisinden geçmesi gereken mesafeyi artırmaktadır. Ekstrüderde önemli bir görevi yerine getiren ısı kesici ise her iki ekstrüderde farklı tasarıma sahiptir. Isı kesicinin tasarımsal farklılığı sıcak ve soğuk bölgenin birbirinden ayrılma performansını belirleyecektir.

Tablo 1. J-Head ve Volcano ekstrüdere ait bazı tasarımsal farklılıklar.

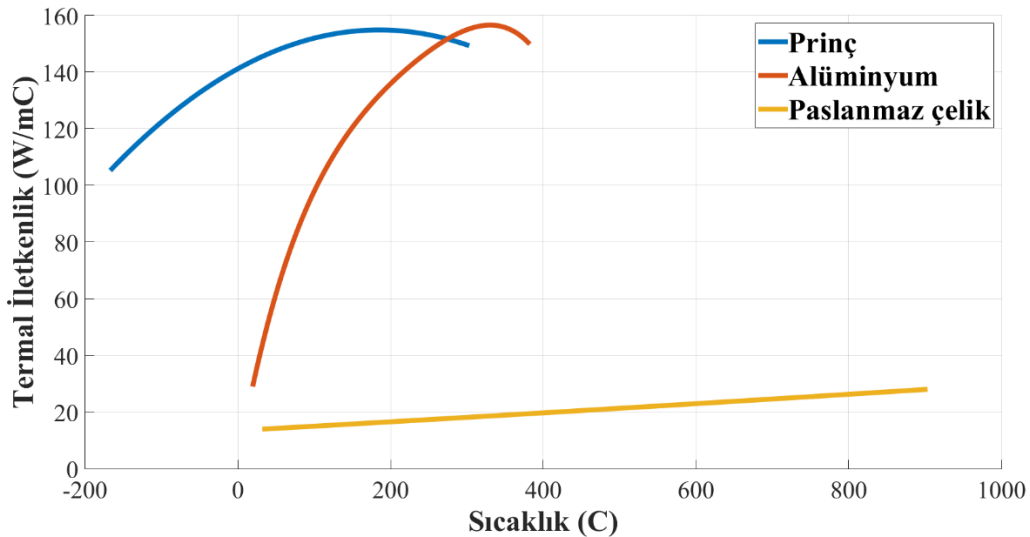
| | Soğutucu alüminyum yüzey alanı (mm^2) | Isıtıcı alüminyum blok yüzey alanı (mm^2) | Isıtıcı alüminyum blok yüksekliği (mm) |
|---------|---|---|--|
| J-Head | 13144,95 | 230 | 10 |
| Volcano | 10469,18 | 235 | 20 |

Parçalar tanımlandıktan sonra, analizde her bir parçanın malzemesi Tablo 2’de gösterildiği gibi seçilmiştir [17]. Şekil 3’de analizde kullanılan malzemelerin termal iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı grafiği verilmiştir.

Tablo 2. Malzemeler ve özellikleri.

| Parça Adı | Malzeme | Termal iletkenlik ($W/m.K$) | Yoğunluk (kg/m^3) |
|-----------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------|
| Nozul | Pirinç | 150 | 8470 |
| Isı bloğu ve soğutucu | Alüminyum | 235 | 2730 |
| Isı kesici | Paslanmaz Çelik | 15,1 | 7960 |

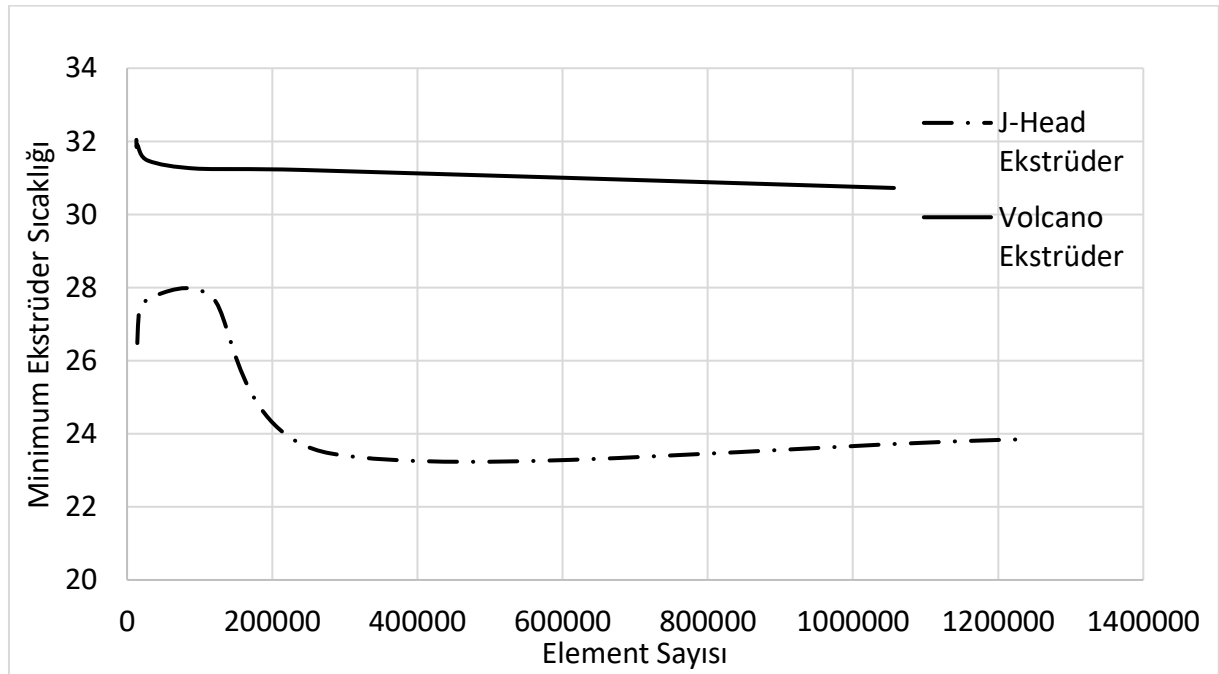
Şekil 3’deki grafik incelendiğinde alüminyumun ve pirincin termal iletkenliklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Paslanmaz çeliğin ise termal iletkenliğinin düşük olduğu görülmektedir ve neden ısı kesici malzemesi olarak kullanıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Malzemelerin termal iletkenlikleri.

A. 1. Mesh Optimizasyonu

Sayısal çözüm için mesh modeli element boyutu ve element tipi girilerek gerçekleştirilmiştir. Element tipi olarak tetrahedrons belirlenmiş ve element boyutuna bağlı olarak mesh optimizasyonu yapılmıştır. İki ekstrüder modeli için element boyutu 10 mm ile 0,625 mm arasında değiştirilerek minimum ekstrüder sıcaklığı bulunmuştur. Şekil 4’de mesh yakınsama grafiği verilmiştir. J-Head ekstrüder için element boyutu 0,6 mm’den küçük değerler için minimum ekstrüder sıcaklığındaki değişimin çok azaldığı bulunmuştur. Bu nedenle element boyutu 0,4 mm olarak belirlenmiştir. Volcano ekstrüderde element boyutu 1,5 mm’den küçük olduğunda minimum ekstrüder sıcaklığındaki değişimin azaldığı tespit edilmiş ve element boyutu 1,25 mm olarak belirlenmiştir. Belirlenen element boyutları yakınsanmış değerleri göstermektedir. Tablo 3’de ekstrüder modelleri için oluşturulan mesh yapılarının element sayısı ve element boyutu verilmiştir.



Şekil 4. Mesh yakınsama grafiği.

Tablo 3. Mesh element sayıları.

| | J-Head Ekstrüder | Volcano Ekstrüder |
|----------------|------------------|-------------------|
| Element sayısı | 280314 | 28712 |
| Element boyutu | 0,40 mm | 1,25 mm |

B. TERMAL PROBLEMİN TANIMLANMASI

Ekstrüder üzerinde iki farklı ısı geçişi vardır. İlki malzemelerin temas ettiği yüzeyleri arasındaki ısı iletimidir. Malzemenin temas yüzeyi, sıcaklık farkı ve ısı iletkenliğine bağlı olarak hesaplanan Fourier ısı iletimi kanunu Eş. 1’de verilmiştir.

$$\dot{Q} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} (W) \quad (1)$$

Burada \dot{Q} iletilen ısı miktarını, k ısı iletim katsayısını, A ısı geçişine dik temas eden yüzey alanını, ΔT sıcaklık farkını ve Δx kalınlığı ifade etmektedir.

İkinci ısı geçişi ise taşınım ile ısı transferidir. Taşınım bir katı yüzey ile ona bitişik akışkan arasındaki ısı transfer türüdür. Akışkan hareketli ise zorlanmış taşınım, durağan bir akışkan söz konusu ise doğal taşınım olmak üzere taşınım ikiye ayrılır. Isı taşınımını ifade eden matematiksel model Eş. 2’de verilmiştir.

$$\dot{Q} = hA(T_y - T_a)(W) \quad (2)$$

Eş. 2’de, h ısı taşınım katsayısı, A akışkanın temas ettiği yüzey alanı, T_y yüzey sıcaklığı ve T_a akışkan sıcaklığıdır.

Bu çalışmada yapılan analizde, modeller üzerinde parçalar arası ısı iletkenlik ve hem zorlanmış hem de doğal ısı taşınımı bulunmaktadır. Soğutucu üzerinde bulunan fan zorlanmış ısı taşınımı oluşturmaktadır ve ısı taşınım katsayısı $45 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ’dir. Diğer parçalar ise doğal ısı taşınımına maruz kalırlar ve ısı taşınım katsayısı $5 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ ’dir.

C. SINIR KOŞULLARI VE BAŞLANGIÇ DEĞERLERİ

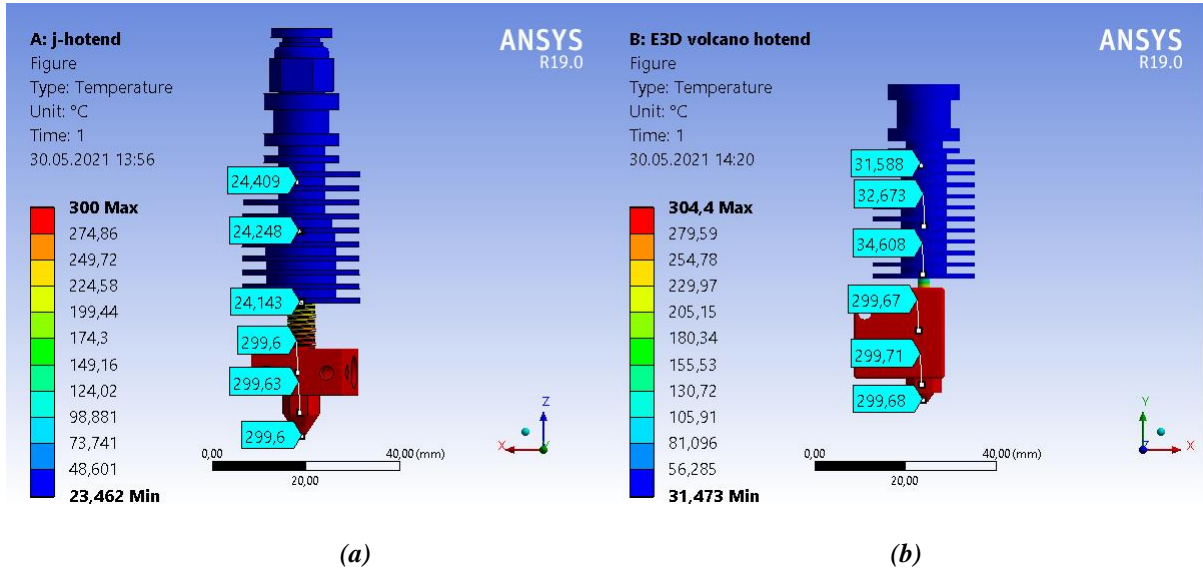
Tanımlanan modellerin kararlı hal termal analizlerinin çözüme ulaşması aşağıda verilen başlangıç ve sınır koşullarına bağlıdır:

- Ekstrüder çalışmaya başlamadan önce oda sıcaklığında bulunduğu için bütün parçaların başlangıç sıcaklığı 22°C derecedir.
- Soğutucu hariç diğer bütün parçaların yüzeyinin durağan (akış olmayan) hava ile temas ettiği dikkate alınmıştır ve doğal taşınım ile ısı transferi tanımlanmıştır.
- Soğutucu yüzeyleri (kanat yüzeyleri dahil) fanın etkisi nedeniyle zorlanmış taşınım ile ısı transferine maruz bırakılmıştır.
- Alüminyum ısı bloğunda yuvası bulunan ısıtıcı elemanın ısı kaynağı olduğu düşünülerek bu yuvanın yüzeylerine maksimum çalışma sıcaklığı olan 300°C sıcaklık tanımlanmıştır.
- Soğuk ve sıcak bölgeyi ayırması nedeniyle mesh modeline göre ısı kesici J-Head ekstrüderde 26791 tetrahedrons elemana, Volcano ekstrüder ise 4540 tetrahedrons elemana ayrılmıştır.

C. SİMÜLASYON VE SONUÇLAR

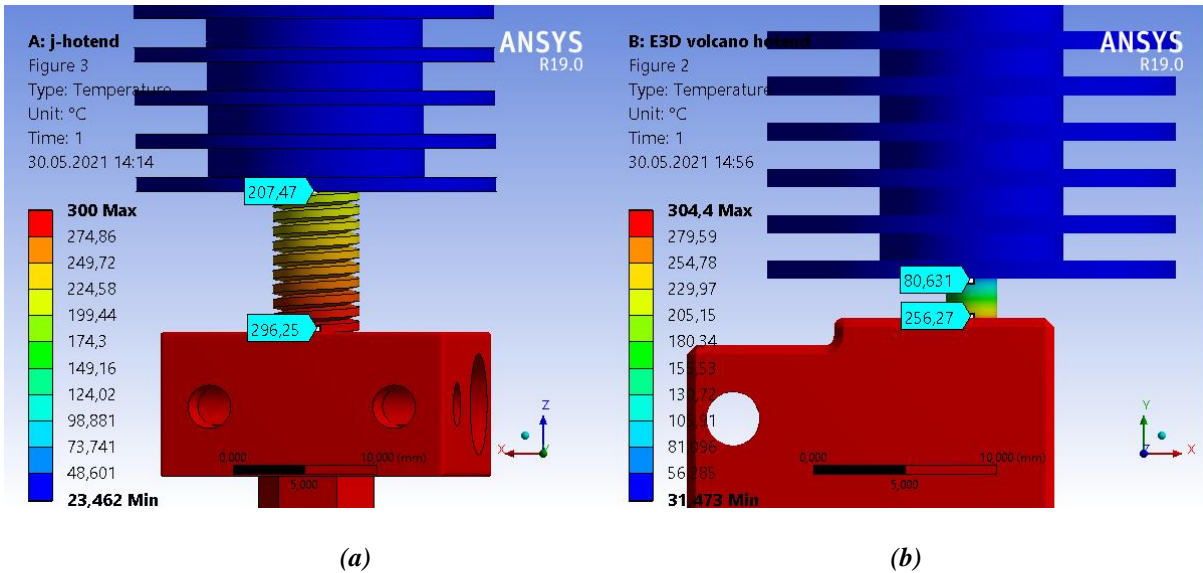
Analizler sonlu elemanlar yöntemi ile çalışan ANSYS programı ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin termal ve fiziksel özellikleri programa tanımlanmış ve parçalara malzeme ataması gerçekleştirilmiştir. Parçalar arasında temas ile ısı iletimi olması nedeniyle temas noktaları tanımlandıktan sonra sınır şartları tanımlanmıştır. Ekstrüder modellerinin mesh ağ yapısı gerçekleştirilmiş ve modeller analizi başlatmak için hazır duruma gelmiştir.

Analizler sonucunda elde edilen ekstrüder modellerinin sıcaklık dağılımları Şekil 5’de verilmiştir. Her iki modelde de nozul sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Füzyon işleminin tam bir şekilde olması gerektiğinden her iki ekstrüderde çalışma sıcaklığına yakın olması nedeniyle iyi çalışma performansı vermektedir. Sıcaklığın ısı kesici tarafından bloke edilmesi ve yukarı çıkamaması istendiğinden soğutucu üzerindeki sıcaklık dağılımı incelenmeli ve ısı kesicinin performansı değerlendirilmelidir. J-Head ekstrüder soğutucusunun sıcaklık dağılımının diğer ekstrüderden daha az olduğu bulunmuştur. Bu durum J-Head ekstrüderin ısı kesicisinin performansının yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun nedenleri arasında tasarımdan da anlaşılacağı üzere J-Head ekstrüderde ısı bloğu ile soğutucunun arasındaki mesafenin fazla olması, soğutucunun yüzey alanının Volcano ekstrüderden fazla olması, ısı kesicinin kalınlığının fazla olması ve ısı kesicinin hava ile temas eden yüzeyinin fazla olması nedeniyle ısı taşınımına daha fazla maruz kalması bulunmaktadır.



Şekil 5.(a) J-Head ekstrüder, (b) Volcano ekstrüder sıcaklık dağılımı.

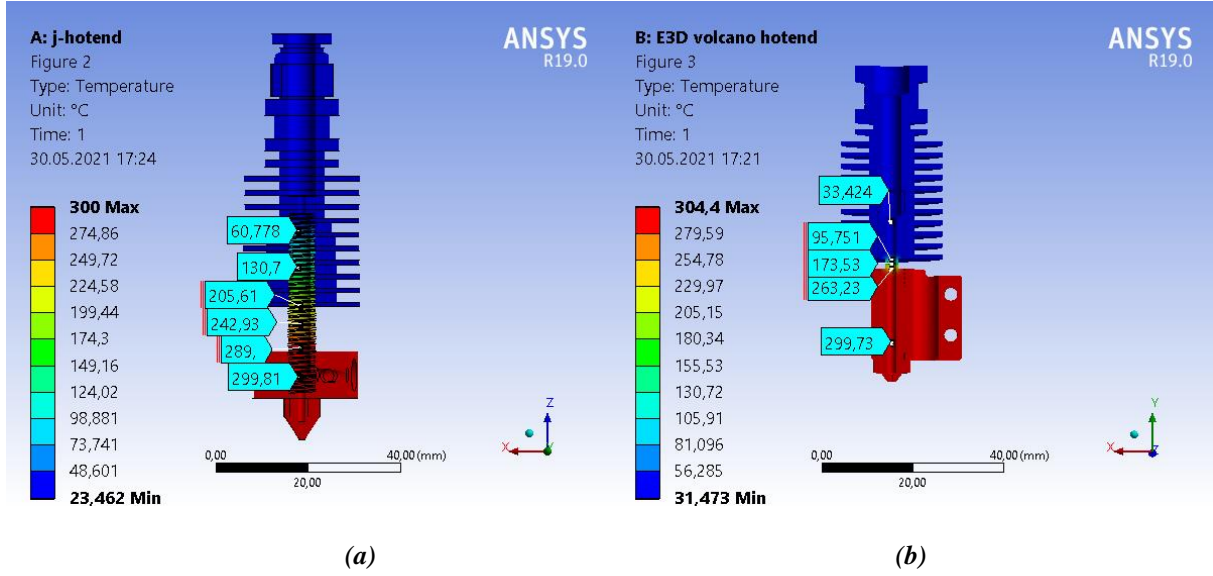
Sıcak ve soğuk bölgenin birbirinden ayrıldığı yer olan ısı kesici üzerindeki sıcaklık dağılımı Şekil 6'de verilmiştir. Isı kesici görevi nedeniyle önemli bir parça olduğundan sıcaklık dağılımı incelenmiştir. J-Head ekstrüder de ısı bloğunun dikey uzunluğu daha az olduğu için ısı kesicinin blok ile birleştiği noktada sıcaklık 296,25° C gibi yüksek bir değer çıkmıştır. Bu değer Volcano ekstrüder de 256,27° C'dir. Bu farkın oluşmasının nedeni alüminyum ısı blokları üzerindeki doğal taşınım ile ısı transferidir. Isı kesiciye giren ve çıkan sıcaklıklara bakıldığında J-Head ekstrüder %29,96 azalırken, Volcano ekstrüder de azalış oranı %68,53'dür. Volcano ekstrüderde ısı kesici giriş sıcaklığı daha düşüktür ve sıcaklık düşüşü daha azdır. J-Head ekstrüderde ısı kesicinin cidar kalınlığının fazla olması ısının iç tarafta muhafaza edilmesine ve daha fazla soğutucuya geçişine neden olmaktadır.



Şekil 6. (a) J-Head ekstrüder ısı kesici, (b) Volcano ekstrüder ısı kesici sıcaklık dağılımı.

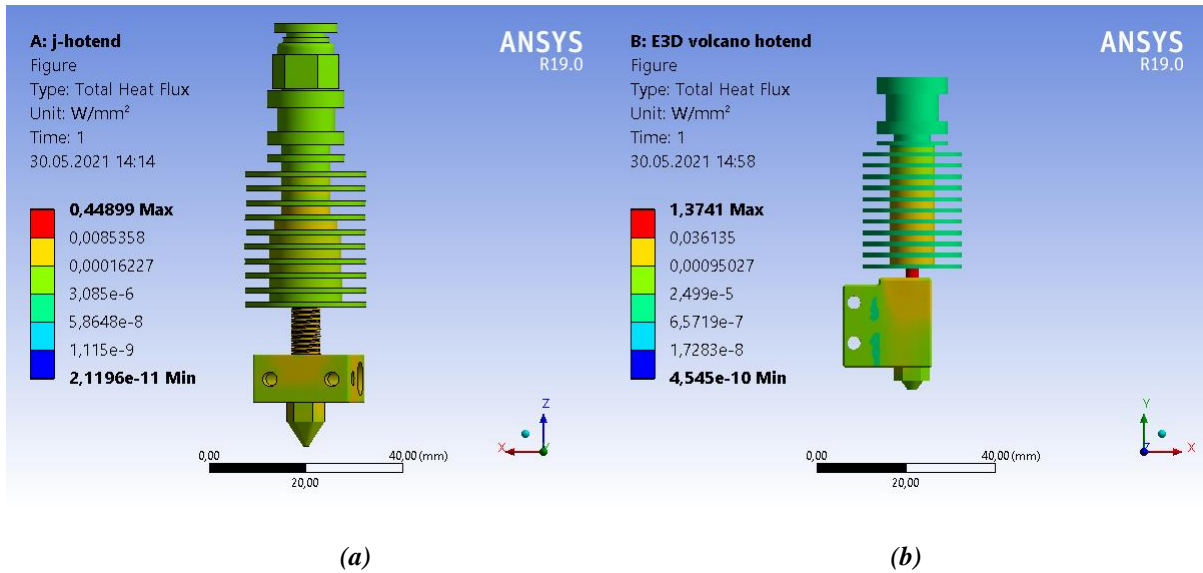
Şekil 7'de ekstrüder modellerinin kesit görüntülerinin sıcaklık dağılımı verilmiştir ve filamentin ekstrüder içinde yol alırken maruz kalacağı sıcaklıklar görülmektedir. Referans [11] gerçekleştirilen çalışmada baskı hızı gibi çevresel parametrelerin baskı sıcaklığında dalgalanmalara neden olduğu belirtilmiştir. Bu dalgalanmalar hataları artırmakta ve baskı kalitesini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca aynı çalışmada baskı hızının artmasının filamentin ısıtıcı blokta kalma ve füzyona uğrama süresini

kısalttığı tespit edilmiştir. Volcano ekstrüderde ısıtıcı bloğun dik bir şekilde yerleştirilmesi filamentin blokta kalma süresini ve füzyona maruz kalma süresini uzatmıştır. Kesit görünümde ısı kesicinin sıcaklık dağılımının J-Head ekstrüderde homojen olduğu görülmektedir. Filamentin J-Head ekstrüderde kalma süresi kısa olmasına rağmen homojen sıcaklık dağılımı malzemenin soğutucu içinde sıcaklığa maruz kaldığını göstermektedir. Bu durum sıcak ve soğuk bölgenin J-Head ekstrüderin içinde tam olarak ayrılmadığını göstermektedir ve malzemenin eriyerek tıkanıklığa neden olması durumuna da neden olmaktadır.



Şekil 7. (a) J-Head ekstrüder kesit görünümü, (b) Volcano ekstrüder kesit görünümü sıcaklık dağılımı.

Enerji verimliliği açısından her iki modeli değerlendirmek için Şekil 8’de toplam ısı transferi verilmiştir. J-Head ekstrüder 0,010507 W/mm², Volcano ekstrüder ise 0,02083 W/mm² ortalama ısı geçişi olmaktadır. Volcano ekstrüder diğer modele göre daha fazla ısı kaybına neden olmaktadır. Günümüzde cihazların uluslararası standartlarda enerji sınıflandırmasına tabi tutulduğu ve 3B yazıcılarında yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle yüksek enerji ihtiyacı göz önüne alındığında Volcano ekstrüderin enerji verimliliği açısından kötü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8. (a) J-Head ekstrüder, (b) Volcano ekstrüder toplam ısı transferi.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, sonlu elemanlar analiz yöntemi ile ticari olarak kullanılan iki ekstrüder modelinin termal performans değerlendirilmesi yapılmıştır. Modellerin termal davranışları ve çalışma ortamının sınır koşulları kararlı hal termal analizi ile değerlendirilerek analizler yapılmıştır. Yapılan analizden elde edilen sonuçlar şunlardır:

- Malzeme akışının önemi dikkate alındığında nozul sıcaklığının her iki ekstrüderde iyi olduğu görülmüştür.
- Soğuk ve sıcak bölgenin ısı kesici tarafından Volcano ekstrüderde daha iyi ayrıldığı bulunmuştur.
- Isı kesici performansı değerlendirildiğinde, Volcano ekstrüderde sıcaklığın %68,53 oranla azaldığı hesaplanmıştır. Bu değer ısı kesicinin yüksek performansta çalıştığını göstermektedir.
- Isı kesicinin boyunun uzun olması malzemenin ısı kesicide ısıya maruz kalarak erimesine ve tıkanıklığa neden olabilmektedir. Bu nedenle J-Head ekstrüderin tıkanma ihtimali daha yüksektir.
- Ekstrüderlerin kesit görünülerinin sıcaklık dağılımları incelendiğinde, ısı kesicinin sıcaklığının J-Head ekstrüderde ısıtıcı bloktan soğutucunun içine doğru arttığı görülmektedir. Bu durum sıcak ve soğuk bölgenin ekstrüderin içinde iyi ayrılmadığını göstermektedir.
- Filamentin ısıtıcı blok içinde kalma süresi Volcano ekstrüderde daha fazladır. Bu durum baskı parametrelerinin ve çevresel faktörlerin değişimine bağlı olarak yaşanan sıcaklık dalgalanmalarının baskı kalitesini bozmasının önüne geçmektedir.
- J-Head ekstrüderin enerji verimliliği daha fazladır. 3B yazıcılar termal etkilerin yoğun olduğu cihazlar olması nedeniyle enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine çevrilmektedir. Isı enerjisinin de ortama transferi ile kayıp olduğu düşünüldüğünde J-Head ekstrüder tasarımının enerji verimliliğinin önemi anlaşılmaktadır.

Bu çalışmanın sonucunda her iki ekstrüder modelinin avantaj ve dezavantajları değerlendirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen bilgiler dezavantajları yok etmek için ve yeni ekstrüder modelleri tasarlanırken bilgi oluşturması açısından önem arz etmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] J. Butt, D. A. Onimowo, M. Gohrabian, T. Sharma, and H. Shirvani, "A desktop 3D printer with dual extruders to produce customised electronic circuitry," *Front. Mech. Eng.*, vol. 13, no. 4, pp. 528–534, 2018.
- [2] H. Ji, X. Zhang, X. Huang, L. Zheng, X. Ye, and Y. Li, "Effect of extrusion on viscoelastic slurry 3D print quality: numerical analysis and experiment validation," *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 9, pp. 1-11, 2019.
- [3] J. D. Prince, "3D printing: an industrial revolution," *J. Electron. Resour. Med. Libr.*, vol. 11, no. 1, pp. 39–45, 2014.
- [4] D. Altunkaynak, B. Duman, and K. Çetinkaya, "5 eksen 3B yazıcı tasarımı ve uygulaması," *Int. J. 3D Print. Technol. Digit. Ind.*, c. 4, s. 2, ss. 124–138, 2020.
- [5] K. Szykiedans and W. Credo, "Mechanical properties of FDM and SLA low-cost 3D prints," *Procedia Eng.*, vol. 136, pp. 257–262, 2016.
- [6] X. L. Ma, "Research on application of SLA technology in the 3D printing technology," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 401–403, pp. 938–941, 2013.

- [7] J. M. Chacón, M. A. Caminero, E. García-Plaza, and P. J. Núñez, “Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection,” *Mater. Des.*, vol. 124, pp. 143–157, 2017.
- [8] Y. Song, Y. Li, W. Song, K. Yee, K. Y. Lee, and V. L. Tagarielli, “Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA,” *Mater. Des.*, vol. 123, pp. 154–164, 2017.
- [9] J. R. C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, and R. C. Advincula, “Mechanical characterization of 3D-printed polymers,” *Addit. Manuf.*, vol. 20, pp. 44–67, 2018.
- [10] C. McIlroy and P. D. Olmsted, “Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive manufacturing,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 123, pp. 376–391, 2017.
- [11] F. Peng, B. D. Vogt, and M. Cakmak, “Complex flow and temperature history during melt extrusion in material extrusion additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. May, pp. 197–206, 2018.
- [12] R. Comminal, M. P. Serdeczny, D. B. Pedersen, and J. Spangenberg, “Numerical modeling of the strand deposition flow in extrusion-based additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 20, pp. 68–76, 2018.
- [13] A. C. Abbott, G. P. Tandon, R. L. Bradford, H. Koerner, and J. W. Baur, “Process-structure-property effects on ABS bond strength in fused filament fabrication,” *Addit. Manuf.*, vol. 19, pp. 29–38, 2018.
- [14] R. Singh, G. Singh, J. Singh, and R. Kumar, “Investigations for tensile, compressive and morphological properties of 3D printed functional prototypes of PLA-PEKK-HAp-CS,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 34, no. 10, pp. 1408-1427, 2019.
- [15] C. Bellehumeur, L. Li, Q. Sun, and P. Gu, “Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process,” *J. Manuf. Process.*, vol. 6, no. 2, pp. 170–178, 2004.
- [16] M. Pollák, J. Kaščák, M. Telišková, and J. Tkáč, “Design of the 3D printhead with extruder for the implementation of 3D printing from plastic and recycling by industrial robot,” *TEM J.*, vol. 8, no. 3, pp. 709–713, 2019.
- [17] Material Property Data. (May, 2021). *Online Materials Information Dataset* [Online]. Available: <http://www.matweb.com/index.aspx>



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

De novo transcriptome assembly reveals three alternative oxidase encoding genes in *Nymphaea alba* L.

 Ercan Selçuk ÜNLÜ^{a,*},  Gülgeç Gökçe YILDIZ^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, TURKEY

^b Department of Biology, Faculty of Arts and Science, Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: esunlu06@gmail.com

DOI: 10.29130/dubited.914845

ABSTRACT

Water lilies are aquatic, ornamental and economically valuable plants classified under *Nymphaea* genus. *Nymphaea alba* L., white water lily, has a special focus since it is a member of basal angiosperms. Alternative oxidase (AOX) proteins are the terminal oxidases in the electron transport chain of plants. Identification of alternative oxidase encoding genes for basal angiosperms is important to increase the quality of phylogenetic studies. However, AOX encoding genes were yet to be discovered for *N. alba*. In this study, we aimed to identify alternative oxidase encoding genes in *N. alba* by performing transcriptome analysis. Annotation of 272,934 unigenes with Trinotate tool revealed 77 transcripts with AOX domains characterized in known alternative oxidases. Blast analysis of these 77 sequences with known AOX proteins revealed three distinct AOX genes (*AOX1*, *AOX2* and *AOX4*) in *N. alba*. After in silico subcellular localization analysis of three identified AOX proteins, *AOX1*, *AOX2* are predicted as mitochondrial while *AOX4* is a plastidic alternative oxidase protein. Template-based structural modeling results showed that all identified proteins are statistically similar to known structure models of corresponding AOXs.

Keywords: AOX, Abant Lake, RNA-Seq, Water lilies.

De Novo Transkriptom Birleştirme Analizi *Nymphaea alba* L. Türünde Üç Alternatif Oksidaz Kodlayan Gen Olduğunu Göstermektedir

Öz

Nilüfer bitkileri ekonomik değeri yüksek sucul süs bitkileri olup *Nymphaea* ailesi altında sınıflandırılmaktadırlar. *Nymphaea alba* L. (Beyaz nilüfer) bazal angiospermelerin bir üyesi olduklarından özel bir öneme sahiptir. Alternatif oksidaz kodlayan genlerin bazal angiospermelerde belirlenmesi filogenetik çalışmaların kalitesini artırmak için önemlidir. *N. alba* için AOX sentezinden sorumlu genler henüz tanımlanmamıştır. Bu çalışmada transkriptom analizi uygulamaları ile *N. alba* türünde AOX sentezinden sorumlu genlerin tanımlanmasını amaçlanmıştır. Trinotate aracılığı ile 272934 unigenin tanımlaması yapılarak, bilinen alternatif oksidazlarda karakterize edilmiş AOX domainlerini içeren 77 transkriptin dizisi ortaya çıkarılmıştır. Bu 77 transkriptin bilinen AOX proteinlerine karşı Blast analizleri ile *N. alba* türüne ait üç ayrı AOX geni (*AOX1*, *AOX2* and *AOX4*) tespit edilmiştir. In silico hücre içi lokalizasyon analizine göre *AOX1* ve *AOX2* proteinleri mitokondriyal, *AOX4* ise plastidik alternatif oksidaz proteindir. Şablon bazlı yapısal modelleme sonuçları, tanımlanmış bu proteinlerin model verilerinin, başka türlerde karşılık geldiği AOX proteinlerinin bilinen yapı modellerine istatistiksel olarak benzer olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: AOX, Abant Gölü, RNA-Seq, Nilüfergiller.

I. INTRODUCTION

Water lilies are ornamental plants found in ponds, rivers and lakes. They are classified under Nymphaeaceae family. About 40 different species have been classified that *Nymphaea* species are considered as economically valuable plants [1]. *Nymphaea alba* L. is preferred in landscape arrangements, vegetable cultivation and medical applications. It was shown that the substances found in plant leaves showed anti-anxiety, antioxidant and anti-carcinogenic effects [2]. In addition, it has been found that *Nymphaea alba* (*N. alba*) leaves and roots have an effect on inflammatory cuts and fecal ulcers [3], [4]. To date, most of the studies on water lilies, including the *N. alba* species, have been focused on general structural features of plants. At the molecular level, the major group of studies is on genetic barcoding and phylogenetic properties of *N. alba*. These studies revealed that *N. alba* has an important place in plant variation analysis by being in the basal angiosperm group [5], [6]. Even though economic value of *N. alba* is high, studies on the cultivation of the plant have not been successful due to the limitations in the propagation properties of *N. alba* [7] and lack of molecular data on the species. Intracellular signal transduction pathways are biochemical communication tools that serve for both maintaining cellular activity during normal conditions and allowing cells to control their defense mechanisms under stress conditions. Mitochondrial retrograde signaling pathway stimulates nuclear gene expression by transmitting biochemical signals to the cell nucleus to protect mitochondrial function. Diverse groups of proteins have been described among different kingdoms as key regulators for the mitochondrial retrograde signaling pathway. In plants, alternative oxidases are proteins synthesized from the *AOX* genes, and they play a key role in the transduction of biochemical signals after activation of mitochondrial retrograde signaling [8]–[10]. In general, alternative oxidases are enzymes of the terminal oxidase the reduction of molecular oxygen to water. Alternative oxidases are members of the di-iron family of non-carboxylases [11], consisting of four conserved helix bundles coordinated for two iron binding sites with four conserved glycosylated amide and two histidine amino acid motifs.

The high degree conservation of *AOX* sequences can be found in catalytic core domains of *AOX* proteins while *N*-terminal region and contacting residues are highly variable among species. Mitochondrial and plastid alternative oxidases are distributed among diverse organisms. It is considered that only a minority of lineages shows complete loss of the *AOX* encoding genes like Archaeobacteria. Phylogenetic origin of alternative oxidases is still not clear since available sequences are limited to certain species. Studies suggest a monophyletic origin in Eukaryotes and Eubacteria. It is also considered that origin of fungal *AOX* genes is independent from Eukaryotes and Eubacteria [12], [13].

Mutation studies on *AOX* genes in plants have shown that *AOX* protein activity is necessary for the resistance to various stress conditions such as oxidative stress [14]–[16] cold stress and oxygen deficiency [17]. In addition, plants lacking *AOX2* protein activity lost their ability to reproduce and grow. It was also shown that the increase of alternative oxidase expression levels were directly linked to tissues in microsporogenesis and vegetative reproductive cycle [18]. In this context, the genes responsible for alternative oxidase synthesis should be among the genes that should be examined primarily in the examination of reproduction and development characteristics in plants.

In this study, we aimed to annotate *Nymphaea alba* transcriptome data and identify alternative oxidase encoding genes. The data presented in the study can be used as a comprehensive molecular data source.

II. MATERIALS AND METHODS

A. PLANT SAMPLES

Fresh *N. alba* samples were collected around noon time from Abant Lake from exact coordinates of N 40°35'58,1352", E 31 °16'38,1864" in Turkey. After rinsing the samples with pure water, they were dissected into 5 pieces as petal, stamen, leaf, petiole and root, and immediately frozen in liquid nitrogen.

B. METHODS

B. 1. Preparation of Pooled cDNA Library

Total *RNA* was isolated from all tissues separately via TRIZol® Plus *RNA* purification kit (Invitrogen). Briefly, samples were homogenized in the presence of guanidine isothiocyanate. Then, homogenates were treated with ethanol. Subsequently, homogenates were transferred to the tubes containing silica-based membrane, and *RNA* molecules were retained in the membrane. *RNA* molecules were separated by centrifuge from the membrane using RNase-free pure water. *mRNA* molecules from isolated total *RNA* samples were separated using magnetic beads containing poly-oligoT (Promega). *cDNA* library was prepared using the TruSeq Stranded *mRNA* Library Prep kit (Illumina). *mRNA* samples from each tissue were collected in a pool with a concentration of 50 ng/μl. After the combined *mRNA* samples were fragmented, first strand synthesis was performed by means of hybrid primers using the SuperScript II reverse transcriptase enzyme. The second strand synthesis was carried out by incubating the specimen in the specific mixture containing the *DNA* polymerase I and RNase H with the purpose of synthesizing the *DNA* strand by removing the *RNA* strand. Adenine molecules were added to the 3' ends of the *DNA* fragments to prevent the fusion of the *cDNA* fragments to the ends. Adenine molecules were then added to the ends of the fragments, followed by adapter 1 and adapter 2 ligation reactions. The samples were amplified by *PCR* reaction consisting of 15 cycles.

B. 2. Transcriptome Sequencing, *De Novo* Assembly and Bioinformatics Analysis

Transcriptome sequencing from *cDNA* library and preliminary bioinformatics analysis (*de novo* assembly and Trinotate annotation) were performed at Source BioScience core facilities located in Germany. Rest of the bioinformatics analysis was carried out in our laboratory.

Paired end 100bp sequence readings were collected using Illumina HiSeq™ 2000 platform. Raw reads were processed for adapter and quality trimming using Skewer tool (version 0.1) [19] with default parameters. *De novo* assembly protocol followed by using the Trinity package (version 2014-07-17) using default parameters (k-mer=25) [20]. For the assessment of assembly data, assembly data was used as the reference to map the raw sequence reads by using Tophat2 (v2.1.1) [21] with the parameters: max-intron-length: 1000, min-intron-length: 10, microexon-search, b2: very-sensitive, and max-multihits: 1. Assembled contigs were annotated using a collection of well-known tools and databases, such as Swiss-Prot, Pfam, and Egglog. Results were collected and merged into a comprehensive annotation report using Trinotate software (v3.0.0) (<http://trinotate.github.io/>) using default parameters. Data was processed through the NCBI non-redundant nucleotide (NT) and protein (NR) databases (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>), protein families (Pfam) database (<http://pfam.xfam.org>), in the Clusters of Orthologous Groups of protein database (COG, <http://egglogdb.embl.de>), on KEGG Automatic Annotation Server (<https://www.genome.jp/kegg/kaas/>). Assessment of transcriptome data was carried out using BUSCO tool (v4.0.6) [22] using viridiplantae_odb10 (2019-11-20) and eukaryota_odb10 (2019-11-20) datasets.

B. 3. Identification of *AOX* Genes

Annotation analysis revealed that 77 contigs from transcriptome data showed *AOX* gene signatures. To confirm and specify *AOX* encoding genes, we carried out BLAST analysis against known *AOX* proteins. For this purpose, we executed the standalone version of BLASTP with the Perl code we customized that is compatible with the Bioperl module [23]. To carry out BLAST analysis, the database file was created by the Formatdb tool using 841 different *AOX* protein sequences downloaded from NCBI protein database. Each of putative *AOX* sequences was processed through the BLAST code against the *AOX* protein sequence database.

B. 4. Bioinformatics Analysis of AOX Sequences

Sequence comparison by multiple sequence alignment analysis was carried out using the Clustal Omega server [24]. Aligned sequences further processed to analyze aligned motif regions using Jalview workbench software [25]. Possible intracellular location predictions of identified AOX proteins were calculated using the TargetP [26] and MitoProt [27] server tools. For phylogenetic analysis we downloaded amino acid sequences of alternative oxidase orthologs for 18 selected species in addition to *N. alba* AOX isoforms. Multiple sequence alignments were carried out using the ClustalW tool (version 2.1) with the default settings [28]. The tree was constructed using FastTree (version 2.1.8) server with the default parameters [29]. Three-dimensional structures of proteins were predicted using RaptorX software [30] with default settings.

III. RESULTS

A. NYMPHAEA ALBA TRANSCRIPTOME ANALYSIS

A. 1. Sequencing and *De Novo* Assembly of *N. alba* Transcriptome

Next Generation sequence analysis was carried out from *RNA* samples pooled from different tissues to cover all expressed genes in the whole plant. Pairwise sequence analysis resulted in 346,351,240 raw reads. After the adaptor and quality trimming, the reads were collapsed into 430,618 assembled transcripts(contigs) representing 272,934 unigenes. Mapping the raw reads on assembled transcripts showed that the assembled transcripts are represented by 50.8% overall read mapping rate. The summary for sequence analysis is presented in Table 1.

Table 1. Summary for *N. alba* transcriptome assembly and functional annotation statistics.

| ASSEMBLY STATISTICS | | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|------------|----------------------|-----------------------|
| Total Unigenes | Total Contigs | Percent GC | Contig N50 | Median Contig Length | Avarage Contig Length |
| 272,934 | 430,618 | 42.26 | 880 | 354 | 604.33 |
| DATABASE STATISTICS | | | | | |
| Reference Database | | | | | |
| | Swiss-Prot (BLASTX) | Swiss-Prot (BLASTP) | Pfam | EggNOG | TOTAL |
| <i>Contigs</i> | 20713 | 14212 | 11509 | 9348 | 21205 |
| <i>Unigenes</i> | 20341 | 13936 | 11276 | 9297 | 20809 |

De novo assembly carried out using Trinity package (version 2014-07-17). Annotation report data obtained using Trinotate software. Cluster analysis was carried out by a Perl cluster tool (available from <https://github.com/esunlu>).

Figure 1 represents the contig length distribution. The sequence N50, which is larger than the average fragment length, indicates that the transcripts in question are significantly assembled. Raw sequence reads have been deposited at NCBI Sequence Read Archive (*SRA*) under SRP149065 accession (NCBI Bioproject accession: PRJNA472003).

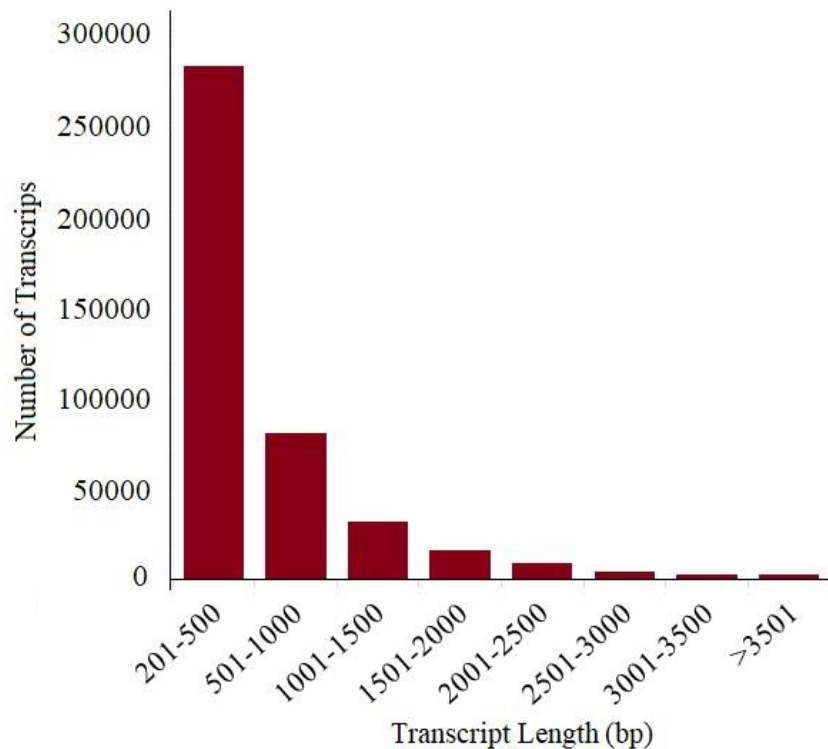


Figure 1. Length distribution of de novo assembled contigs of *Nymphaea alba* transcriptome data: Length calculations were carried out using sequences assembled with Trinity tool.

A. 2. Functional Annotation of *N. alba* Transcriptome Assembly

Using the Trinotate tool, databases such as Swiss-Prot, PFAM, and EggNOG were scanned. After the removal of contaminants and collapsing the putative unigenes matching to same gene, and a total of 21205 transcript were matched to at least one annotated protein yielding 20809 unigenes. Distribution of annotated transcripts regarding the database type is presented in Table 1. Figure 2 represents the BUSCO analysis summaries. We compared the collapsed and raw assembly data to *N. nucifera* (Chinese lotus) (NCBI RefSeq assembly accession GCF_000365185.1) since it is considered as a close relative to *N. alba* with an available reference genome. We used Viridiplantae and Eukaryota datasets. The results indicated high degree of duplicated genes for *N. alba* and *N. lotus*. Data also shows that collapsing was successful at removing duplicated genes. This Transcriptome Shotgun Assembly project has been deposited at DDBJ/EMBL/GenBank under the accession GGUL00000000. The version described in this paper is the first version, GGUL01000000.

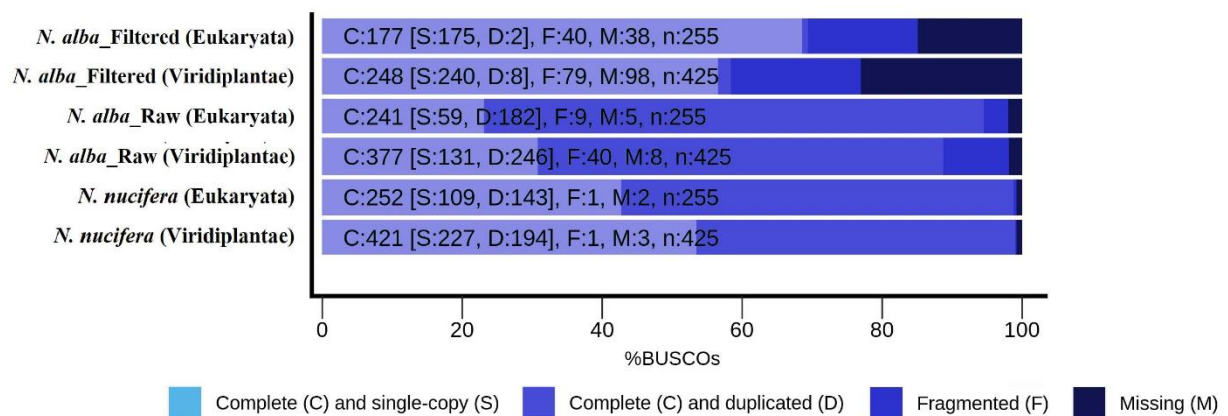


Figure 2. Summary of *Nymphaea alba* transcriptome BUSCO assessments: Analysis summarized for filtered and raw assembly data. *Nelumbo nucifera* reference assemble (RefSeq: GCF_000365185.1) was used as a control reference Datasets used for analysis were indicated between parentheses.

Clustering *GO* annotations under “biological process”, “molecular function”, “cellular component” terms were carried out by retrieving available *GO* terms assigned for 20809 unigenes identified from Swiss-Prot BLASTX/BLASTP database. Following cluster analysis, we were able to retrieve 72630 available *GO* term matches for 12676/20809 unigenes. 36.7% of the *GO* term matches (26639 hits, 9462 unigenes) with the highest distribution value were obtained for biological process cluster, followed by 34.8% molecular function biological process (25259 hits, 10124 unigenes) and 28.5% cellular component (20732 hits, 977 unigenes) clusters. The general functional distribution graph of the sequences is presented in Figure 3 (a). The summary for the distribution of unigenes affiliated with corresponding *GO* terms is given in Figure 3 (b).

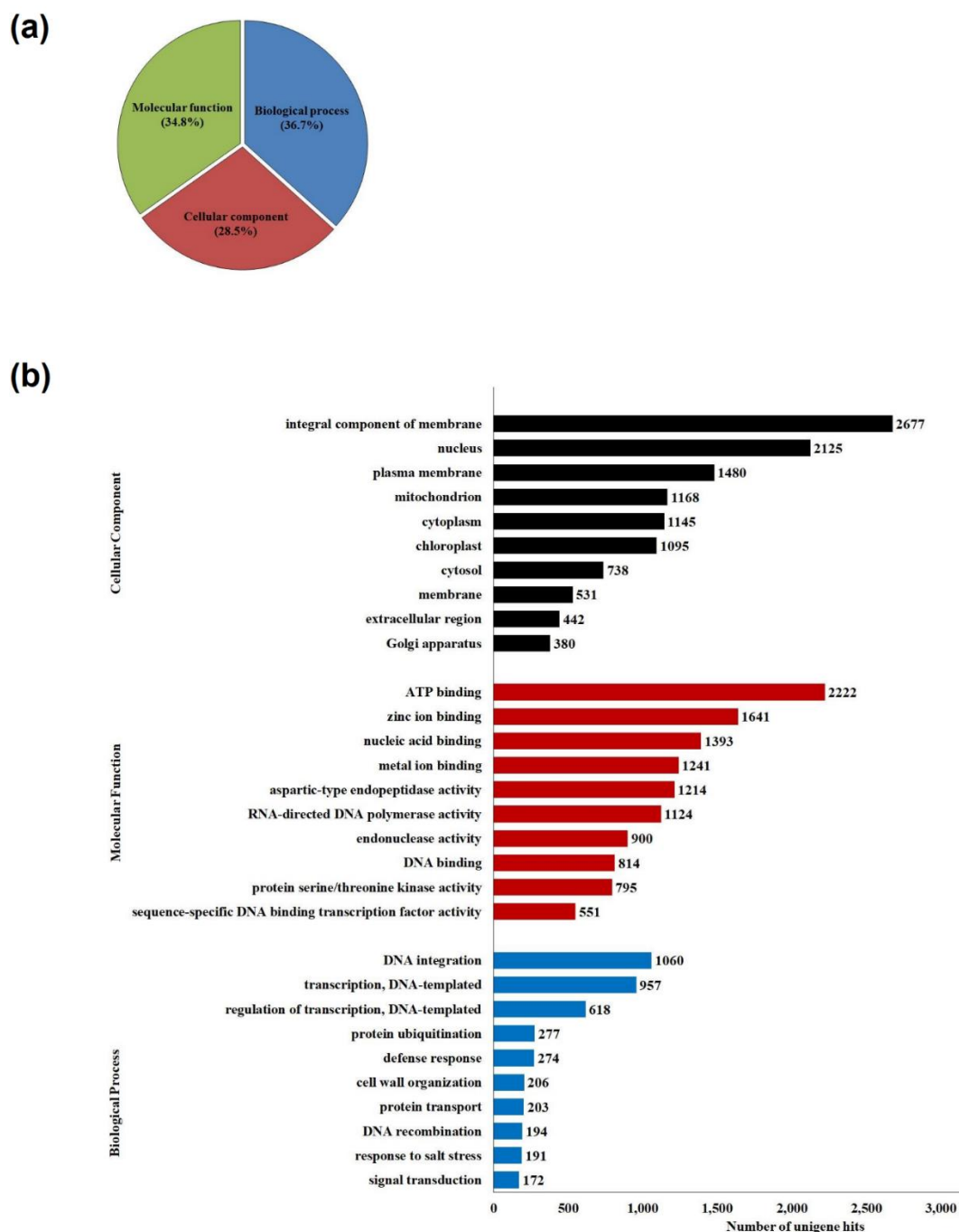


Figure 3. Functional annotation of *Nymphaea alba* transcriptome: (a) General *GO* term distribution of unigenes; (b) Histogram representation of gene ontology classification of *Nymphaea alba* unigenes. Based on unigene matches in Swiss-Prot database, 10 terms with highest unigene number for three functional categories (Biological Process, Cellular Component and Molecular Function) are represented.

9297 unigenes annotated through the EggNOG database search were analyzed for their orthologous groups. We predicted a total of 13683 protein matches under *COG*, *KOG*, *NOG*, *euNOG* and *opiNOG* orthologous groups. Detailed analysis of *COG* categories showed that 12469 protein matches were predicted for 8041 unigenes (Figure 4 (a)). “General function prediction only” functional category showed the largest protein matches (18.68%) that followed by protein matches under “Replication, recombination and repair” category (11.52%), “Transcription” category (11.48%), “Signal transduction mechanisms” category (10.54) and “Posttranslational modification, protein turnover, chaperones” category (6.55%), respectively.

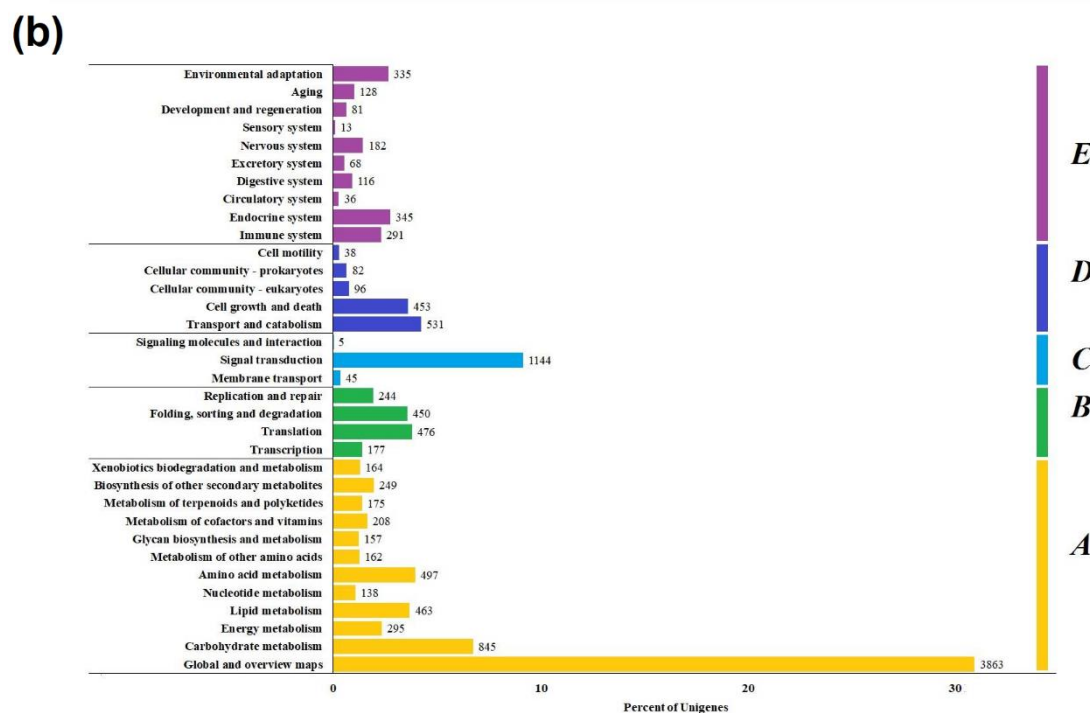
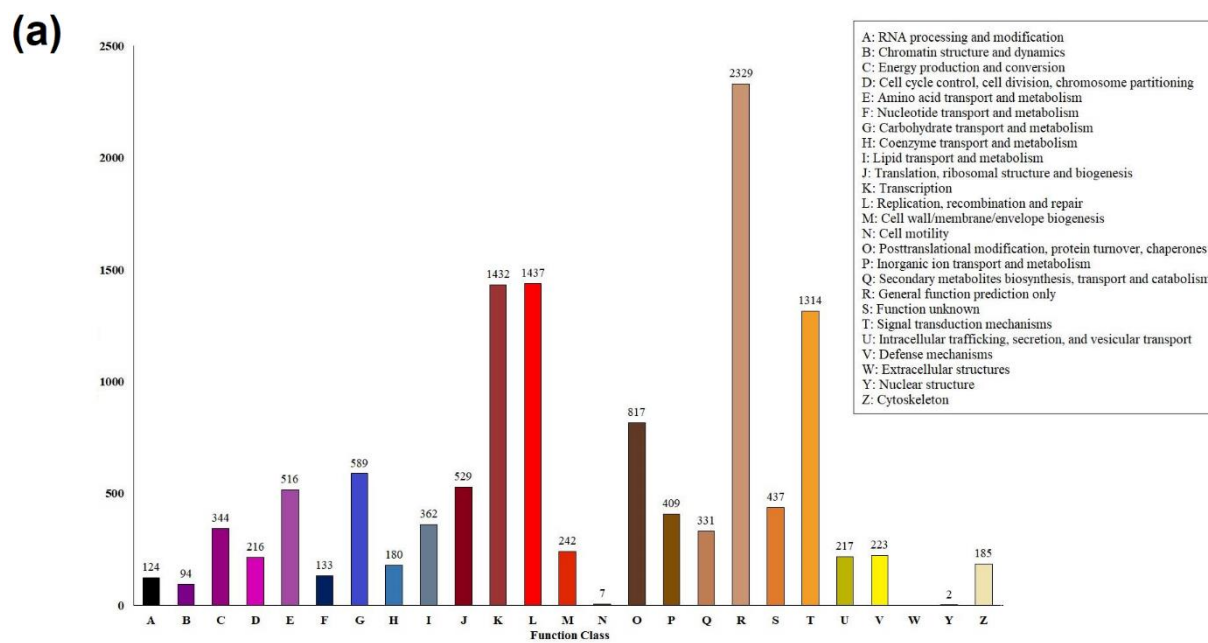


Figure 4. Gene ontology and KEGG distributions of *Nymphaea alba* transcriptome: (a) COG distributions of *Nymphaea alba* transcriptome (b) KEGG pathway distribution of *Nymphaea alba* transcriptome. Custom Perl codes were used to calculate the number of unigenes classified under five KO categories: Metabolism (A), Genetic Information Processing (B), Environmental Information Processing (C), Cellular Processes (D) and Organismal Systems (E).

2566 *KO* entries were detected for 6382 of 20809 identified unigenes. The unigenes along with corresponding *KO* entries were processed under five main *KEGG* categories. The analysis resulted in 12552 matches representing 309 *KEGG* pathways. The highest number of hits was represented under metabolism category (57.49%) that was followed by organismal systems (12.71%), genetic information processing (10.73%), cellular processes (9.56%) and environmental information processing (9.51%) categories, respectively (Figure 4 (b)).

B. IDENTIFICATION AND IN SILICO CHARACTERIZATION OF AOX GENES

B. 1. Identification of AOX Encoding Genes

BLAST analysis against known alternative oxidase proteins revealed three distinct AOX encoding genes. Three protein sequences are defined by their high similarity to the proteins belonging to different AOX family members. The transcript sequences of these proteins were extracted from the sequence assembly data. After comparing similarity scores of the sequences to known AOX protein sequences, we classified them as *AOX1*, *AOX2* and *AOX4*, respectively. Detailed sequence information is also available from NCBI GenBank database with MK575586 (*AOX1*), MK575587 (*AOX2*) and MK575588 (*AOX4*) accession numbers. BLAST results revealed that named *AOX* transcripts show close similarity to known functional domain regions of 10 species. Multiple sequence alignment comparison shows that functional AOX domains (LET, NERMHL LEEEA and RADE__H) are well conserved for *N. alba* AOX proteins. The amino acids required for iron-binding (E²⁰², E²⁴¹, H²⁴⁴, E²⁹², E³⁴³ and H³⁴⁶ for *AOX1*; E²¹⁴, E²⁵³, H²⁵⁶, E³⁰⁴, E³⁵⁵ and H³⁵⁸ for *AOX2*; E²⁵⁶, E²⁹⁵, H²⁹⁸, E³⁴⁷, E⁴¹⁶ and H⁴¹⁹ for *AOX4*) were also conserved for each peptide sequence of *AOX* transcripts (Figure 5).

| | LET region | NERMHL region | LEEEA region | RADE__H region |
|-------------|--|--|--|--|
| AOX1 | 197 ▼ 213 <i>Nymphaea alba</i> <i>Genlisea aurea</i> <i>Anthurium andraeanum</i> <i>Nelumbo nucifera</i> <i>Daucus carota</i> <i>Nicotiana benthamiana</i> <i>Vigna unguiculata</i> <i>Glycine max</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Litchi chinensis</i> | 236 ▼ ▼ 252 <i>Nymphaea alba</i> <i>Genlisea aurea</i> <i>Anthurium andraeanum</i> <i>Nelumbo nucifera</i> <i>Daucus carota</i> <i>Nicotiana benthamiana</i> <i>Vigna unguiculata</i> <i>Glycine max</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Litchi chinensis</i> | 287 ▼ 303 <i>Nymphaea alba</i> <i>Genlisea aurea</i> <i>Anthurium andraeanum</i> <i>Nelumbo nucifera</i> <i>Daucus carota</i> <i>Nicotiana benthamiana</i> <i>Vigna unguiculata</i> <i>Glycine max</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Litchi chinensis</i> | 336 ▼ ▼ 352 <i>Nymphaea alba</i> <i>Genlisea aurea</i> <i>Anthurium andraeanum</i> <i>Nelumbo nucifera</i> <i>Daucus carota</i> <i>Nicotiana benthamiana</i> <i>Vigna unguiculata</i> <i>Glycine max</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Litchi chinensis</i> |
| AOX2 | 209 ▼ 225 <i>Nymphaea alba</i> <i>Mangifera indica</i> <i>Glycine max</i> <i>Oryza sativa</i> <i>Nicotiana attenuata</i> <i>Nicotiana tabacum</i> <i>Daucus carota</i> <i>Brassica juncea</i> <i>Corylus heterophylla</i> <i>Hypericum perforatum</i> <i>Glycine soja</i> | 248 ▼ ▼ 264 <i>Nymphaea alba</i> <i>Mangifera indica</i> <i>Glycine max</i> <i>Oryza sativa</i> <i>Nicotiana attenuata</i> <i>Nicotiana tabacum</i> <i>Daucus carota</i> <i>Brassica juncea</i> <i>Corylus heterophylla</i> <i>Hypericum perforatum</i> <i>Glycine soja</i> | 299 ▼ 315 <i>Nymphaea alba</i> <i>Mangifera indica</i> <i>Glycine max</i> <i>Oryza sativa</i> <i>Nicotiana attenuata</i> <i>Nicotiana tabacum</i> <i>Daucus carota</i> <i>Brassica juncea</i> <i>Corylus heterophylla</i> <i>Hypericum perforatum</i> <i>Glycine soja</i> | 348 ▼ ▼ 364 <i>Nymphaea alba</i> <i>Mangifera indica</i> <i>Glycine max</i> <i>Oryza sativa</i> <i>Nicotiana attenuata</i> <i>Nicotiana tabacum</i> <i>Daucus carota</i> <i>Brassica juncea</i> <i>Corylus heterophylla</i> <i>Hypericum perforatum</i> <i>Glycine soja</i> |
| AOX4 | 251 ▼ 267 <i>Nymphaea alba</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Ricinus communis</i> <i>Zea mays</i> <i>Oryza punctata</i> <i>Oryza minuta</i> <i>Oryza officinalis</i> <i>Aegilops tauschii</i> <i>Theobroma cacao</i> <i>Gossypium arboreum</i> <i>Glycine soja</i> | 290 ▼ ▼ 306 <i>Nymphaea alba</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Ricinus communis</i> <i>Zea mays</i> <i>Oryza punctata</i> <i>Oryza minuta</i> <i>Oryza officinalis</i> <i>Aegilops tauschii</i> <i>Theobroma cacao</i> <i>Gossypium arboreum</i> <i>Glycine soja</i> | 342 ▼ 358 <i>Nymphaea alba</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Ricinus communis</i> <i>Zea mays</i> <i>Oryza punctata</i> <i>Oryza minuta</i> <i>Oryza officinalis</i> <i>Aegilops tauschii</i> <i>Theobroma cacao</i> <i>Gossypium arboreum</i> <i>Glycine soja</i> | 409 ▼ ▼ 425 <i>Nymphaea alba</i> <i>Arabidopsis thaliana</i> <i>Ricinus communis</i> <i>Zea mays</i> <i>Oryza punctata</i> <i>Oryza minuta</i> <i>Oryza officinalis</i> <i>Aegilops tauschii</i> <i>Theobroma cacao</i> <i>Gossypium arboreum</i> <i>Glycine soja</i> |

Figure 5. Multiple sequence alignment of conserved active domain in predicted *Nymphaea alba* AOX proteins: Clustal Omega multiple sequence alignment analysis results are shown for known AOX motifs (LET, NERMHL, LEEEAH and RADE__AH) sequences. Exact motif regions are indicated with underline. Black rectangle shows suggested iron binding sites. Numbers above the alignment shows amino acid coordinates for AOX sequences of *N. alba*.

We also analyzed the phylogenetic distribution of AOX orthologs among distant plant species (Figure 6). AOX4 orthologs merged under separate monophyletic group (BS=100) that was diverged from mitochondrial AOX orthologs not only for *N. alba* but also for other species included in analysis. Data also shows mitochondrial AOX isoforms are structured in two monophyletic (Rosids (Eudicots) and Commelinids (Monocots)) and one paraphyletic (Asterids) clusters. The evolutionary positions of *N. alba* AOX isoforms are structured as a separate polyphyletic group (ANITA grade) from the others.

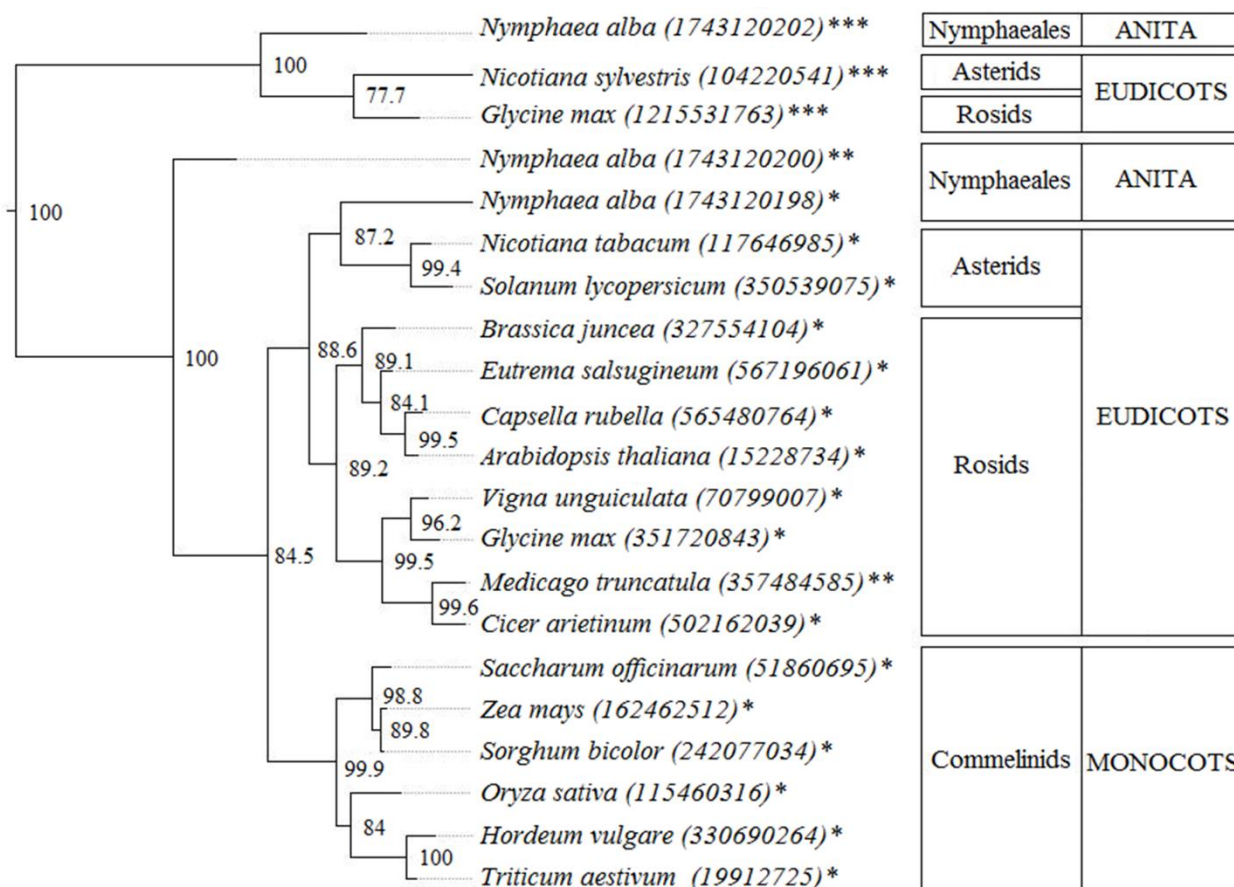


Figure 6. Phylogenetic tree analysis of AOX peptide sequences: *Nymphaea alba* sequences were analyzed against different AOX orthologs (*AOX1; **AOX2; ***AOX4). Numbers in parenthesis represents the NCBI GI number of AOX records for the corresponding species.

B. 2. In Silico Prediction of Subcellular Locations of AOX Proteins

Intracellular location profiles of the putative AOX proteins were estimated using the TargetP server tool [26]. Table 2 summarizes the calculated data to predict subcellular locations of predicted AOX proteins. The analytical relevance we found giving consistent results to the AOX protein groups identified in other species. To test mitochondrial localization predictions AOX1 and AOX2 sequences were reanalyzed with the MitoPROT program [27], which was designed to perform mitochondrial location analysis only in order to confirm the data. In our analysis, AOX1 0.9804 and AOX2 0.9672, mitochondrial location estimates were obtained.

Table 2. In silico prediction of AOX protein subcellular localization.

| Protein | Length | cTP | mTP | SP | Other | RC | Predicted |
|---------|--------|--------------|--------------|-------|-------|----|-----------|
| AOX1 | 345 | 0.511 | <u>0.766</u> | 0.011 | 0.014 | 4 | <u>M</u> |
| AOX2 | 342 | 0.179 | <u>0.792</u> | 0.015 | 0.021 | 2 | <u>M</u> |
| AOX4 | 353 | <u>0.930</u> | 0.085 | 0.015 | 0.019 | 1 | <u>C</u> |

Data obtained using TargetP server tool. C, chloroplast; M, mitochondria; cTP, chloroplast transit peptide; mTP, mitochondrial targeting peptide, SP, signal peptide, RC, Reliability class.

B. 3. Predictions of 3-D structures of *N. alba* AOX proteins.

Three-dimensional folding structures of *N. alba* AOX proteins have been constructed to examine whether the identified AOX proteins show similar folding structure to known AOX protein constructs by using The RaptorX program. The results obtained from the analysis are shown in Table 3 and the three-dimensional structure models are shown in Figure 7. *uGDT* (*GDT*), *uSeqId* (*SeqId*) and p-values conform with statistical significance of constructed models. Three-dimensional structure models show similar folding structures that were previously proposed for alternative oxidases [31].

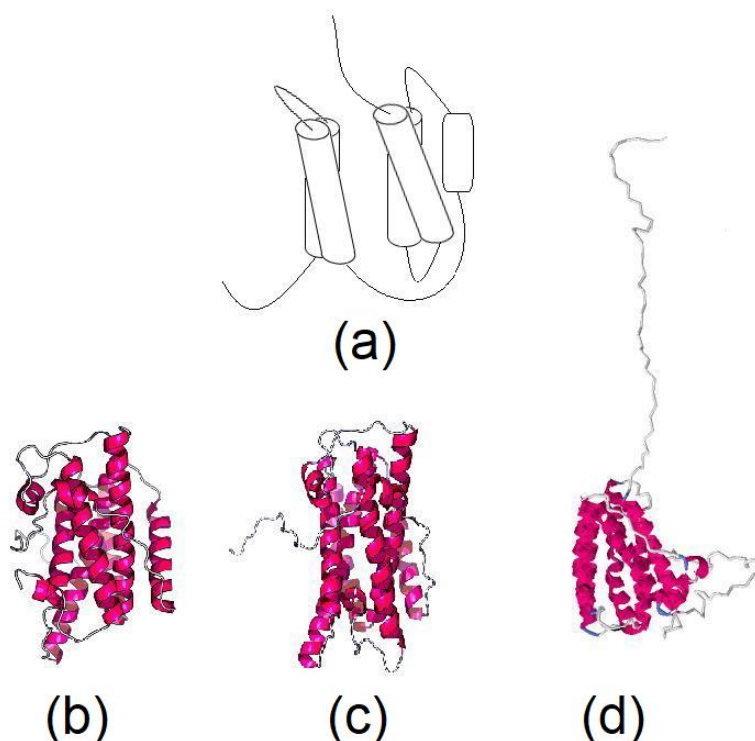


Figure 7. Three-dimensional structure predictions for *Nymphaea alba* AOX proteins: Structure models for each identified AOX proteins were predicted using RaptorX server. (a) Known model of AOX proteins (Redrawn from [31]); (b) structure model for AOX1; (c) structure model for AOX2; (d) structure model for AOX4.

Table 3. Three-dimensional structure calculation results of the identified AOX protein sequences.

| Protein | P-value | uGDT(GDT) | uSeqId(SeqId) | Score |
|---------|----------|-----------|---------------|-------|
| AOX1 | 1.21e-06 | 196(85) | 91(39) | 194 |
| AOX2 | 1.12e-06 | 192(83) | 93(40) | 204 |
| AOX4 | 1.09e-05 | 155(55) | 47(17) | 150 |

Data obtained predicted AOX structure models represented in Figure 5. The p-value is the likelihood of a predicted model; *GDT*, global distance test value; *uGDT*, unnormalized *GDT* score; *SeqId*, number of identical residues in the alignment; *uSeqId*, normalized *SeqId* value; *Score*, alignment score.

IV. DISCUSSION

A. DE NOVO TRANSCRIPTOME ANNOTATION OF *N. ALBA*

In this study, pooled *RNA* samples were sequenced to annotate expressed *mRNA* sequences of *N. alba*. *De novo* assembly protocol resulted in 272,934 unigenes. Unigenes are defined as the sequences that

cannot be extended on either end during the *de novo* assembly process, thus can be considered as a transcript encoded from a reference gene [32]. According to quality assessments a little bit more than the half of raw sequence reads were covered in the assembled transcripts. The BUSCO analysis showed high degree of duplicated genes. The data can be explained by whole genome duplication event during the evolutionary process and high polyploidy levels. Indeed, it is known that polyploidy is common among Nymphaeales [33] and *N. nucifera* [34]. However, available genome data is limited for *Nymphaea* species (especially *Nymphaea alba*), it would be unwise to drive a concrete conclusion. In addition, data suggest the annotated transcripts covers %77 of the genes listed in Viridiplantae database and % 85.1 of the genes in Eukaryota database. Since the study covers the expressed transcripts, more comprehensive data can be obtained by sequencing the transcripts from samples collected from diverse environmental conditions or by whole genome sequencing analysis.

Functional annotation of assembled sequences was carried out by searching the sequences in several databases (Swiss-Prot (BLASTX/BLASTP); EggNOG; PFAM). We were able to annotate 20809 of assembled unigenes with a functional protein which is close to estimated number of genes for plant species in average. For GO term clustering, we were able to assign at least one GO term for 60.9% of 20809 unigenes. The highest distribution was obtained for biological process clustered unigenes. Report on transcriptome annotation among diverse plants can vary due to the state of plant samples upon sampling [35]. The results suggest that the unigenes are functionally important for structural regulation, cellular signaling and development. 2.56% of clustered unigenes were closer to bacteria, archaea and fungi. That could be due to evolutionary consequences, but there is always a chance of contamination issues for transcriptome studies carried out with plant samples collected from the field [36].

We also compared the phylogenetic topology of AOX orthologs. Tree topologies of AOX1 and AOX2 shows that AOX4 evolutionary diverged from the descendants of mitochondrial AOX isoforms. On the other hand, data suggest that evolution of mitochondrial AOX gene families were originated from a common ancestor. Structure topology is consistent with the previous study where land plants are clearly grouped under separate monophyletic groups [13]. The polyphyletic position of mitochondrial and chloroplast AOX isoforms of *N. alba* is expected due to the evolutionary position of the species. As a member of ANITA grade, *N. alba* is classified under the Nymphaeales order which is evolved from the lineage leading to most of known plants.

B. IDENTIFICATION OF N. ALBA ALTERNATIVE OXIDASE ENCODING GENES

From assembled transcripts, 77 contigs with AOX signatures were analyzed with BLAST against known AOX proteins. Comparative approach revealed three transcripts (*AOX1*, *AOX2*, *AOX4*) with full-length ORF sequence information encoding AOX proteins. Our analysis failed to identify AOX3 as a conserved AOX protein. AOX3 was first identified in *Glycine max* and 5 other plant species according to NCBI database by June 2020 [37]. It was also considered as a variant of *AOX1* gene family [38]. Studies suggest that expression of AOX genes can be different among groups, depending on the specific growth conditions and the tissues [39]. In this study, the plant samples were collected from nature and we had no control on growth conditions. This may have limited the number of isolated AOX variants.

Sequence alignment analysis showed that amino acids responsible for iron-binding sites were well conserved. Glutamate and histidine residues required for iron-binding, and catalytic activity were conserved within four motif regions (LET, NERMH, LEEEA and RADE_ _H regions) [14], [40], [41]. Although they were conserved among compared species, there is an obvious difference for sets of amino acids within motif regions when AOX1 and AOX2 proteins were compared to AOX4 sequence. Identified AOX4 protein is a plastid terminal oxidase that is similar to previously identified immutant AOX protein in *Arabidopsis thaliana* and some other plant species (Berthold and Stenmark 2003). The differences in AOX4 motif regions are also conserved among other immutant AOX proteins [42]. Evolutionary divergence of *AOX4* gene shows a similar pattern obtained for chloroplast genome comparisons in ANITA clade [43]. On the other hand, phylogenetic tree topologies are different for AOX1 and AOX2 when compared to each other and to AOX4 protein. Data suggest that evolution of

three alternative oxidases were independent from each other. Indeed, more detailed data for diverse plant species is required before giving a precise conclusion.

Three-dimensional structure analysis of identified AOX proteins showed folding structure that the estimated models conformed to the characteristic structure models of known AOX proteins. When these structures are examined, the characteristic sequential alpha-helix strand form is preserved in both AOX proteins. These constructs show high similarity to known 3-dimensional AOX models, and they support that the proteins are AOX proteins [14], [31], [41]. Data suggest that the model presented for all three proteins are statistically correct. Especially, AOX1 and AOX2 show that the model is constructed correctly in terms of all parameters. However, AOX4 *uSeqId* (*SeqId*) value is low even though the p-value and *uGDT* (*GDT*) values are above the required threshold values. The *uSeqID* value is essentially a measure of the level of affinity of the sequence used as a source of the protein of interest. Since AOX4 proteins are less studied compared to other AOX proteins, it is expected to have a lower *uSeqID* value. The most important value in these parameters is the *uGDT* (*GDT*) parameter, and the results above 50 are an important criterion for indicating the accuracy of the model [44]. Indeed, more accurate structural validation models can only be achieved by analyzing functional changes on purified AOX proteins supported with the data obtained from mutant AOX proteins.

V. CONCLUSIONS

In conclusion, this is the first study presenting a comprehensive gene annotation for *Nymphaea alba*. The data presented will be useful for detailed functional genomic approaches. Especially, *qPCR*-based investigation of AOX gene expression profiles under diverse seasonal and growth-dependent conditions should increase our understanding for *N. alba* behavior at molecular level. Three identified AOX genes can also be targeted for functional studies to improve cultivation techniques and for evolutionary studies considering *N. alba* as a member of the basal angiosperm group.

ACKNOWLEDGEMENTS: This study was financially supported by Bolu Abant İzzet Baysal University [Grant no: 2014.03.03.714]. We also thank Ph.D. students Özge KAYA, Ömer Can ÜNÜVAR, and Yunus ŞAHİN for helping through field sampling.

VI. REFERENCES

- [1] H. Luo *et al.*, “The expression of floral organ identity genes in contrasting water lily cultivars,” *Plant Cell Rep.*, vol. 30, no. 10, pp. 1909–1918, 2011.
- [2] B. S. Thippeswamy, B. Mishra, V. P. Veerapur, and G. Gupta, “Anxiolytic activity of *Nymphaea alba* Linn. in mice as experimental models of anxiety,” *Indian J. Pharmacol.*, vol. 43, no. 1, pp. 50–55, 2011.
- [3] N. Khan and S. Sultana, “Inhibition of potassium bromate-induced renal oxidative stress and hyperproliferative response by *Nymphaea alba* in Wistar rats,” *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 275–283, 2005.
- [4] N. Khan and S. Sultana, “Anticarcinogenic effect of *Nymphaea alba* against oxidative damage, hyperproliferative response and renal carcinogenesis in Wistar rats,” *Mol. Cell. Biochem.*, vol. 271, no. 1–2, pp. 1–11, 2005.
- [5] A. Chaveerach, T. Tanee, and R. Sudmoon, “Molecular identification and barcodes for the genus *Nymphaea*,” *Acta Biol. Hung.*, vol. 62, no. 3, pp. 328–340, 2011.

- [6] D. E. Soltis *et al.*, “Angiosperm phylogeny inferred from 18S rDNA, rbcL, and atpB sequences,” *Bot. J. Linn. Soc.*, vol. 133, no. 4, pp. 381–461, 2000.
- [7] P. Lakshmanan, “In vitro establishment and multiplication of *Nymphaea* hybrid 'James Brydon',” *Plant Cell. Tissue Organ Cult.*, vol. 36, no. 1, pp. 145–148, 1994.
- [8] R. Clifton, A. H. Millar, and J. Whelan, “Alternative oxidases in Arabidopsis: a comparative analysis of differential expression in the gene family provides new insights into function of non-phosphorylating bypasses,” *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1757, no. 7, pp. 730–41, 2006.
- [9] B. H. Simons, F. F. Millenaar, L. Mulder, L. C. Van Loon, and H. Lambers, “Enhanced Expression and Activation of the Alternative Oxidase during Infection of Arabidopsis with *Pseudomonas syringae* pv tomato,” *Plant Physiol.*, vol. 120, no. 2, 1999.
- [10] C.-R. Li *et al.*, “Unravelling mitochondrial retrograde regulation in the abiotic stress induction of rice ALTERNATIVE OXIDASE 1 genes,” *Plant. Cell Environ.*, vol. 36, no. 4, pp. 775–788, 2013.
- [11] D. A. Berthold and P. Stenmark, “Membrane-bound diiron carboxylate proteins,” *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 54, no. 1, pp. 497–517, 2003.
- [12] A. E. McDonald and G. C. Vanlerberghe, “Origins, evolutionary history, and taxonomic distribution of alternative oxidase and plastoquinol terminal oxidase,” *Comp. Biochem. Physiol. - Part D Genomics Proteomics*, vol. 1, no. 3, pp. 357-364, 2006.
- [13] R. Pennisi, D. Salvi, V. Brandi, R. Angelini, P. Ascenzi, and F. Polticelli, “Molecular Evolution of Alternative Oxidase Proteins: A Phylogenetic and Structure Modeling Approach,” *J. Mol. Evol.*, vol. 82, no. 4-5, pp. 207-218, 2016.
- [14] J. N. Siedow and A. L. Umbach, “The mitochondrial cyanide-resistant oxidase: structural conservation amid regulatory diversity,” *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1459, no. 2, pp. 432–439, 2000.
- [15] A. L. Umbach, F. Fiorani, and J. N. Siedow, “Characterization of Transformed Arabidopsis with Altered Alternative Oxidase Levels and Analysis of Effects on Reactive Oxygen Species in Tissue,” *Plant Physiol.*, vol. 139, no. 4, pp. 1806-1820, 2005.
- [16] D. P. Maxwell, Y. Wang, and L. McIntosh, “The alternative oxidase lowers mitochondrial reactive oxygen production in plant cells,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 96, no. 14, pp. 8271–6, 1999.
- [17] M. Ribas-Carbo, R. Aroca, M. A. González-Meler, J. J. Irigoyen, and M. Sánchez-Díaz, “The Electron Partitioning between the Cytochrome and Alternative Respiratory Pathways during Chilling Recovery in Two Cultivars of Maize Differing in Chilling Sensitivity,” *Plant Physiol.*, vol. 122, no. 1, pp. 199–204, 2000.
- [18] T.-T. Chai, D. Simmonds, D. A. Day, T. D. Colmer, and P. M. Finnegan, “A GmAox2b antisense gene compromises vegetative growth and seed production in soybean,” *Planta*, vol. 236, no. 1, pp. 199–207, 2012.
- [19] H. Jiang, R. Lei, S.-W. Ding, and S. Zhu, “Skewer: a fast and accurate adapter trimmer for next-generation sequencing paired-end reads,” *BMC Bioinformatics*, vol. 15, no. 1, p. 182, 2014.
- [20] B. J. Haas *et al.*, “De novo transcript sequence reconstruction from RNA-seq using the Trinity platform for reference generation and analysis,” *Nat. Protoc.*, vol. 8, no. 8, pp. 1494–512, 2013.

- [21] C. Trapnell and S. L. Salzberg, “How to map billions of short reads onto genomes.,” *Nat. Biotechnol.*, vol. 27, no. 5, pp. 455–457, 2009.
- [22] R. M. Waterhouse *et al.*, “BUSCO Applications from Quality Assessments to Gene Prediction and Phylogenomics.,” *Mol. Biol. Evol.*, vol. 35, no. 3, pp. 543–548, 2018.
- [23] J. E. Stajich *et al.*, “The Bioperl toolkit: Perl modules for the life sciences.,” *Genome Res.*, vol. 12, no. 10, pp. 1611–8, 2002.
- [24] F. Sievers *et al.*, “Fast, scalable generation of high-quality protein multiple sequence alignments using Clustal Omega.,” *Mol. Syst. Biol.*, vol. 7, p. 539, 2011.
- [25] A. M. Waterhouse, J. B. Procter, D. M. A. Martin, M. Clamp, and G. J. Barton, “Jalview Version 2--a multiple sequence alignment editor and analysis workbench.,” *Bioinformatics*, vol. 25, no. 9, pp. 1189–91, 2009.
- [26] O. Emanuelsson, H. Nielsen, S. Brunak, and G. von Heijne, “Predicting Subcellular Localization of Proteins Based on their N-terminal Amino Acid Sequence,” *J. Mol. Biol.*, vol. 300, no. 4, pp. 1005–1016, 2000.
- [27] M. G. Claros and P. Vincens, “Computational Method to Predict Mitochondrially Imported Proteins and their Targeting Sequences,” *Eur. J. Biochem.*, vol. 241, no. 3, pp. 779–786, 1996.
- [28] J. D. Thompson, D. G. Higgins, and T. J. Gibson, “CLUSTAL W: Improving the sensitivity of progressive multiple sequence alignment through sequence weighting, position-specific gap penalties and weight matrix choice,” *Nucleic Acids Res.*, vol. 22, no. 22, pp. 4673–4680, 1994.
- [29] M. N. Price, P. S. Dehal, and A. P. Arkin, “Fasttree: Computing large minimum evolution trees with profiles instead of a distance matrix,” *Mol. Biol. Evol.*, vol. 26, no. 7, pp. 1641–1650, 2009.
- [30] M. Källberg *et al.*, “Template-based protein structure modeling using the RaptorX web server.,” *Nat. Protoc.*, vol. 7, no. 8, pp. 1511–22, 2012.
- [31] A. E. McDonald, “Alternative oxidase: an inter-kingdom perspective on the function and regulation of this broadly distributed ‘cyanide-resistant’ terminal oxidase,” *Funct. Plant Biol.*, vol. 35, no. 7, p. 535, 2008.
- [32] B. B. Patnaik *et al.*, “Sequencing, *De Novo* Assembly, and Annotation of the Transcriptome of the Endangered Freshwater Pearl Bivalve, *Cristaria plicata*, Provides Novel Insights into Functional Genes and Marker Discovery,” *PLoS One*, vol. 11, no. 2, p. e0148622, 2016.
- [33] J. Pellicer, L. J. Kelly, C. Magdalena, and I. J. Leitch, “Insights into the dynamics of genome size and chromosome evolution in the early diverging angiosperm lineage Nymphaeales (water lilies).,” *Genome*, vol. 56, no. 8, pp. 437–449, 2013.
- [34] R. Ming *et al.*, “Genome of the long-living sacred lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.),” *Genome Biol.*, vol. 14, no. R41, pp. 1–11, 2013.
- [35] M. E. Bolger, B. Arsova, and B. Usadel, “Plant genome and transcriptome annotations: from misconceptions to simple solutions,” *Brief. Bioinform.*, vol. 12, p. bbw135, 2017.
- [36] N. J. B. Brereton *et al.*, “Comparative Transcriptomic Approaches Exploring Contamination Stress Tolerance in *Salix* sp. Reveal the Importance for a Metaorganismal *de Novo* Assembly Approach for Nonmodel Plants.,” *Plant Physiol.*, vol. 171, no. 1, pp. 3–24, 2016.

- [37] J. Whelan, A. H. Millar, and D. A. Day, "The alternative oxidase is encoded in a multigene family in soybean," *Planta*, vol. 198, no. 2, pp. 197–201, 1996.
- [38] Y. Ito, D. Saisho, M. Nakazono, N. Tsutsumi, and A. Hirai, "Transcript levels of tandem-arranged alternative oxidase genes in rice are increased by low temperature," *Gene*, vol. 203, no. 2, pp. 121–129, 1997.
- [39] D. Saisho, E. Nambara, S. Naito, N. Tsutsumi, A. Hirai, and M. Nakazono, "Characterization of the gene family for alternative oxidase from *Arabidopsis thaliana*," *Plant Mol. Biol.*, vol. 35, no. 5, pp. 585–596, 1997.
- [40] T. Magnani *et al.*, "Cloning and functional expression of the mitochondrial alternative oxidase of *Aspergillus fumigatus* and its induction by oxidative stress," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 271, no. 2, pp. 230–238, 2007.
- [41] J. N. Siedow, A. L. Umbach, and A. L. Moore, "The active site of the cyanide-resistant oxidase from plant mitochondria contains a binuclear iron center," *FEBS Lett.*, vol. 362, no. 1, pp. 10–14, 1995.
- [42] D. A. Berthold, M. E. Andersson, and P. Nordlund, "New insight into the structure and function of the alternative oxidase," *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 1460, no. 2–3, pp. 241–254, 2000.
- [43] V. V. Goremykin, K. I. Hirsch-Ernst, S. Wölfl, and F. H. Hellwig, "The Chloroplast Genome of *Nymphaea alba*: Whole-Genome Analyses and the Problem of Identifying the Most Basal Angiosperm," *Mol. Biol. Evol.*, vol. 21, no. 7, pp. 1445–1454, 2004.
- [44] J. Peng and J. Xu, "Raptorx: Exploiting structure information for protein alignment by statistical inference," *Proteins Struct. Funct. Bioinforma.*, vol. 79, no. S10, pp. 161–171, 2011.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Sulu Çözeltilerden Organik Boyaların Giderimi İçin Selüloz Nanokristal Katkılı Aljinat Adsorbanın Üretilmesi ve Boya Giderim Veriminin Araştırılması

 Çiğdem BALÇIK^{a,*},  Bahar ÖZBEY ÜNAL^{a,b}

^a Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

^b Yer ve Deniz Bilimleri Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: cigdembalcik@gtu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.801179

ÖZ

Hızlı nüfus artışı ve endüstriyelleşme ile her geçen gün artan su ihtiyacı ve atıksuların su kaynaklarına verdiği zararlar göz önüne alındığında, özellikle endüstriyel atıksuların deşarj öncesi arıtılması büyük önem taşımaktadır. Bu endüstriyel atıksuların başında yüksek su tüketimi ve boyar madde konsantrasyonu ile tekstil endüstrisi gelmektedir. Boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında hem işletme hem performans açısından en kolay ve verimli yöntem adsorpsiyon olarak bilinmektedir. Ancak adsorbanın üretilmesi ve rejenerasyonu, yüksek maliyet ve enerji gerektirdiğinden, adsorpsiyon prosesinde sürdürülebilir malzemeye dayalı alternatif düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada yenilikçi ve çevre dostu selüloz nanokristal (SNK) katkı aljinat adsorbanının üretilmesi ve metilen mavisi gideriminde kullanılması araştırılmıştır. Bu amaçla SNK katkı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim performansının belirlenmesi için farklı adsorban konsantrasyonu ve farklı boyar madde konsantrasyonlarında kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek metilen mavisi giderim verimi, 100 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 0,5 g adsorban/50 mL boyar madde çözeltisi şartlarında gerçekleştirilen çalışma ile %35 olarak bulunmuştur. Ayrıca üretilen adsorbanın yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması için bir seri adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiş ve adsorbanın rejenerasyonu incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya Giderimi, Adsorban, Selüloz Nanokristal, Aljinat.

Production of Cellulose Nanocrystalline Additive Alginate Adsorbent for the Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions and Investigation of Dye Removal Efficiency

ABSTRACT

Considering increasing water demand with rapid population growth and industrialization and the damage caused by wastewater to water resources, it is of great importance to treat industrial wastewater before discharge. The textile industry with high water consumption and dye concentration is one of these industrial wastewaters. Various physical, chemical, and biological treatment methods are used to treat dyes from wastewater. Among these methods, the easiest and most efficient method in terms of both operation and performance is known as adsorption. However, since the production and regeneration of the adsorbent requires high cost and energy, it is of great importance to develop alternative low-cost adsorbents based on sustainable materials in the adsorption process. In this study, the production of an innovative and environmentally friendly cellulose nanocrystal (CNC) blended with alginate adsorbent and its use in methylene blue removal were investigated. For this purpose, batch adsorption experiments at different adsorbent concentrations and different dye concentrations were performed to determine the methylene blue removal performance of CNC-added alginate beads. The highest methylene blue removal efficiency was found to be 35% with the study performed under 100 mg/L dye concentration and 0.5 g adsorbent/50 mL dye solution. In addition, a series of adsorption-desorption studies were carried out to investigate the reusability of the adsorbent and the regeneration of the adsorbent was investigated.

Keywords: Dye Removal, Adsorbent, Cellulose Nanocrystal, Alginate.

I. GİRİŞ

Su kaynakları, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin sürekli refahı için büyük önem taşımaktadır. Hızlı nüfus artışı ve endüstriyelleşme nedeniyle temiz suya olan talep her geçen gün artmaktadır. Hem yeraltı hem de yüzeysel su kaynakları endüstriyel, kentsel ve tarımsal kaynaklardan gelen atıksular ile kirlenmektedir [1]. Endüstriyel kaynaklı atıksuların en başında yüksek kirliliğe sahip tekstil atıksuları gelmektedir. Tekstil atıksuları yüksek konsantrasyonlarda boya içermekte olup, su kaynaklarına deşarjları hem toksikolojik hem de estetik açıdan endişe vericidir [2]. Metilen mavisi (MB) tekstil endüstrisinde oldukça yaygın kullanılmakta olup maruz kalınma durumunda, göz yanıklarına, solunum komplikasyonlarına, mide bulantısına, kusmaya, aşırı terlemeye, zihinsel karışıklığa ve methemoglobinemiye neden olabilmektedir [3].

Boya giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir [4]. Bu yöntemler arasında en etkililerden birisi, işletme kolaylığı, düşük başlangıç yatırım maliyeti, yüksek verim ve toksik maddelere karşı hassasiyetinin olmaması gibi avantajları nedeniyle adsorpsiyondur [4-6]. Aktif karbon, su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorban olarak kabul edilmektedir. Ancak adsorbanın üretilmesi ve rejenerasyonu, yüksek maliyet ve enerji gerektirdiğinden çalışmalar sürdürülebilir malzemeye dayalı alternatif düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesine yönelmiştir [3, 7].

Boyaların sudan adsorpsiyonu için SNK'ler gibi sürdürülebilir nanomalzemelerin kullanımı yakın zamanda çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [8, 9]. Bu nanomalzemelerin, gelişmekte olan ülkelerde yaygın olarak kullanılan çeşitli geleneksel adsorbanlardan daha iyi performans gösterdiği bildirilmiştir [9]. SNK'ler, 5 ila 20 nm arasında değişen çaplara ve birkaç yüz nanometreye kadar uzunluklara sahip selülozdan elde edilen çubuk benzeri nanopartiküllerdir. Hamur liflerinin asit hidrolizi ile endüstriyel ölçekte üretilebilmektedirler. Yüksek özgül yüzey alanları, iyi mekanik dayanımları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve yüksek işlevsellikleri nedeniyle [10], bu nanomalzemelere dayalı adsorbanlar, atık sudan çok çeşitli kirletici maddeleri uzaklaştırma kapasitesine sahiptir. Ancak, nanomalzemelerin adsorpsiyondan sonra ayrılması, pıhtılaşma veya yüksek hızda santrifüj gerektirmesi büyük ölçekli su arıtma proseslerinde uygulamalarını sınırlamaktadır [9].

Hidrojeller, büyük miktarlarda suyu çözünmeden şişebilen ve emebilen çapraz bağlı polimer ağ yapılarıdır. Yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, geri dönüştürülebilirlikleri ve sürekli prosesler için yeniden kullanılabilir olmaları nedeniyle, bu hidrojeller atık su arıtımı için özel bir ilgi kazanmıştır [11]. Aljinat, hidrojellerin hazırlanmasında popüler bir doğal polisakarittir. Aljinat, biyolojik olarak parçalanabilir, kolayca elde edilebilir, ucuz ve toksik olmayan bir maddedir [12]. Polimerik zincirler boyunca karboksilat gruplarının varlığından dolayı boyalar, metal iyonları vb. için biyosorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar [13, 14].

Bu çalışmada yenilikçi ve çevre dostu SNK katkılı aljinat adsorbanının üretilmesi ve metilen mavisi gideriminde kullanılması araştırılmıştır. Bu amaçla SNK katkılı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim performansının belirlenmesi için farklı adsorban konsantrasyonu ve farklı boyar madde konsantrasyonlarında kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen adsorbanın yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması için bir seri adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiş ve adsorbanın rejenerasyonu incelenmiştir.

II. MATERYAL ve METOT

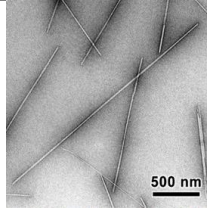
A. MATERYAL

Sodyum aljinat Sigma Aldrich'ten, kalsiyum klorür ve metilen mavisi ise Merck firmasından satın alınmıştır. 300–900 nm partikül uzunluğu ve 10–20 nm çapındaki SNK nanomalzemesi NANOGRAFI (Türkiye) firmasından temin edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Kullanılan SNK'in özellikleri.

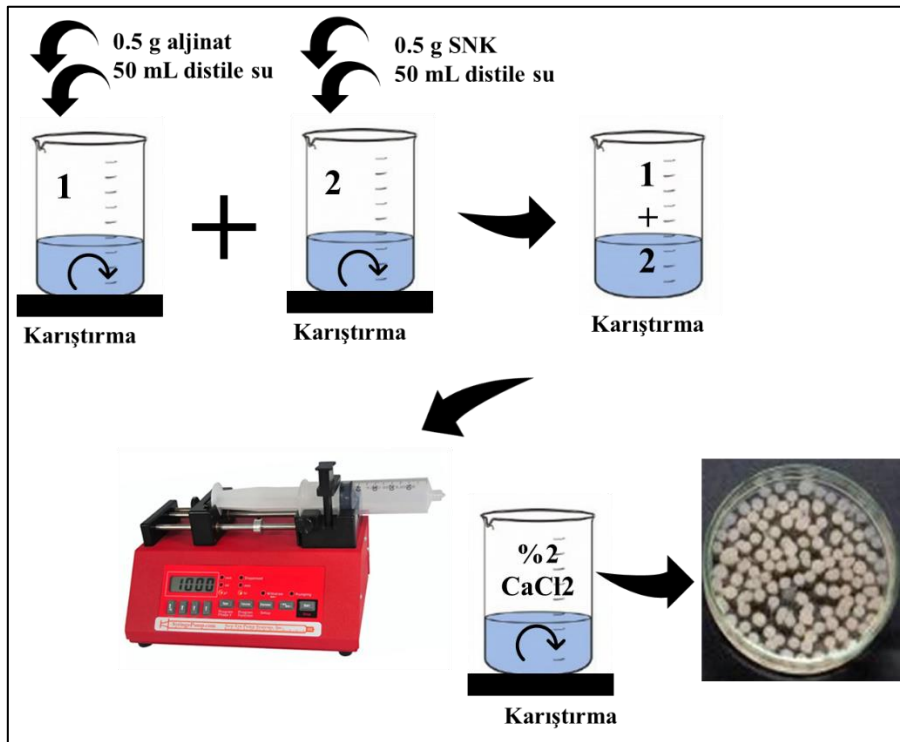
| SNK özellikleri | Değer |
|---|---------------------------------------|
| Renk | Beyaz |
| Form | Kuru toz |
| Ortalama partikül boyutu | 10-20 nm genişlik, 300-900 nm uzunluk |
| Yoğunluk | 1.49 g/cm ³ |
| Kristal nanoselülozun bozunma sıcaklığı (TGA) | 349°C |

Taramalı elektron mikroskop görüntüsü



B. METOT

Çalışmada kullanılan SNK içerikli aljinat adsorbantı Şekil 1'de verilen akım şemasına göre bilye şeklinde üretilmiştir. Öncelikle 0,5 g sodyum aljinat tozu 50 mL distile su içerisinde çözülerek ağırlıkça %1'lik bir aljinat çözeltisi elde edilmiştir. Benzer şekilde 0,5 g SNK 50 mL distile suda çözülmüş ve ağırlıkça %1'lik bir SNK çözeltisi elde edilmiştir. Bu iki çözelti eşit miktarlarda 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım, ağırlıkça %2'lik CaCl₂ çözeltisine şırınga pompası ile damla damla ilave edilmiştir. Üretilen bilyelerin çapraz bağlanması için yeterli süreyi sağlamak için CaCl₂ çözeltisinde en az 2 saat kalması sağlanmıştır. Daha sonra fazla Ca²⁺ iyonlarının giderilmesi için distile su ile yıkanmış ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.



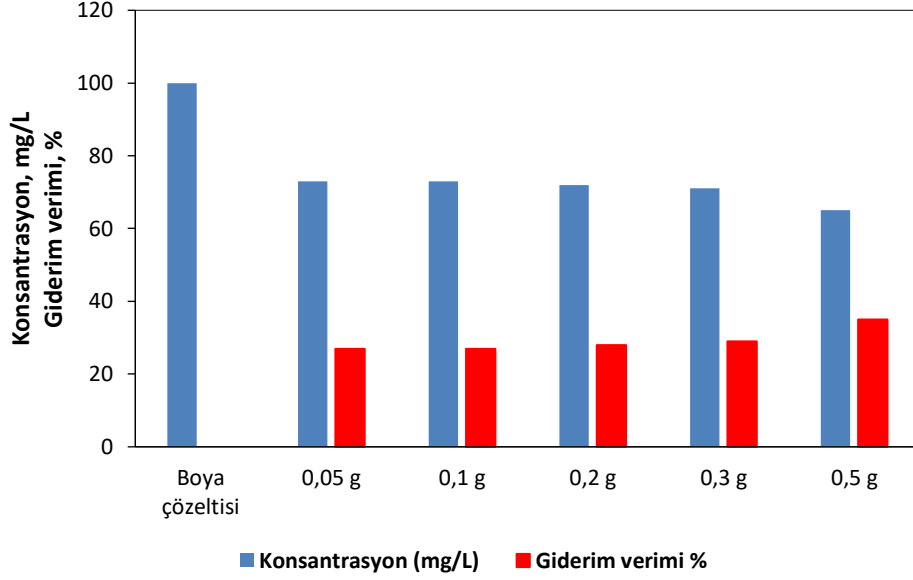
Şekil 1. SNK katkılı aljinat bilyenin üretimi akım şeması.

C. DENEYSEL ÇALIŞMA

SNK katkılı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim çalışmaları kesikli deneyler ile irdelenmiştir. Bu amaçla öncelikle sabit boyar madde konsantrasyonunda 0,05-0,5 g adsorban (50 mL boyar çözeltisi) konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmış ve SNK katkılı aljinat adsorbanının performansı belirlenmiştir. Daha sonra farklı boyar madde konsantrasyonlarında (100-400-800 mg/L metilen mavisi çözeltisi) çalışmalar yapılmış ve farklı konsantrasyonların üretilen adsorbana etkisi araştırılmıştır. Son olarak adsorpsiyon prosesinde önemli bir parametre olan adsorban rejenerasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon çalışmaları, 100 mg/L boyar madde çözeltisinde adsorbpsiyon işlemine tabi tutulmuş olan adsorbanın 1 N HCl ve %98'lik etanol çözeltisinde (hacimce 1:1) 30 dakika desorpsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Desorbe edilen adsorban tekrar boyar madde çözeltisi ile adsorpsiyon işlemine tabi tutularak rejenerasyon verimi ve rejenerasyon sonrası adsorbanın performans kayıpları belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları nötr pH değerinde ve oda sıcaklığında, 50 mL hacimde 1 saat gerçekleştirilmiştir. Giriş ve çıkış boyar madde konsantrasyonları Hach Lange marka spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

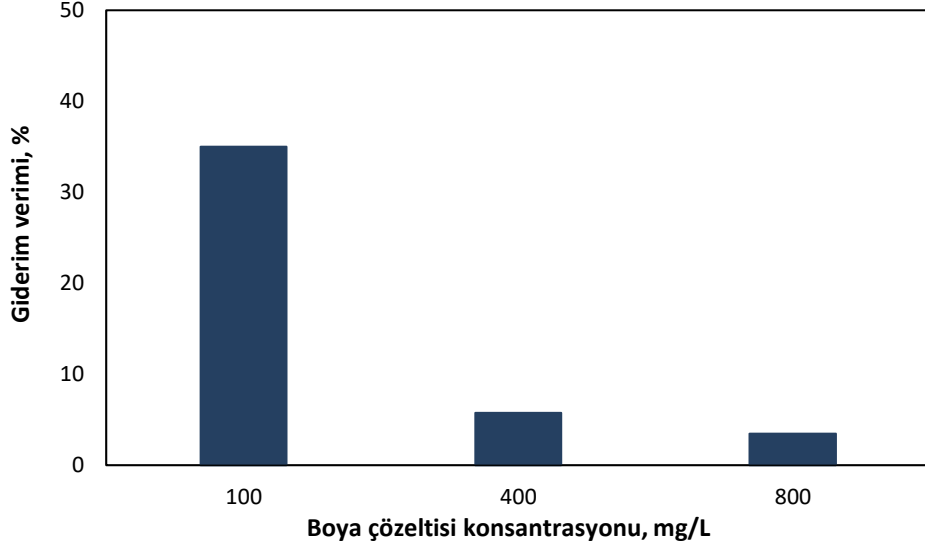
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

SNK katkılı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim çalışmalarında, öncelikle sabit boyar madde konsantrasyonunda adsorban olarak eklenen SNK katkılı aljinat bilyelerinin konsantrasyonunun boyar madde giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Şekil 2'de 100 mg/L metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözelti ile 0,05g ile 0,5g arasında değişen miktarlarda eklenen SNK katkılı aljinatın adsorpsiyon sonuçları yer almaktadır. Şekil 1'den de görüldüğü üzere artan adsorban konsantrasyonlarında metilen mavisi giderim verimlerinde de artış gözlenmiştir. 50 mL hacmindeki 100 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisine 0,05 g SNK katkılı aljinat ilavesi ile adsorpsiyon sonrası boya giderim verimi %27 iken 0,5 g SNK katkılı aljinat ilavesi sonrası giderim verimi %35 olmuştur. Boya giderim verimi adsorban dozajı 0,05 g'dan 0,3 g'a kadar arttırılana kadar boya giderim veriminde gözle görülür bir artış gözlenmemiştir. Ancak SNK katkılı aljinat ilavesi 0,5 g'a yükseltildiğinde boya giderim verimi %8 artmıştır. En yüksek boya giderim veriminin gerçekleştiği 0,5 g adsorban/50 mL çalışma şartında boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L'den 65 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu çalışmada sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının uzaklaştırılması üzerindeki adsorban doz etkisini incelemek için, farklı adsorban dozları üzerinde bir dizi deney yapılmıştır. Bu adsorban dozajları belirlenirken benzer çalışmalar literatürde incelenmiş ve genel aralığın 0.05gr ila 0.5 gr arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada adsorban dozajı belirlenirken diğer çalışmalarla mukayese edileceği düşünülerek bu aralıkta çalışılmıştır. Daha yüksek adsorban dozunda, adsorban üzerinde MB boya molekülünün ilk absorpsiyonu oldukça hızlı olduğu ve aniden konsantrasyon gradyanı veya itici gücün azaldığı ve bunun da kütle akışının azalmasına veya kütle akışının parçalanmasına yol açtığı daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. Ayrıca, daha yüksek adsorban dozunda, adsorbanlar arasında daha büyük boyut nedeniyle mevcut aktif alanı azaltan ve daha az adsorpsiyonla sonuçlanan etkileşim şansı olduğu bildirilmiştir [15].



Şekil 2. Farklı SNK katkılı aljinat adsorban konsantrasyonlarında metilen mavisi (100 mg/L, 50 ml çalışma hacmi) giderim verimleri ve çıkış boya konsantrasyonları.

Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarının SNK katkılı aljinat madde ile adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. 100 mg/L, 400 mg/L ve 800 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait metilen mavisi giderim sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında, toplam verimde bir artış olmadığı hatta 100 mg/L giriş konsantrasyona göre daha düşük verimlere ulaşıldığı gözlenmiştir. Her üç konsantrasyon denemesinde de adsorban olarak ilave edilen SNK katkılı aljinat miktarı eşit olduğundan bu sonuçlara g giderilen boya/g adsorban olarak bakıldığında her üç konsantrasyonda da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Yani başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun arttırılmasının toplam verim olarak bir artış sağlamadığı aynı zamanda SNK katkılı aljinatı daha yüksek konsantrasyonda boyar madde tutma kapasitesinde de bir artışa neden olmadığı görülmüştür. Yapılan benzer çalışmalarda artan boyar madde konsantrasyonlarında boya giderim verimlerinin arttığı ve belli bir konsantrasyon değerinden sonra dengeye ulaştığı görülmüştür. Kim vd. 2021, yaptıkları çalışmada kimyasal olarak modifiye edilmiş lignin ve aljinat ile küresel adsorban üretmiş ve metilen mavisi giderim performansını incelemişlerdir. Elde ettiklere sonuçlara göre başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu 100 mg/L'den 400 mg/L'ye yükseltildiğinde adsorban ve metilen mavisi arasındaki etkileşim sıklığı arttığından, adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Öte yandan, metilen mavisi konsantrasyonu 400 mg/L'den 1000 mg/L'ye yükseltildiğinde, MB molekülü ile adsorban boncuklarının bağlanma bölgesi arasındaki etkileşim yavaş yavaş dengeye ulaşma eğilimine geldiğinde giderim verimlerinde artış gözlenmemiştir [16]. Bizim çalışmamızda da 100 mg/L'den yüksek metilen mavisi konsantrasyonlarında giderim verimlerinde artış gözlenmemesinin sebebinin çok daha düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonun dengeye ulaşmış olmasıdır.



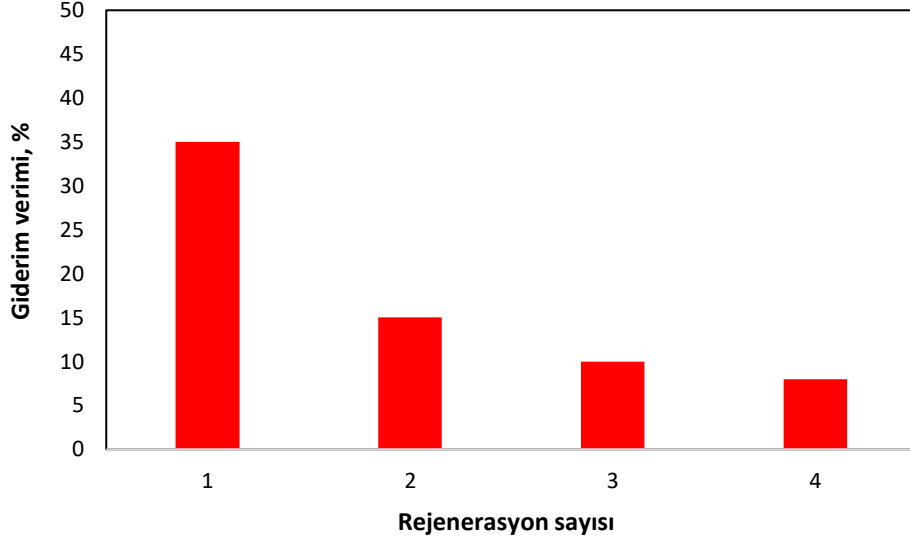
Şekil 3. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında SNK katkılı aljinat adsorbanın giderim verimleri (50 ml çalışma hacmi ve 0,5 g adsorban/50 ml metilen mavisi çözeltisi).

Şekil 4’te farklı metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile yapılan adsorpsiyon deneyine ait SNK katkılı aljinat bilyelerin fotoğrafları yer almaktadır. Beyaz renkli olan aljinat bilyelerin adsorpsiyon sonrası renkleri çözeltideki metilen mavisinin etkisi ile maviye dönmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda boyar madde ile çalışılması sonucu bilyelerin aldığı renkte daha koyu bir hal almaktadır.



Şekil 4. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında (100, 400 ve 800 mg/L) SNK katkılı aljinat ile adsorpsiyonu sonrası aljinatların görünümü.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılan malzemenin yeniden kullanılabilirliği oldukça önemlidir. Bu çalışmada, SNK katkılı aljinat bilyelerin yeniden kullanılabilirliği tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası bilyeler HCL/etanol karışımında 30 dakika desorpsiyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra bu bilyeler ile tekrar adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 4 kez tekrar edilmiş ve her bir deney sonrası SNK katkılı aljinat adsorbanın performansı ölçülmüştür. Şekil 5’te boya giderim verimleri incelendiğinde her bir döngüde giderim verimlerinin kademeli olarak düştüğü gözlenmiştir. İlk döngüde %35 olan metilen mavisi giderim oranı 4. rejenerasyon sonrası %8 değerine düşmüştür. Bu sonuçlar bize bu çalışmada üretilen SNK katkılı aljinatın rejenerasyonun ve tekrar kullanılabilirliğinin çok yüksek olmadığını göstermiştir. Benzer çalışmalarda rejenerasyon sonrası aljinatın performansını koruduğu ya da adsorpsiyon kapasitesinde çok az kayıplar yaşadığı raporlanmıştır [17, 18]. Ancak bizim çalışmamızda adsorpsiyon kapasitesinde ciddi düşüşler olduğu gözlenmiştir. Bu durum kullanılan aljinat ve SNK malzemelerin farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5. SNK katkılı aljinat ile adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri.

IV. SONUC

Bu çalışmada SNK katkılı aljinat hidrojel bilyeler üretilmiş ve metilen mavisi gideriminin incelenmesi için kesikli yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir:

- Kesikli adsorpsiyon deneylerinde öncelikle 100 mg/L metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözelti ile 0,05g ile 0,5g arasında değişen miktarlarda eklenen SNK katkılı aljinatın adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.
- En yüksek adsorban dozajı olan 0,5 g adsorban/50 mL boyar madde çözeltisi'nde gözlenen maksimum metilen mavisi giderimi %35 olarak bulunmuştur.
- 100 mg/L, 400 mg/L ve 800 mg/L olmak üzere farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarının SNK katkılı aljinat madde ile adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonundaki artış toplam boyar madde giderim veriminde herhangi bir değişime neden olmamıştır.
- Adsorpsiyon prosesinde en önemli parametrelerden biri olan adsorbanın rejenerasyonu ve yeniden kullanımının tayini için bir seri adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu rejenerasyon çalışmaları sonrası üretilen adsorbanın her bir döngüde kapasitesinde düşüşler gözlenmiştir.

V. KAYNAKLAR

[1] S. Ahuja, *Handbook of water purity and quality*, 1st edition, New York, USA: Elsevier, 2009, pp. 456.

[2] H. Metivier-Pignon, C. Faur-Brasquet and P. Le Cloirec, "Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters," *Separation and Purification Technology*, vol. 31, no. 1, pp. 3–11, 2003.

- [3] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *Journal of Hazardous Material*, vol. 177, no. 1-3, pp. 70–80, 2010.
- [4] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- [5] Y. Ho and G. McKay, "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents," *Process Biochemistry*, vol. 38, no. 7, pp. 1047–1061, 2003.
- [6] A. Jain, V. Gupta and A. Bhatnagar, "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes," *Journal of Hazardous Material*, vol. 101, no. 1, pp. 31–42, 2003.
- [7] P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma and V. Sahore, "A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 183, no. 1-4, pp. 151–195, 2011.
- [8] X. He, K. B. Male, P. N. Nesterenko, D. Brabazon, B. Paull and J. H. T Luong, "Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 17, pp. 8796–8804, 2013.
- [9] R. Batmaz, N. Mohammed, M. Zaman, G. Minhas, R. M. Berry and K. C. Tam, "Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes," *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1655–1665, 2014.
- [10] B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam, "Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 89, no. 5, pp. 1191–1206, 2011.
- [11] M. Kurecic and M. S. Smole, "Polymer nanocomposite hydrogels for water purification", *Nanocomposites - New Trends and Developments, Croatia, Intechopen*, 2012, pp. 161-185.
- [12] K. Y. Lee and D. J. Mooney, "Alginate: properties and biomedical applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 1, pp. 106–126, 2012.
- [13] V. Rocher, A. Bee, J.-M. Siaugue and V. Cabuil, "Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin," *Journal of Hazardous Material*, vol. 178, no. 1-3, pp. 434–439, 2010.
- [14] J. Fan, Z. Shi, L. Min, H. Li and J. Yin, "Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 25, no. 1, pp. 7433–7443, 2013.
- [15] S. Biswas, S. S. Mohapatra, U. Kumari, B. C. Meikap, T. K. Sen, "Batch and continuous closed circuit semi-fluidized bed operation: Removal of MB dye using sugarcane bagasse biochar and alginate composite adsorbents," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 1, pp. 103637, 2020.
- [16] J.-C. Kim, J. Kim, J. Park, J.-K. Oh, I.-G. Choi, H. W. Kwak, "Highly efficient and sustainable alginate/carboxylated lignin hybrid beads as adsorbent for cationic dye removal," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 161, no. 1, pp. 104839, 2021.
- [17] N. Mohammed, N. Grishkewich, R. M. Berry and K. C. Tam, "Cellulose nanocrystal–alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions," *Cellulose*, vol. 22, no. 6, pp. 3725–3738, 2015.



[18] M. Ma, Z. Liu, L. Hui, Z. Shang, S. Yuan, L Dai, P. Liu, X. Liu and Y. Ni, "Lignin-containing cellulose nanocrystals/sodium alginate beads as highly effective adsorbents for cationic organic dyes," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 139, no. 1, pp. 640-646, 2019.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Discovering Sequential Source Code Patterns in Software Engineering

 Kökten Ulaş BİRANT ^{a,*},  Dilara KIRNAPCI ^b

^a Department of Computer Engineering, Dokuz Eylul University, Izmir, TURKEY

^b The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylul University, Izmir, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: ulas.birant@deu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.905510

ABSTRACT

Discovering sequential patterns in source codes is an important issue in software engineering since it can provide useful knowledge to help in a variety of tasks such as code completion, code refactoring, developer profiling, and code complexity measurement. This paper proposes a new framework, called *Source Code Miner* (SCodeMiner), which discovers frequent sequential rules within a software project. The proposed framework firstly transforms a Java code into a sequence data and then applies a sequential pattern mining (SPM) algorithm. This study is also original in that it compares four SPM algorithms in terms of computational time, including sequential pattern discovery using equivalence classes (SPADE), prefix-projected sequential pattern mining (PrefixSpan), bi-directional extension (BIDE+), and last position induction (LAPIN). The experiments that carried out on an open-source software project showed that the proposed SCodeMiner framework is an effective mining tool in identifying coding patterns.

Keywords: Source code patterns, Sequential pattern mining, Software engineering, Source code analysis

Yazılım Mühendisliğinde Sıralı Kaynak Kodu Modellerini Keşfetme

Öz

Kaynak kodlardaki sıralı örüntüleri keşfetmek yazılım mühendisliğinde önemli bir konudur, çünkü kod tamamlama, kodu yeniden düzenleme, geliştirici profili oluşturma, ve kod karmaşıklığı ölçümü gibi çeşitli işlemlerde yardımcı olacak yararlı bilgiler sağlayabilmektedir. Bu makale, bir yazılım projesinde sıkça geçen sıralı kuralları keşfeden ve *Kaynak Kod Madencisi* (SCodeMiner) adı verilen yeni bir yazılım çerçevesi önermektedir. Önerilen yazılım çerçevesi ilk olarak bir Java kaynak kodunu bir sıralı veri tabanına dönüştürür ve ardından bir sıralı örüntü madenciliği (SPM) algoritması uygular. Bu çalışma aynı zamanda, dört SPM algoritmasını çalışma süresi açısından karşılaştırması açısından da orijinaldir. Bu algoritmalar şunlardır: ön ek ile öngörülen sıralı örüntü madenciliği (PrefixSpan), denklik sınıflarını kullanarak sıralı örüntü keşfi (SPADE), çift yönlü uzatma (BIDE+), ve son pozisyon indüksiyonu (LAPIN). Açık kaynak kodlu bir yazılım projesi üzerinde gerçekleştirilen deneyler, önerilen SCodeMiner yazılım çerçevesinin kodlama örüntülerini belirlemede etkili bir madencilik aracı olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kaynak kod örüntüleri, Sıralı örüntü madenciliği, Yazılım mühendisliği, Kaynak kod analizi

I. INTRODUCTION

One of the main concerns in the software engineering field is the improvement of productivity and quality during software development. In this context, code analysis plays an important role since it can be useful in finding previously unknown, potentially valuable, hidden, and accurate coding patterns. *Source Code Analysis* (SCA) is the process of automatically extracting required information about software from its source code in the software engineering process [1]. SOC is an essential step of a code review that focuses on evaluating, monitoring, and improving software quality. *Source Code Review* (SCR) is a software development activity, where a code is automatically examined for a particular purpose such as for checking coding standard or structured design, controlling logical correctness, or discovering faults [2]. It is a non-trivial and effective way to decrease the price and time of the software product and improve overall productivity.

A *Coding Pattern* is a typical sequence of programming statements that has a particular behavior. Since coding patterns indicate hidden rules in a software project, discovering them can help software engineers in various ways such as (i) improving developer performance via code completion [3, 4], (ii) comparing code versions to perform appropriate modifications and enhancements [5], (iii) profiling developers, (iv) detecting crosscutting concerns, and (iv) measuring code complexity. In this work, we used the sequential pattern mining technique to discover coding patterns in an efficient way.

Pattern Mining is a fundamental task in data mining, with the goal of discovering frequently recurring patterns in a database [6]. A *pattern*, which is in the form of $\langle pattern \rangle : support$, consists of the content of the pattern and the number of the transactions which have the pattern. *Sequential Patterns* are formed from ordered sequences of elements that frequently occur in a dataset. *Sequential Pattern Mining* (SPM) is one of the well-known data mining methods utilized to identify any specific order of occurrences [7]. A *sequence* is a typical ordered list of elements (i.e., events). A typical example of a sequence of events is a sequence of items bought by a particular customer at different times in order over an interval. For example, if there are two sequences $\langle a b c \rangle$ and $\langle a d b \rangle$ that have three elements, the pattern $\langle a b \rangle$ is detected since it appears two times. SPM discovers the complete collection of frequent sub-sequences from a given sequence dataset. SPM is a significant task that has been extensively studied in many applications such as medical record analysis, web-log analysis, and market basket analysis. Several types of patterns may be detected from the datasets, i.e., frequent sequences, periodic patterns, and sequential rules.

When we provide source code files to a sequential pattern mining algorithm as input, source codes are organized in sequential transactions and then the coding patterns can be extracted to discover useful knowledge about the software. Here, a key challenge is to automatically transform a source code into sequences of programming statements using a tokenization approach. Another challenge is the selection of an SPM algorithm by considering both the characteristics of the dataset and the key features of the algorithms together. The performance of the algorithm highly depends on the number of pattern candidates, the length of the sequences, and the number of distinct items in a dataset. An efficient SPM algorithm should be used to speed up the computations.

The main contributions of this study can be listed as follows. (i) This paper proposes a novel framework, *Source Code Miner* (SCoDeMiner), which discovers frequent sequential rules within software projects. (ii) This study is also original in that it compares four SPM algorithms in terms of computational time, including prefix-projected sequential pattern mining (PrefixSpan) [8], sequential pattern discovery using equivalence classes (SPADE) [9], bi-directional extension (BIDE+) [10], and last position induction (LAPIN) [11].

The experiments that carried out on an open-source software project showed that the proposed SCoDeMiner framework is an effective mining tool in identifying coding patterns. Therefore, it can be successfully used for software engineering projects. The proposed SCoDeMiner framework can be useful for

developers, programmers, and testers as well as other professionals involved in other aspects of software engineering.

This article is organized into five sections as follows. Section 2 discusses studies related to our work. The proposed framework is detailed in Section 3. The experiments are given in Section 4, before concluding the main findings in Section 5.

II. RELATED WORK

Analysis of source codes to discover patterns allows software engineers to identify frequently occurring sequences within software projects. For this purpose, some data mining studies have been conducted recently. Some previous studies [3]-[5], [12]-[23] on source code analysis are given in Table 1. A variety of data mining algorithms have been used for source code analysis such as graph neural network (GNN) [12], multi-layer perceptron (MLP) [5, 15], restricted Boltzmann machine (RBM) [4], naive Bayesian (NB) [5, 15], Bayesian networks (BN) [3], logistic regression (LR) [5, 15], and support vector machine (SVM) [15]. Some deep learning techniques have also been successfully applied to source code analysis, including long short-term memory (LSTM) [4, 13, 15, 17], bidirectional long short-term memory (BLSTM) [13, 15, 17], gated recurrent units (GRU) [13, 17], bidirectional gated recurrent unit (BGRU) [13], deep belief network (DBN) [4], recurrent neural networks (RNN) [4, 12, 17], and convolutional neural networks (CNN) [4, 12, 15, 17]. The sequential pattern mining algorithms that have been used in source code analysis are Generalized Sequential Pattern (GSP) [20], PrefixSpan [16, 18, 19], BIDE [22], and Pre-order Linked Web Access Pattern-Tree (PLWAP) [21]. Some ensemble learning algorithms have also been used in source code analysis such as Random Forest (RF) [4, 5, 15], AdaBoost (AB) [5], and Gradient Boosting Decision Tree (GBDT) [15].

In the literature, previous studies on source code analysis have been focused on either classification task [4, 5, 12, 13, 15, 17] or pattern mining task [3, 14, 16], [18]-[23]. Until now, data mining techniques have been used to analyze source codes written in a variety of programming languages such as C [4, 13, 14, 15], C++ [12, 14], Java [5, 14], [18]-[21], PHP [17], and Python [16]. In this study, we focus on the Java programming language. The codes of various open-source software projects have been analyzed, such as Eclipse, Linux Kernel, JFreeChart, Dnsjava, and JmDNS. In addition, some publicly available datasets collected to evaluate the vulnerability of source codes have been used in the previous works such as the software assurance reference dataset (SARD) [13, 15, 17] and national vulnerability database (NVD) [13, 15].

Newman et al. [14] investigated frequent naming patterns in different identifier types, such as attribute and class names. Date et al. [19] reported the characteristics of coding patterns over versions. They extracted coding patterns of each program version, and then investigated the number of versions in which the coding patterns appear.

Akbar et al. [20] applied a method categorization technique to mine API usage patterns for the purpose of improving code completion. Kagdi et al. [24] proposed an approach to detect the call-usage patterns and variable locations by source code analysis using sequential pattern mining algorithms. They applied the SPADE algorithm to the Apache HTTPd v2.0.55 system source code. In another study [18], a software clone detection method was proposed utilizing a maximal frequent SPM method. The source codes of the Apache Struts 2.5.2 Core project were used for extracting code-matching statements in the Java programming language. A plug-in, called Vertical Code Completion was implemented for the Eclipse IDE [21]. The suggestions of new code sequences were made based on the patterns obtained by using the PLWAP Algorithm, which is one of the SPM algorithms. Takei and Yamana [22] extended the bi-directional execution (BIDE) algorithm by adding an intensity constraint (IC) and then used the proposed IC-BIDE algorithm for coding pattern extraction. They applied the algorithm on Bullet Physics, MySQL, and OpenCV source codes.

Table 1. Comparison of source code analysis studies (C: Classification P: Pattern mining).

| Ref | Year | Description | Task | | Methods | Language | Project |
|----------------------|------|--|------|---|---|-----------------|--|
| | | | C | P | | | |
| [12] | 2021 | Vulnerability detection | √ | | GNN, CNN, RNN | C/C++ | Linux Kernel FFmpeg Wireshark Libav |
| [13] | 2021 | Vulnerability detection | √ | | LSTM, BLSTM, GRU, BGRU | C | SARD NVD |
| [4] | 2020 | Code completion | √ | | LSTM, RNN, CNN, RF, RBM, DBN | C | An online judge (AOJ) System |
| [14] | 2020 | Patterns related to source code identifiers | | √ | Part-of-speech (POS) tagging | C, C++, Java | 20 open-source systems |
| [15] | 2020 | Vulnerability detection | √ | | LR, NB, SVM, MLP, GBDT, RF, CNN, LSTM, BLSTM | C | SARD NVD |
| [5] | 2019 | Analysis of code versions | √ | | NB, MLP, AB, RF, LR | Java | JFreeChart Heritrix |
| [16] | 2019 | Code review | | √ | PrefixSpan | Python | OpenStack |
| [17] | 2019 | Vulnerability detection | √ | | LSTM, BLSTM, CNN, GRU, RNN | PHP | SARD SQLI-LABS |
| [18] | 2016 | Finding Software Clones | | √ | Apriori, PrefixSpan | Java | Apache Struts 2.5.2 Core |
| [3] | 2015 | Code completion | | √ | BN | OOP | Eclipse |
| [19] | 2015 | Analysis of code versions | | √ | PrefixSpan | Java | 10 open-source programs |
| [20] | 2014 | Code completion | | √ | GSP | Java | 10 open-source projects |
| [21] | 2014 | Code completion | | √ | PLWAP | Java | Ant Eclipse Maven Log4j |
| [22] | 2013 | Coding Pattern Extraction | | √ | BIDE | Various | Bullet Physics MySQL OpenCV |
| [23] | 2012 | Analysis of code versions | | √ | PrefixSpan | Java | Dnsjava JmDNS |
| Proposed Approach | | Code analysis for general-purpose | | √ | PrefixSpan, SPADE, BIDE+, LAPIN | Java | Apache Tomcat |

Code review is an important step in software development and includes source code verification, modification, and feedback. Ueda et al. [16] detected similar code changes patterns that commonly appear in the project history. They applied a sequential pattern mining algorithm to the OpenStack project and detected 1476 improvement patterns from the Python source codes. Kim et al. [25] discovered coding patterns with their characteristics by performing an evaluation. They selected several indicators and performed an analysis by investigating relations between the characteristics and values of the patterns. Ishio et al. [26] focused on mining the code patterns related to method calls.

While some of the previous studies [14, 20, 26] discovered the coding-related patterns from a single version of a software project, some studies [19, 23] investigated the patterns in multiple versions of the project. In the former one, patterns can be detected only from a particular version of the source code.

However, in the latter one, coding patterns were extracted from a single version separately, and after that, the common patterns were searched in multiple versions.

Our study differs from the aforementioned studies in that it proposes a new framework that especially focuses on nested loop and control statement blocks. Furthermore, it uses an efficient sequential pattern-mining algorithm to provide increased computational performance. Moreover, our method can be used for general-purpose since we are concerned with examining the general structure of the source. On the other hand, the existing approaches typically proposed for a specific purpose such as for source code identifiers [14], software versions [5, 19, 23], API usage patterns [20], call-usage patterns [24], software clones [18], code review [16], crosscutting concerns [26], and vulnerability detection [12, 13, 15, 17].

III. MATERIAL AND METHODS

A. PROPOSED FRAMEWORK

In this study, we propose a novel framework: *Source Code Miner* (SCodeMiner), which discovers frequent sequential rules within software projects. Figure 1 shows the general architecture of the proposed framework. Before the data mining techniques, a source code available in a repository has to be processed to transform it into a proper form. For this reason, the framework basically consists of two main phases: data preprocessing and pattern mining. In the *data preprocessing* phase, the source code is converted into sequences of programming statements. In the first step of this phase, a source code is taken from the repository to be analyzed. In the next step, a parser is used for tokenization which extracts the statements with various levels of nesting and identifies tokens, especially including loop and control statements. Here, all keywords, delimiters, and procedures/functions in the source code are obtained separately while comment lines are ignored. After that, a sequence generator converts tokens into sequences and stores them in sequence data. In the *pattern mining* phase, a SPM algorithm is utilized to extract frequent subsequences from a collection of sequences. Here, each pattern is a sequence of code elements. Each pattern is evaluated by a minimum support threshold where the support value of a sequence s_i in the dataset D is the number of sequences $s \in D$ that contains s_i . The discovered patterns are stored in a database and presented to the user in an appropriate form through an application.

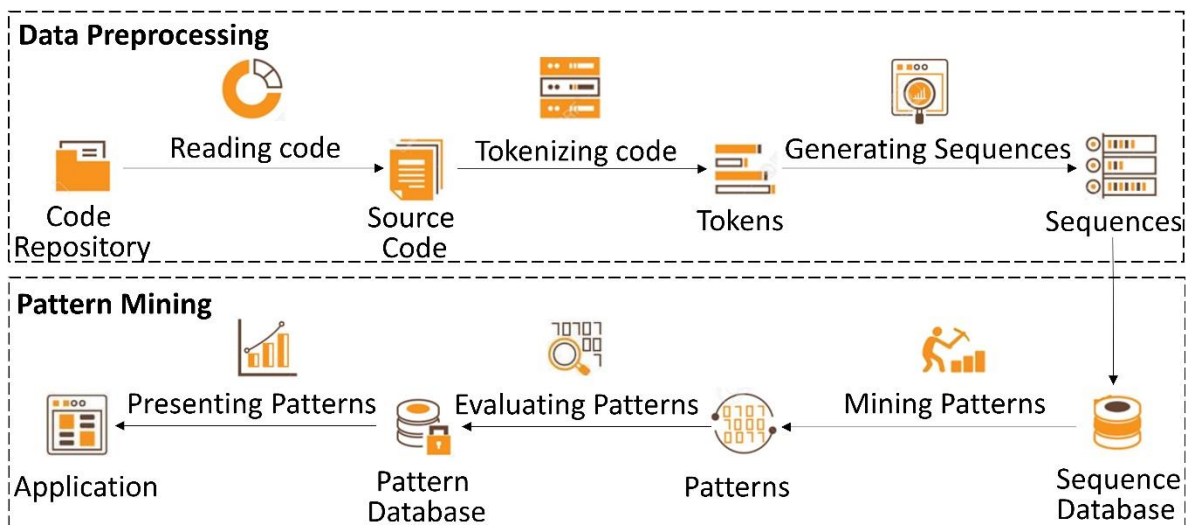


Figure 1. The general architecture of the proposed SCodeMiner Framework.

B. DATA PREPROCESSING

Each source code file may include more than one class, each class may involve a set of methods and each method may consist of various kinds of blocks. A block in the source code is represented by the "{" and "}" symbols. The framework firstly extracts all the blocks and then captures the sequences of programming tokens. Inside each code block, more than one programming statement can be existing and all of them are listed in a sequence in the order they present in the block. In other words, all programming statements that exist in the same block are collected in the same sequence. In order to increase the computational power, tokens (items) in sequences are assigned with a unique index by utilizing a mapping method.

Figure 2 shows three example sequences extracted from different source code fragments. The following keywords are specially processed by a parser: *if*, *else*, *for*, *while*, *get*, *set*, *break*, *math*, and *return*. The sequences are created by analyzing tokens using a set of rules and stack data structure. Some keywords such as "return" and "break" are directly included in the sequence. An "if-else" statement is converted into a series of "IF", "ELSE", and "ENDIF" terms. The code elements controlling by the "if" statement are put between the "IF" term and its corresponding "ENDIF" term. The "for" and "while" statements are translated into a pair of "LOOP" and "ENDLOOP" terms. In order to represent nested if and loop statements, the "ENDIF" and "ENDLOOP" keywords are added to the sequences. The basic mathematical operations such as addition or subtraction and the subroutines in the math library are translated as the "MATH" keyword. The user-defined function calls are stated as the "FUNC" keyword. The get and set function calls are separated from other user-defined function calls and the "GET" and "SET" specific keywords are used to indicate them. The framework ignores all primitive data types (i.e., *int*, *string*, *char*), variables, and comment statements.

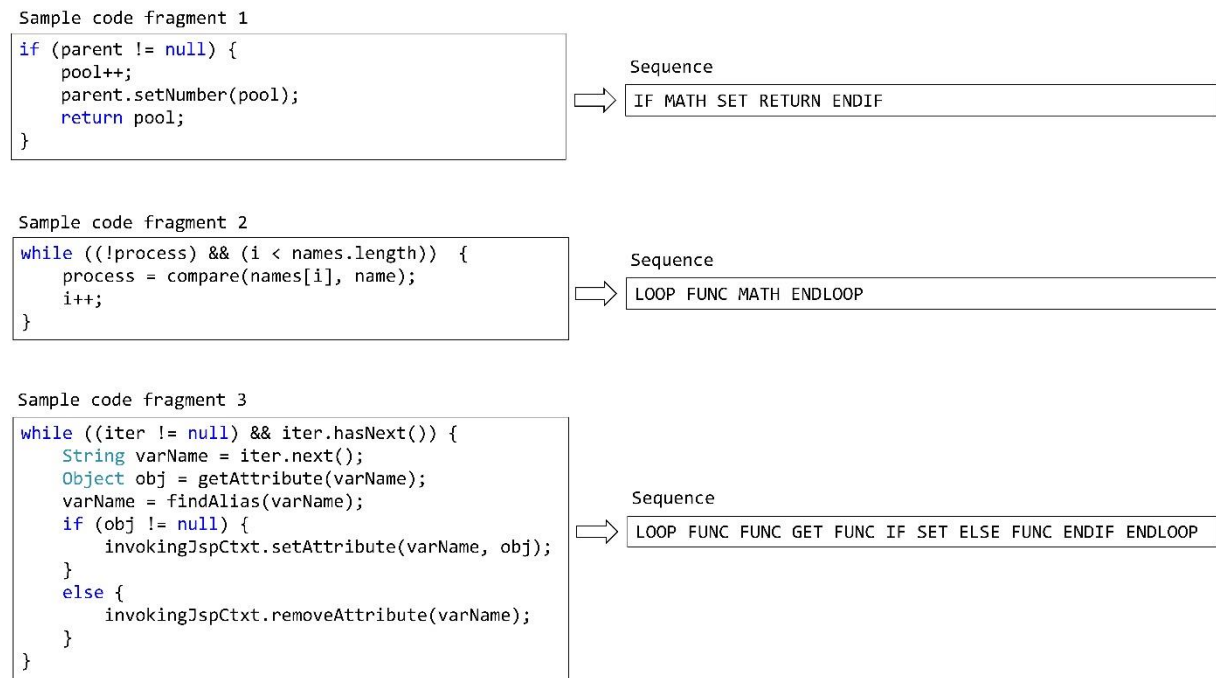


Figure 2. Sample sequence generation from source code fragments.

C. PATTERN MINING

Assume that $I = \{ i_1, i_2, \dots, i_n \}$ be a finite set of elements called items. An itemset is a nonempty set of items. A sequence is a finite ordered and consecutive list of item-sets. A typical sequence s is stated as

$\langle t_1 t_2 \dots t_m \rangle$, where t_j is an itemset, $t_j \subseteq I$. In this context, t_j can be also named an element of the sequence which is stated as (x_1, x_2, \dots, x_r) , where x_k is an item, $x_k \in I$. In our study, the brackets are ignored since each element has only a single item, i.e., element (x) is illustrated as x . Note that an item may exist multiple times in different parts of the same sequence; however, it can appear at most once in an element of a sequence. The length of a sequence, denoted by $l(s)$, is the number of items in the sequence such that $l(s) = |t_1| + |t_2| + \dots + |t_m|$, i.e., $l(s) = \sum_{i=1}^m |t_i|$. For instance, the length of the sequence $\langle (1\ 2\ 3)(1\ 4)(2\ 5) \rangle$ is 7. A sequence with length l is called an l -sequence. The size of a sequence, denoted by $|s|$, is the number of itemsets in the sequence. A sequence $\alpha = \langle a_1 a_2 \dots a_u \rangle$ is called a sub-sequence of another sequence $\beta = \langle b_1 b_2 \dots b_v \rangle$ if there exist numbers $1 \leq j_1 < j_2 < \dots < j_u \leq v$ such that $a_1 \subseteq b_{j_1}, a_2 \subseteq b_{j_2}, \dots, a_u \subseteq b_{j_u}$. When a sequence α is included in another sequence β , then α is called as a subsequence of β , and β is called to be a supersequence of α . For instance, the sequence $\beta = \langle (1\ 2\ 3)(3\ 4) \rangle$ is a super-sequence of $\alpha = \langle (1\ 2)(4) \rangle$.

A sequence database, denoted by $D = \{ s_1, s_2, \dots, s_n \}$, is a finite set of sequences, and $|D|$ refers to the number of sequences in D . Given a database D and user-determined minimum support ($minsup$), the algorithm extracts all the sub-sequences with $support \geq minsup$. The $support$ of a sequence s in D , denoted by $sup(s)$, is the number of transactions in D to which s belongs. For example, if we have two sequences $\langle abc \rangle$ and $\langle ace \rangle$, the support of the pattern "ac" is 2 since it appears two times. Given a positive number $minsup$, a sequence s is called as frequent pattern or frequent sequence if $sup(s) \geq minsup$. The projected dataset of a sequence α contains all the suffixes of sequences that include α .

Table 2 gives a sample sequence dataset in the first row and then shows the discovery of patterns step by step. Each row of the table illustrates a k -length pattern (also called prefix), its projected dataset, and new $(k + 1)$ -length patterns. The symbol Φ represents an empty projected dataset. As shown in Table 2, the PrefixSpan algorithm repeatedly generates prefix-projected itemsets to discover frequent patterns. A typical pattern and its corresponding support value are represented in the form $\langle pattern \rangle : support$. The algorithm firstly finds 1-length patterns which are the following in this example: $\langle IF \rangle : 3$, $\langle FUNC \rangle : 2$, $\langle MATH \rangle : 4$, and $\langle ENDIF \rangle : 3$. Here, the pattern $\langle MATH \rangle : 4$ was extracted from the dataset, instead of $\langle MATH \rangle : 5$ since the traditional SPM methods ignore the number of occurrences of an item within one transaction. The occurrences of items in one transaction are limited to binary values (i.e., each item may or may not appear in one transaction). The support value of an item is the number of transactions that contain this item. In other words, the support of item i_x in a database D is the number of transactions in D to which belongs the item i_x . The number of transactions is 4 in this example and $MATH$ appears at least one time in all transactions. It may be noted here that high-utility sequential pattern (HUSP) mining has emerged as a new research topic, which considers the items that may appear zero, once, or multiple times in one transaction in a quantitative sequence database [27]. Since the minimum support is 50% ($minsup = 2$) in this example, the algorithm filters out "ELSE", "LOOP", "ENDLOOP", "SET", and "RETURN" elements because each one is involved in only one sequence.

The algorithm repeatedly finds $(k+1)$ -length patterns by considering k -length patterns. The method finds all the sequences containing an itemset and generates a projected dataset in which each sequence is prefixed with the first occurrence of the itemset. For instance, $\langle FUNC \rangle$ -projected dataset includes two sequences: $\langle MATH\ ENDIF \rangle$ and $\langle MATH\ ENDLOOP \rangle$. Frequent itemsets in a projected dataset represent $(k + 1)$ -length patterns. For example; the "MATH" element in $\langle FUNC \rangle$ -projected dataset results in its corresponding 2-length patterns: $\langle FUNC\ MATH \rangle : 2$. Each prefix-projected itemset is evaluated by a minimum support ($minsup$) threshold. If the support of an itemset is less than $minsup$, then this itemset is eliminated. For example, when considering the prefix $\langle MATH \rangle$, the algorithm filters out $\langle MATH\ ELSE\ MATH\ ENDIF \rangle : 1$, $\langle MATH\ ENDLOP \rangle : 1$, and $\langle MATH\ SET\ RETURN\ ENDIF \rangle : 1$ candidate itemsets since the minimum support is 50% ($minsup = 2$) in this example and each one is involved in only one transaction. On the other hand, the pattern $\langle MATH\ ENDIF \rangle : 3$ is extracted since it appears in three transactions and so its support is greater than the $minsup$. The algorithm finishes when no new pattern is found in an iteration. Eventually, the algorithm with $minsup = 2$ finds five frequent patterns from the sample dataset: $\langle IF\ MATH \rangle : 3$, $\langle IF\ ENDIF \rangle : 3$, $\langle FUNC\ MATH \rangle : 2$, $\langle MATH\ ENDIF \rangle : 3$, and $\langle IF\ MATH\ ENDIF \rangle : 3$.

Table 2. A sample sequence dataset and the discovery of patterns from it.

| Prefix | Prefix-Projected Itemsets | Patterns |
|------------------|---|---|
| Original dataset | <IF FUNC MATH ENDIF> <IF MATH ELSE MATH ENDIF> <LOOP FUNC MATH ENDLOOP> <IF MATH SET RETURN ENDIF> | <IF>: 3 <FUNC>: 2 <MATH>: 4 <ENDIF>: 3 |
| <IF> | <FUNC MATH ENDIF> <MATH ELSE MATH ENDIF> <MATH SET RETURN ENDIF> | <IF MATH>: 3 <IF ENDIF>: 3 |
| <FUNC> | <MATH ENDIF> <MATH ENDLOOP> | <FUNC MATH>: 2 |
| <MATH> | <ENDIF> <ELSE MATH ENDIF> <ENDLOOP> <SET RETURN ENDIF> | <MATH ENDIF>: 3 |
| <ENDIF> | \emptyset | |
| <IF MATH> | <ENDIF> <ELSE MATH ENDIF> <SET RETURN ENDIF> | <IF MATH ENDIF>: 3 |
| <IF ENDIF> | \emptyset | |
| <FUNC MATH> | <ENDIF> <ENDLOOP> | |
| <MATH ENDIF> | \emptyset | |
| <IF MATH ENDIF> | \emptyset | |

Patterns extracted by the *SCodeMiner* framework have the following properties:

- A coding pattern is a sequence of programming elements and statements. In other words, a coding pattern is a list of tokens and each token corresponds to a coding element or statement.
- Each item in a pattern has at least *minsup* value. Here, the term "item" represents a special programming element in a code fragment corresponding to the pattern.
- A pattern can comprise a different number of code elements. The *length* of a pattern is the number of items in the pattern. For example, the <FUNC MATH> pattern is a 2-length pattern, while the <IF MATH ENDIF> pattern is a 3-length pattern.
- When a pattern appears in the code fragments with minimum support or higher, it is said to be frequent.
- A pattern implies its sub-patterns that have a fewer number of items. For instance, a pattern <GET FUNC MATH RETURN> implies four sub-patterns comprising 3-items: <GET FUNC MATH>, <GET FUNC RETURN>, <GET MATH RETURN>, and <FUNC MATH RETURN>.

D. ALGORITHMS

Over the last decade, different algorithms have been proposed in the field of SPM, each of which has different properties [28, 29]. In this study, we chose the PrefixSpan [8], SPADE [9], BIDE+ [10], and LAPIN [11] algorithms based on important key features supported by these methods (Table 3). Since each algorithm uses a different approach (apriori-based, pattern-growth, constraint-based, and early-pruning), we can perform a comparative analysis of their performances on the dataset. *Apriori-based approaches* scan the original dataset several times to extract frequent itemsets of size k at each k -iteration, while the *pattern-growth techniques* build a representation of the dataset and then provide a way to partition the search space. *Early-pruning approaches* rely on position induction to avoid support counting and to prune candidates at the very early stage of the mining process as much as possible.

Constraint-based approaches focus on identifying the entire set of patterns satisfying a particular constraint C to reduce the number of retrieved patterns by pruning uninteresting ones.

Table 3. The key features of the sequential pattern mining algorithms.

| Algorithms | PrefixSpan | SPADE | BIDE+ | LAPIN |
|-----------------------------------|--|--|--|---|
| Properties | | | | |
| Approach | Pattern-Growth | Apriori-Based | Constraint-Based | Early-Pruning |
| Database Layout | Horizontal | Vertical | Horizontal | Vertical |
| Traverse | Depth-First Search | Breadth-First Search | Depth-First Search | Depth-First Search |
| Search | Top-Down | Bottom-Up | Bi-directional | — |
| Monotone | Prefix-monotone | Anti-monotone | Prefix-monotone | Anti-monotone |
| Generate-and-Test | X | √ | X | X |
| Candidate Pruning | √ | √ | √ | √ |
| Search- Space Partitioning | √ | √ | √ | √ |
| Single Scan of Database | √ | X | X | √ |
| Prefix Growth | X | X | X | √ |
| Position Induction | X | X | X | √ |
| Memory-only | √ | X | √ | √ |
| Compression or/and Sampling | X | X | X | X |
| Constraints and Taxonomies | X | X | √ | X |
| Counting Support Without Scanning | X | X | X | √ |
| Pros | - Scanning the original dataset once - Effective when low support thresholds are used | Thanks to lattice-theoretic approach, good for fast mining in large datasets | - Executing some checking steps to avoid maintaining -Memory efficiency | - Reducing the search space -Effective in mining dense datasets |
| Cons | Creation and analyzing of a large number of projected sub-datasets | Inefficient for mining long sequential patterns | Multiple scans (closure checking, back-scan, and scan-skip) | Additional computation time and storage space to convert a dataset from horizontal to vertical format |

Some SPM algorithms like SPADE and LAPIN use a vertical form of the dataset rather than the regular horizontal layout. The traversal in the search space (Depth-First Search (DFS) or Breadth-First Search (BFS)) makes a big difference in performance. The *Generate-and-Test* feature implies using exhaustive join operators such that the pattern is basically grown one element at a time and tested against the minimum support. *Prefix-monotone* property indicates that if for each sequence S that satisfies a constraint C , so does every sequence having S as a prefix, while *Anti-monotone* property states that every non-empty subsequence of a pattern is also a sequential pattern.

PrefixSpan is considered one of the efficient SPM algorithms since it scans the original dataset one time, usually along with search space partitioning and candidate pruning. In this study, we especially chose the PrefixSpan and SPADE algorithms since a comprehensive performance study [8] showed that they outperformed the other alternative algorithms such as FreeSpan and GSP in terms of both memory usage and running time. As reported in [30], PrefixSpan is faster than other hybrid or pure pattern-growth methods, like PLWAP, although it is less memory-efficient. We also applied the BIDE+ algorithm on the dataset due to its advantages such as no need to generate candidate sequential patterns. Besides, the LAPIN algorithm has the advantages of reducing the search space during the sequential mining process and being effective in mining dense databases [11].

Since the characteristics of the data (i.e., the length of the sequences, the number of distinct items, dense vs. sparse) and input parameter settings (i.e., minimum support threshold) have an important impact on the performance of the algorithm, we tested and compared four algorithms to determine the best one. Therefore, a combination of theoretical analysis and empirical evaluation was used to determine the best algorithm for the given dataset.

IV. EXPERIMENTAL STUDIES

In the experiments, we obtained the results with the *PrefixSpan* algorithm by utilizing the SPMF open-source library [31]. The library can be freely downloaded from the website <http://www.philippe-fournier-viger.com/spmf/>. In addition, we compared four different sequential pattern mining algorithms in terms of runtime, including PrefixSpan [8], SPADE [9], BIDE+ [10], and LAPIN [11]. In each experiment, the SPM algorithms were executed 5 times and the average values were reported here. All experiments presented in this study were conducted on a laptop equipped with Intel Quad-Core 2.7 GHz CPU and 8 GB of RAM.

A. DATASET DESCRIPTION

In the experimental studies, we used the Apache Tomcat¹ v9.0.28 open-source software project for detecting coding patterns. The Apache Tomcat is an open-source implementation of the JavaServer Pages, Java Expression Language, Java WebSocket technologies, and Java Servlet. It contains 2460 java files. In the data preprocessing phase, these source code files were read and translated into sequences. Total, 17220 sequences were obtained by converting 2460 java files.

B. EXPERIMENTAL RESULTS

We carried out four experiments for the following purposes: (i) to find frequent coding patterns, (ii) to investigate the relation between the *minsup* settings and the number of frequent patterns, (iii) to explore the distribution of k-length patterns, and (iv) to compare four alternative SPM algorithms.

In the first experiment, we discovered the frequent coding patterns by running the PrefixSpan algorithm with %1 minimum support threshold. Table 4 shows sample patterns. The results show that source codes usually contain frequent patterns of subroutine calls, mathematical operations, control flows, and loops. For example, the pattern `<IF GET ELSE GET ENDIF>` indicates that 4.18% of the code blocks have a get function inside an “if-else” control statement. The example pattern with ID 18 contains an “IF ELSE IF” statement block, while the last sample pattern includes a nested-IF block. Some programming elements such as “THROW” may not involve in the list of frequent patterns due to their sparsity in the source codes. When a low minimum support threshold is chosen, rare programming elements can also be extracted. However, in this case, a huge number of patterns is obtained, which increases the runtime of the algorithm and leads to producing some uninteresting patterns.

¹ <http://github.com/apache/tomcat>

Table 4. Sample discovered sequential patterns along with their lengths, frequencies, and support values.

| ID | Pattern | Length | Frequency | Support (%) |
|----|---|--------|-----------|-------------|
| 1 | IF | 1 | 15133 | 87.88 |
| 2 | FUNC | 1 | 11916 | 69.20 |
| 3 | LOOP | 1 | 3485 | 20.24 |
| 4 | MATH | 1 | 3944 | 22.90 |
| 5 | GET | 1 | 6852 | 39.79 |
| 6 | SET | 1 | 1738 | 10.09 |
| 7 | FUNC RETURN | 2 | 2369 | 13.76 |
| 8 | MATH RETURN | 2 | 580 | 3.37 |
| 9 | IF GET ENDIF | 3 | 6187 | 35.93 |
| 10 | IF SET ENDIF | 3 | 1591 | 9.24 |
| 11 | LOOP MATH ENDLOOP | 3 | 2026 | 11.77 |
| 12 | LOOP FUNC GET ENDLOOP | 4 | 1316 | 7.64 |
| 13 | IF MATH SET ENDIF | 4 | 249 | 1.45 |
| 14 | LOOP FUNC GET FUNC ENDLOOP | 5 | 944 | 5.48 |
| 15 | IF GET ELSE GET ENDIF | 5 | 720 | 4.18 |
| 16 | IF FUNC RETURN ELSE RETURN ENDIF | 6 | 266 | 1.54 |
| 17 | LOOP FUNC IF BREAK ENDIF ENDLOOP | 6 | 201 | 1.17 |
| 18 | IF FUNC ELSE IF FUNC ENDIF | 6 | 570 | 3.31 |
| 19 | LOOP IF FUNC ENDIF MATH FUNC ENDLOOP | 7 | 234 | 1.36 |
| 20 | IF FUNC LOOP IF FUNC ENDIF ENDLOOP ENDIF | 8 | 242 | 1.41 |
| 21 | IF IF FUNC MATH IF ENDIF FUNC ENDIF ENDIF | 9 | 182 | 1.06 |

The coding patterns found can help software engineers in various ways. Code completion can be provided to the developers according to the patterns, invoking automatically or by pressing a key. When a programming element is initiated by the user, the possible completion proposals according to the frequent coding patterns can be shown through a popup menu. Furthermore, coding patterns discovered from different versions of software projects can be compared to uncover changes. It can be utilized for the interpretation of software versions, modeling changes, and understanding the modifications and enhancements. Moreover, the coding patterns can be used for developer profiling. For example, the developer's expertise or skill level can be predicted according to the patterns. Similarly, based on their coding patterns, the developers can be ranked in terms of ability. In addition, the coding patterns can give an idea about code quality and code complexity. As the source code gets more complex, sequences in the dataset contain longer patterns.

In the second experiment, the relation between the minimum support settings and the number of frequent patterns was investigated. The algorithm was run on the sequence dataset with support values varying from 10% to 50% with an increment of 5%. Figure 3 presents the number of discovered frequent patterns along with the minimum support threshold. Frequent patterns were obtained by the subsequences whose support value was greater than or equal to the threshold value. However, the other subsequences that had a lower support value than the threshold value were discarded. As can be seen in Figure 3, the number of frequent patterns decreases exponentially when the minimum support threshold increases. For example, when the minimum support value was 10%, the algorithm discovered 155 frequent coding patterns, whereas it found 15 patterns for the minimum support of 35%. Therefore, it is possible to say that we can obtain a huge number of frequent patterns by executing the algorithm with small support thresholds. However, using a low minimum support threshold may result in generating too many patterns including a lot of uninteresting rules. In addition, it leads to increasing computational complexity and memory requirements. On the other hand, a high *minsup* value can lead to miss useful patterns. For this

reason, an appropriate minimum support threshold should be set to efficiently discover valuable and interesting frequent patterns.

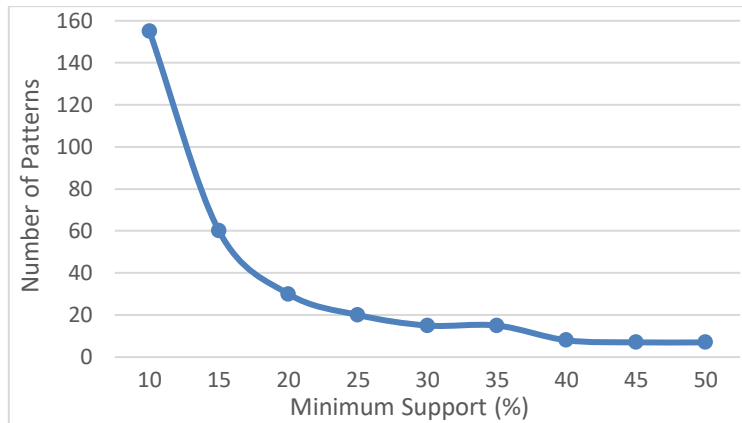


Figure 3. Numbers of retrieved frequent sequences

In the third experiment, the distribution of k -length patterns was investigated by running the algorithm with different minimum support values ranging from 5 to 15. Table 5 presents the numbers of discovered patterns separately, varying from 1-length to 8-length patterns. Hence, it shows the effect of support threshold value on the length of frequent patterns. The results show that the number of patterns obtained from the dataset was high when a low minimum support threshold was determined. For example, the number of 4-length patterns is 234 when $minsup = 5\%$, while the number of 4-length patterns was 10 when $minsup = 15\%$. In this way, the frequent coding patterns can be found in a more manageable size. It can be observed from Table 5 that the number of 3-length and 4-length patterns is usually higher than others. The results construct a form quite similar to the bell curve. However, the kurtosis and skewness of the curve change according to the $minsup$ value.

Table 5. The number of k -length coding patterns with different minimum support values.

| Support (%) | Number of k -length patterns | | | | | | | |
|-------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $k=1$ | $k=2$ | $k=3$ | $k=4$ | $k=5$ | $k=6$ | $k=7$ | $k=8$ |
| 5 | 10 | 50 | 147 | 234 | 225 | 135 | 39 | 6 |
| 6 | 10 | 47 | 108 | 139 | 125 | 54 | 10 | 1 |
| 7 | 10 | 43 | 82 | 100 | 68 | 26 | 3 | 0 |
| 8 | 10 | 40 | 71 | 77 | 42 | 11 | 1 | 0 |
| 9 | 10 | 39 | 65 | 52 | 20 | 5 | 0 | 0 |
| 10 | 10 | 36 | 51 | 38 | 17 | 3 | 0 | 0 |
| 11 | 9 | 30 | 40 | 33 | 11 | 1 | 0 | 0 |
| 12 | 9 | 25 | 33 | 21 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 13 | 9 | 25 | 27 | 16 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 9 | 22 | 23 | 12 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 9 | 20 | 20 | 10 | 1 | 0 | 0 | 0 |

C. COMPARISON RESULTS

In the last experiment, we compared four different sequential pattern mining algorithms in terms of running time, including PrefixSpan [1], SPADE [2], BIDE+ [3], and LAPIN [4]. This comparison is

important since the sequential pattern mining process is costly, especially when a low minimum support (*minsup*) value is given as input, or the dataset is dense and has long patterns. When handling large-scale data, some SPM algorithms have challenges and problems, including low processing speed, huge memory cost, and insufficient hard disk space [7]. The main reason behind this problem is the reduction in the elimination of candidate itemsets. Therefore, the number of frequent sequential patterns increases exponentially with respect to the *minsup*, instead of linearly. To increase the efficiency, an appropriate SPM algorithm should be chosen.

Figure 4 shows the comparison results when we set the minimum support threshold from 2% to 5% with an increment of 0.5%. It can be noted here that all the algorithms discover the same patterns but in different execution times. As expected, the runtimes decrease as the minimum support value increases. For example, the patterns were discovered in 2.20 sec. when *minsup* = 2, while they found in 0.76 sec. when *minsup* = 3. Therefore, the minimum support is important because it greatly impacts the execution time. The empirical results showed that the most efficient SPM algorithm is PrefixSpan in terms of computational time. For this reason, in this study, we used the PrefixSpan algorithm.

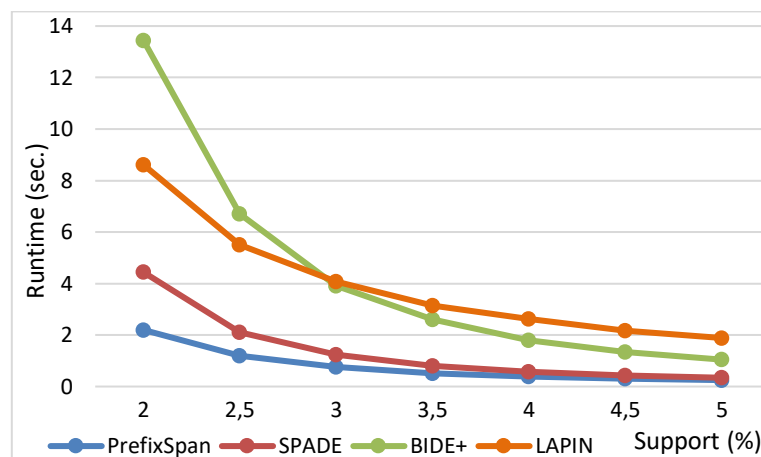


Figure 4. Runtime (seconds) for retrieving frequent patterns

Figure 4 shows the impact of the minimum support threshold on the running times of the algorithms. Furthermore, the *minsup* parameter also impacts the number of patterns as well as the interestingness of patterns found. As reported in [6], setting it to a very high value may lead to finding no frequent patterns, while a too-low value may generate many uninteresting and non-useful patterns. Moreover, the *minsup* parameter has an impact on the length of the patterns. As one decreases the minimum support, the number of longer patterns increases on high-dimensional datasets. Tuning the *minsup* parameter to an optimum value is a challenging task, especially for inexperienced analysts. Deciding on the *minsup* value requires a trial-and-error process and therefore it is a tedious procedure for inexperienced users [6]. It may be noted here that if a hierarchical relationship between items is defined, different *minsup* values can be determined for different levels, instead of a uniform value. In multi-level sequential pattern mining [32], it is required to use higher *minsup* values at higher levels and reduced them at lower levels. Furthermore, it may be also stated here that the traditional SPM algorithms assume that each item has the same importance. The concept of multiple minimum supports (MMS) [33] extends the problem by allowing users to specify different *minsup* values for different items to reflect their own nature.

V. CONCLUSION AND FUTURE WORKS

This paper proposes a new framework, called *Source Code Miner* (SCodeMiner), which discovers frequent coding patterns within a software project. The proposed framework firstly transforms a source code into a sequence database and then applies a sequential pattern mining algorithm. This study is also original in that it compares four different algorithms in terms of computational time, including PrefixSpan, SPADE, BIDE+, and LAPIN. The experiments that carried out on an open-source software project showed that the proposed SCodeMiner framework is an effective mining tool in identifying coding patterns.

The main findings of the study can be concluded as follows:

- The empirical results showed that PrefixSpan outperformed the other alternative SPM algorithms (SPADE, BIDE+, and LAPIN) in terms of computational time. The results were obtained in a shorter time compared to the previous related studies [20-22] since it has been proven in [8, 30] that PrefixSpan is faster than PLWAP and GSP.
- With the proposed SCodeMiner framework, the general structure of the source code is extracted for general purposes. On the other hand, some previous approaches typically proposed for a specific purpose such as for analyzing software versions [5, 19, 23], usage patterns [20], software clones [18], crosscutting concerns [26], or software vulnerabilities [12, 13, 15, 17].
- The results showed that source codes usually contain frequent patterns of subroutine calls, mathematical operations, control flows, and loops such as `<LOOP MATH IF FUNC ENDIF ENDLOOP>`. On the other hand, when the source code of a graphic drawing tool is analyzed, the patterns can contain items related to drawing commands such as `<getGraphics setColor drawRect setcolor fillRect dispose>` as given in [20].
- The results showed that the number of frequent coding patterns decreased exponentially when the minimum support threshold increased. This behavior is also similar to the cases in [18, 20]. For this reason, an appropriate threshold value should be set to discover valuable frequent patterns.
- When the length of patterns was investigated, the frequency of results was distributed in the shape of the “bell” curve. The number of 3-length and 4-length patterns is usually the highest. However, the skewness and kurtosis of the curve can change according to the minimum support threshold value.

SCodeMiner has the potential to expand the application of data mining in the software engineering field, thanks to its advantages. Although found effective, it has several limitations. It is specially designed for the Java programming language; however, it is possible to extend the study for the other programming languages by only changing the tokenization step. Besides, it does not consider any user-defined constraint such as item constraint, time constraint, super-pattern constraint, or gap constraint. The patterns can be filtered according to a user-defined constraint. As a future study, we can use a closed, maximal, or high-utility SPM algorithm to present concise representations of coding patterns.

VI. REFERENCES

- [1] A. Agrawal, M. Alenezi, R. Kumar, and R. A. Khan, “Securing web applications through a framework of source code analysis,” *J. Comput. Sci.*, vol. 15, no. 12, pp. 1780-1794, 2019.
- [2] F. Ebert, F. Castor, N. Novielli, and A. Serebrenik, “An exploratory study on confusion in code reviews,” *Empirical Software Eng.*, vol. 26, no. 12, pp. 1-48, 2021.

- [3] S. Proksch, J. Lerch, and M. Mezini, "Intelligent code completion with Bayesian networks," *ACM Trans. Softw. Eng. Methodol.*, vol. 25, no. 1, pp. 1-31, 2015.
- [4] M. M. Rahman, Y. Watanobe, K. Nakamura, and M. Bures, "A neural network based intelligent support model for program code completion," *Sci. Program.*, vol. 2020, pp. 1-18, 2020.
- [5] L. Kaur and A. Mishra, "Cognitive complexity as a quantifier of version to version Java-based source code change: An empirical probe," *Inf. Softw. Technol.*, vol. 106, pp. 31-48, 2019.
- [6] A. A. Abdelaal, S. Abed, M. Al-Shayegi, and M. Allaho, "Customized frequent patterns mining algorithms for enhanced Top-Rank-K frequent pattern mining," *Expert Syst. Appl.*, vol. 169, pp. 1-14, 2021.
- [7] W. Gan, J. C.-W. Lin, P. Fournier-Viger, H.-C. Chao, and P. S. Yu, "A survey of parallel sequential pattern mining," *ACM Trans. Knowl. Discovery Data*, vol. 13, no. 3, pp. 1-34, 2019.
- [8] J. Pei *et al.*, "Mining sequential patterns by pattern-growth: The PrefixSpan approach," *IEEE Trans. Knowl. Data Eng.*, vol. 16, no. 10, pp. 1-17, 2004.
- [9] M. J. Zaki, "SPADE: An efficient algorithm for mining frequent sequences," *Mach. Learn.*, vol. 42, pp. 31-60, 2001.
- [10] J. Wang and J. Han, "BIDE: Efficient mining of frequent closed sequences," in *Proc. 20th Int. Conf. on Data Eng.*, Boston, MA, USA, 2004, pp. 79-90.
- [11] Z. Yang, Y. Wang, and M. Kitsuregawa, "LAPIN: Effective sequential pattern mining algorithms by last position induction for dense databases," in *12th Int. Conf. on Database Syst. for Adv. Appl.*, Bangkok, Thailand, 2007, pp. 1020-1023.
- [12] S. Cao, X. Sun, L. Bo, Y. Wei, and B. Li, "BGNN4VD: Constructing bidirectional graph neural-network for vulnerability detection," *Inf. Softw. Technol.*, vol. 136, pp. 1-11, 2021.
- [13] S. Jeon and H. K. Kim, "AutoVAS: An automated vulnerability analysis system with a deep learning approach," *Comput. Secur.*, vol. 106, pp. 1-24, 2021.
- [14] C. D. Newman *et al.*, "On the generation, structure, and semantics of grammar patterns in source code identifiers," *J. Syst. Softw.*, vol. 170, pp. 1-21, 2020.
- [15] X. Li, L. Wang, Y. Xin, Y. Yang, and Y. Chen, "Automated vulnerability detection in source code using minimum intermediate representation learning," *Appl. Sci.*, vol. 10, pp. 1-16, 2020.
- [16] Y. Ueda, T. Ishio, A. Ihara, and K. Matsumoto, "Mining source code improvement patterns from similar code review works," in *IEEE 13th Int. Workshop on Softw. Clones*, Hangzhou, China, Mar. 2019, pp. 13-19.
- [17] Y. Fang, S. Han, C. Huang, and R. Wu, "TAP: A static analysis model for PHP vulnerabilities based on token and deep learning technology," *Plos One*, vol. 14, no. 11, pp. 1-19, 2019.
- [18] Y. Udagawa, "Maximal frequent sequence mining for finding software clones," in *Proc. of the 18th Int. Conf. on Inf. Integration and Web-based Appl. and Services*, Singapore, Nov. 2016, pp. 26-33.
- [19] H. Date, T. Ishio, M. Matsushita, and K. Inoue, "Analysis of coding patterns over software versions," *Inf. Media Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 226-232, 2015.

- [20] R. J. Akbar, T. Omori, and K. Maruyama, "Mining API usage patterns by applying method categorization to improve code completion," *IEICE Trans. Inf. Syst.*, vol. E97.D, no. 5, pp. 1069–1083, May 2014.
- [21] L. L. N. da Silva Junior, A. Plastino, and L. G. P. Murta, "What should I code now?" *J. Univers. Comput. Sci.*, vol. 20, no. 5, pp. 797-821, 2014.
- [22] H. Takei and H. Yamana, "IC-BIDE: Intensity constraint-based closed sequential pattern mining for coding pattern extraction" in *Proc. Int. Conf. on Adv. Inf. Networking and Appl.*, 2013, pp. 976-983.
- [23] H. Date, T. Ishio, and K. Inoue, "Investigation of coding patterns over version history," in *4th Int. Workshop on Empirical Softw. Eng. in Practice*, Osaka, Japan, 2012, pp. 40-45.
- [24] H. Kagdi, M. L. Collard, and J. I. Maletic, "An approach to mining call-usage patterns with syntactic context," in *ACM/IEEE Int. Conf. on Automated Softw. Eng.*, 2007, pp. 457-460.
- [25] Y.-T. Kim, H.-T. Kong, and C.-S. Kim, "Analysis of characteristics and location of the appearance for coding pattern in the source code," *J. Digit. Policy Manag.*, vol. 11, no. 7, pp. 165-171, 2013.
- [26] T. Ishio, H. Date, T. Miyake, and K. Inoue, "Mining coding patterns to detect crosscutting concerns in Java programs," in *Proc. Working Conf. on Reverse Eng.*, 2008, pp. 123–132.
- [27] H. Tang, Y. Liu, and L. Wang, "A new algorithm of mining high utility sequential pattern in streaming data," *Int. J. Computational Intell. Syst.*, vol. 12, no. 1, pp. 342–350, 2019.
- [28] I. Matloob, S. A. Khan, and H. U. Rahman, "Sequence mining and prediction-based healthcare fraud detection methodology," *IEEE Access*, vol. 8, pp. 143256-143273, 2020.
- [29] P. Fournier-Viger, J. C.-W. Lin, R. U. Kiran, Y. S. Koh, and R. Thomas, "A Survey of Sequential Pattern Mining," *Data Sci. Pattern Recognit.*, vol. 1, no. 1, pp. 54-77, 2017.
- [30] A. Palacios, A. Martinez, L. Sanchez, I. Couso, "Sequential pattern mining applied to aeroengine condition monitoring with uncertain health data," *Eng. Appl. Artif. Intell.*, vol. 44, pp. 10–24, 2015.
- [31] P. Fournier-Viger *et al.*, "The SPMF open-source data mining library version 2," in *European Conf. on Machine Learn. and Princ. and Practice of Knowl. Discovery in Databases*, 2016, pp. 36-40.
- [32] S. Lianglei, L. Yun, and Y. Jiang, "Multi-level sequential pattern mining based on prime encoding," *Phys. Procedia*, vol. 24, pp. 1749-1756, 2012.
- [33] Y.-H. Hu, F. Wu, and Y.-J. Liao, "An efficient tree-based algorithm for mining sequential patterns with multiple minimum supports," *J. Syst. Softw.*, vol. 86, pp. 1224-1238, 2013.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Mevcut Bir Eğitim Yapısında Enerji Verimliliğini İyileştirmeye Yönelik Bir Analiz

 Özlem GÜLAÇMAZ^{a,*},  Hüseyin BAŞDEMİR^a,  Erdem GÜLAÇMAZ^b

^a İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, TÜRKİYE

^b Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Kavak Meslek Yüksekokulu, Samsun Üniversitesi, Samsun, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ozlemgulacmaz@gmail.com

DOI: 10.29130/dubited.945864

ÖZ

Yapı sektörü, yapım ve kullanım aşamaları göz önüne alındığında ülkemizde ve dünyada enerji tüketiminde önemli bir paya sahiptir. Bu durum yapıların enerji etkin hale getirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Mevcut yapıların enerji etkin hale dönüştürülmesinde iki yöntem bulunmaktadır. İlk olarak mevcut yapının yıkılıp yeniden yapılması yöntemi, diğeri ise mevcut yapının uygun enerji etkin tasarım kriterleri doğrultusunda iyileştirilmesidir. Bu çalışmada mevcut bir yapının YBM (Yapı Bilgi Modelleme) ve BEM (Bina Enerji Modelleme) aracılığıyla ısıtma enerjisi analiz edilmiştir. Pasif ve aktif sistemler incelenmiş ve yapılarda uygulanabilirliğine değinilerek yenilenebilir enerji kullanımı değerlendirilmiştir. Pasif sistemler olarak yapının; pencerelerinde ve dış duvarlarında farklı U değerine sahip alternatiflerin simülasyon programları aracılığı ile ısıtma enerjisi üzerine etkisi irdelenmiştir. Aktif sistemler olarak da yapıya PV paneller eklenmiş, HVAC işletim sisteminde yüksek verimli sistemler tercih edilmiş ve simülasyon sonuçları değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yapı iyileştirme, Bina Enerji Modelleme (BEM), U değeri, Enerji etkin tasarım.

An Analysis to Improve Energy Efficiency in an Existing Education Structure

ABSTRACT

The building sector has an important share in energy consumption in our country and in the world, considering the construction and usage stages. This situation has led to the need to make the buildings energy efficient. There are two methods for transforming existing structures into energy efficient. First is the method of demolishing and rebuilding the existing building, and the other is the improvement of the existing building in line with the appropriate energy efficient design criteria. In this study, the heating energy of an existing building was analyzed by means of BIM (Building Information Modeling) and BEM (Building Energy Modeling). Passive and active systems have been examined and the use of renewable energy has been evaluated, with reference to their applicability in buildings. As passive systems, the building; the effect of alternatives having different U values on their windows and outer walls on the heating energy was investigated. PV panels were added to the structure as active systems, high efficiency systems were preferred in the HVAC operating system and the simulation results were examined.

Keywords: Building improvement, Building Energy Modeling (BEM), U value, Energy efficient design.

I. GİRİŞ

Sağlık alanındaki gelişmeler ve gıda temini kolaylığı sayesinde insan nüfusu 20. yüzyılın sonlarına doğru artmıştır. Artan nüfusla birlikte şehirleşmeler hızlanmış; yüksek yapılarda, kalabalık ve modern şehirlerde yaşamak kişiler için statü haline gelmiştir. İlerleyen teknolojik gelişmeler ve bilinçsiz doğal kaynak kullanımı beraberinde çevre sorunlarını da getirmiştir. Günümüzde enerji tüketiminin yaklaşık %87'si fosil enerji kaynaklarından oluşmaktadır [1]. Yenilenemeyen enerji kaynakları bakımından ülkemiz dışa bağımlı bir ülkedir. Ülkemiz ihtiyaç duyduğu fosil yakıtların büyük kısmını ithalat yoluyla karşılamaktadır. Bu durum ülke ekonomimizi olumsuz yönde etkilemektedir.

Yapı sektörü, ülkemizde kullanılan enerjide önemli bir paya sahiptir. İnsanların yapılarda daha fazla zaman geçirmesi ve konfor alanlarından ödün vermemesi, enerji tüketim miktarının giderek artacağını göstermektedir. Yapıların enerji tüketimi, tasarım ve yapım aşamasında göz önünde bulundurulması gereken temel ölçütlerden biridir. Yapıda bulunan mekânların ısıtılması, soğutulması, havalandırılması ve aydınlatılması ile harcanacak enerji miktarı, tasarım ve yapım aşamasında alınan kararların bir sonucudur.

Atmosfere salınan CO₂ gazının büyük kısmından yapılar sorumludur. Yapıların; inşa, kullanım ve yıkım aşamaları yapıya ait CO₂ ayak izini artırmaktadır. Binalar inşa edilirken enerji etkin tasarım kriterlerine göre yapılabileceği gibi mevcut binalar da aktif ve pasif sistemler kullanılarak enerji etkin yapılar haline dönüştürülebilir. Mevcut yapıların yenilenmesinde iki yöntem bulunmaktadır. Bunlardan biri mevcut yapının yıkılıp yeniden yapılması yöntemi, diğeri ise mevcut yapının uygun ölçütler doğrultusunda iyileştirilmesidir. Yapının tamamen yıkılıp yeniden yapılması, iyileştirme çalışmalarına göre hem daha maliyetli hem de atmosfere saldığı CO₂ miktarı fazladır. İyileştirme çalışması ile uygulanacak enerji etkin sistemler, yeni yapılacak bir yapıya göre kısıtlı olsa da aktif ve pasif enerji etkin tasarım seçenekleri mevcuttur.

Literatürde aktif ve pasif enerji etkin tasarım sistemleri ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmaların bir kısmında, henüz yapı tasarım aşamasında iken enerji etkin sistemlerin eklenmesi ile yapının tüketileceği enerji miktarı benzetim yoluyla belirlenmeye çalışılmıştır. Cillari vd. [2] sinerjik pasif güneş enerjisi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışma, farklı koşullarda enerji tasarrufu açısından pasif güneş enerjisi stratejilerinin etkilerini ölçmeyi amaçladığı bütüncül bir yaklaşım izlemektedir. Elbi [3] ise çalışmasında; çok katlı bir toplu konut projesinde YBM (Yapı Bilgi Modellemesi) ile enerji benzetimlerinin etkisini incelemiştir. Akande [4] Nijerya'nın sıcak ve kuru iklim bölgesinde konut yapıları için pasif tasarım stratejileri üzerine çalışma yapmıştır. Mokrzecka [5] çalışmasında, bina şekli ve uyumu gibi ön tasarım kararlarının ısıtma talebi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bichiou vd. [6] çalışmalarında hem bina kabuğu özelliklerini hem de ısıtma ve iklimlendirme sistemi tasarım ve işletim ayarlarını en iyi şekilde seçmek için kapsamlı bir enerji benzetim ortamı geliştirmiş ve sunmuşlardır. Mirrahimi vd. [7] çalışmalarında, Malezya Tropikal ikliminde bina zarflarının enerji tüketimi ve çok katlı binaların ısı performansları üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

Literatürde mevcut yapıların enerji etkin tasarım bağlamında iyileştirilmesini öngören çalışmalar da mevcuttur. Yu C-R. vd. [8] araştırmalarında Hong Kong'daki kiralık bir konut binasının yıllık enerji tüketimini EnergyPlus programı ile benzetim çalışması yaparak analiz etmişlerdir. Binaya benzetim programı üzerinden farklı pasif soğutma teknikleri uygulanmıştır. Yılmaz ve Oral [9] çalışmalarında, mevcut bir okul yapısı üzerinde maliyet ve enerji performansını iyileştirmek için bir yöntem önermişlerdir. Heracleous vd. [10] bir benzetim yazılımı aracılığıyla Kıbrıs'taki eğitim binalarında; doğal havalandırmanın mevcut ve gelecek iklim koşullarında ısı konforuna etkisini incelemiştir. Han vd. [11]'nin çalışmalarında, Çin'in Hongcun kırsalında bulunan geleneksel evlerde pasif tasarımlı ısı güçlendirme analizleri yapmışlardır. Yapılan çalışmada, kırsalda bulunan geleneksel konutlarda iç ortam hava kalitesini artırmak amaçlanmıştır. Kim vd. [12] mevcut bir konut yapısı üzerinde enerji analizi yapmışlardır. Araştırmada; yapının pencere büyüklüğü, konumu ve yönü değişken olarak alınarak çok sayıda alternatif benzetim çalışması yapılmıştır. Sorgato vd. [13] çalışmalarında, mevcut

bir yapıda farklı doğal havalandırma senaryolarını ve enerji kullanımını analiz etmişlerdir. Shivsharan vd. [14] çalışmalarında; yapıların enerji tüketiminin takip edilebilmesi ve enerji kullanımından tasarruf edilebilirliğinin değerlendirilmesi için YBM kullanarak çalışmalar yapmışlardır. Tsalikis vd. [15] yaptıkları çalışmada, tipik konut binalarında Photovoltaic Panel (PV) ve termal enerji kaynaklı güneş kullanımına ilişkin güneş potansiyelini araştırmışlardır. Huang vd. [16] çalışmalarında, soğutmanın hâkim olduğu iklimlerde birçok popüler enerji verimli pencere tasarımının performansını değerlendirmek için bir dizi benzetim çalışması yapmışlardır. Alhuwayil vd. [17] çalışmalarında, Suudi Arabistan'ın sıcak-nemli ikliminde çok katlı bir otel binası için gölgeleme cihazları kullanımının enerji tasarrufu potansiyeli ve ekonomisine etkisini araştırmışlardır. Imessad vd. [18] çalışmalarında, özellikle yaz aylarında iç mekân termal konforunu iyileştirmek için enerji verimliliği önlemlerine uygun olarak tasarlanan ve inşa edilen bir bina prototipinin termal analizini yapmışlardır. Yıldız ve Arsan [19] çalışmalarında, sıcak-nemli iklimde apartman binalarındaki ısıtma ve soğutma enerji yüklerini etkileyen; toplam pencere alanı, ısı transfer katsayısı (U) ve camın uyumuna dayalı güneş ısı kazanç katsayısı (SHGC) gibi önemli gördükleri parametreleri incelemişlerdir. Liu vd. [20] çalışmalarında, Qinghai-Tibet Platosu'nun kırsal bölgelerindeki enerji yoksulluğunu hafifletmek için pasif güneş enerjisiyle ısıtma yenilemesinin etkinliğini araştırmayı amaçlamışlardır. Çalışmalarında, tek katlı bir binanın yenileme çalışmasından önceki ve sonraki ısıtma dönemine ait kömür tüketimi ve iç hava kalitesi karşılaştırılmış ve analiz edilmiştir. Koçyiğit [21] çalışmasında, okul yapılarının yeniden inşa edilmesi veya yenilenmesi ile enerji verimli hale getirilebileceğine ve okul yapılarının erken tasarım aşamasında iken bulunduğu iklimin koşullarına göre tasarlanmasının enerji verimliliği açısından gerekliliğine değinmiştir.

Türkiye'de mevcut yapılarda ısıtma enerjisi kullanımını modelleyen az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma yapılırken ülkemizdeki mevcut yapı stoku göz önüne alınarak hâlihazırda kullanılan bir yüksekokul yapısı üzerinde enerji benzetim çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmanın amacı; bulunduğu iklimin koşullarından yararlanan binalar tasarlayarak tükenebilir kaynakların korunması ve yenilenebilir kaynak kullanımının özendirilmesi ile enerji korunumuna katkı sağlanmasıdır. Çalışmada, mevcut bina stokunun ısıtma enerjisi performansının iyileştirilerek ülkemizin enerji tasarrufuna katkı sağlanabileceği bir örnekle ortaya koyulmuştur. Yapılan çalışmanın bu alandaki eksikliğin giderilmesine katkıda bulunması ve yeni araştırmalara ışık tutması planlanmaktadır. Mevcut bir üniversite binasının ısıtma enerjisi performansının simülasyon programları aracılığıyla iyileştirilmesi için bir analiz yapılmıştır. Çalışma yapılırken YBM (Yapı Bilgi Modelleme) ve Bina Enerji Modellemesi (BEM) yazılımlarından yararlanılmıştır.

Bu çalışmada;

- Yapının pencerelerinde ve dış duvarlarında farklı ısı geçirme katsayı (U) değerine sahip alternatiflerin,
- Bina ısıtma sistemi alternatiflerinin,
- Yapıya eklenen PV panellerin ısıtma enerjisi üzerine etkisi irdelenmiştir.

Aktif ve pasif tasarım seçenekleri tek tek uygulanıp her birinin bağımsız etkisi görüldükten sonra bütünsel tasarım senaryosu oluşturulmuş ve ısıtma enerjisi talebi belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde aktif ve pasif enerji etkin bina tasarım parametrelerine değinilmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde; incelenen yapının genel özellikleri, detayları ve Yapı Bilgi modelleme (YBM) sürecinden bahsedilmiştir. Çalışmanın dördüncü bölümünde incelenen yüksekokul yapısının YBM aracılığı ile mevcut ısıtma enerjisi analiz edilmiş, alternatif enerji etkin iyileştirme çalışmaları yapılmış ve çıkan sonuçlar değerlendirilerek bütünsel enerji etkin tasarım senaryosu oluşturulmuştur.

II. ENERJİ ETKİN YAPI TASARIM KRİTERLERİ

Sürdürülebilirlik kavramı ilk olarak 1987 yılında Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu'nca hazırlanan Brundtland Raporu'nda; "Bugünkü neslin gereksinmelerini, gelecek nesillerin kendi gereksinmelerini karşılama haklarını koruyarak sağlamak" şeklinde tanımlanmıştır [22]. Üretim tüketim dengesinde tüketimin hep daha ağır bastığı günümüzde doğal kaynakları korumak zorunluluk haline gelmiştir. Sürdürülebilir mimarlık; kaynak kullanımını minimuma indirmek, çevre ile uyum içinde olmak ve gelecek nesillere daha yaşanabilir dünya bırakmak için yapı sektörünün temel ihtiyaçlarındandır. Sürdürülebilir mimarlık, içinde bulunduğu zaman diliminde ve her koşulda; gelecek nesillerin haklarını gasp etmeden, yenilenebilir kaynak kullanımına öncelik veren ve kullandığı tüm kaynaklardan etkin bir şekilde yararlanabilme faaliyetlerinin tümüdür [23]. Yapının yaşam döngüsü boyunca kullanacağı enerji miktarı, yapının tasarım ve inşaa aşamasında belirlenmektedir. Yapının kullanacağı enerji miktarını minimuma indirmek için; tasarım aşamasında YBM aracılığıyla enerji etkin sistemler dikkate alınarak tasarımlar yapılmalıdır. Enerji etkin sistemler; pasif ve aktif sistemler olarak adlandırılmaktadır.

A. PASİF TASARIM PARAMETRELERİ

Pasif sistemler, bina iç mekanı için gerekli aydınlatma, ısıtma, soğutma ve havalandırma ihtiyaçlarının iklim koşullarından en yüksek düzeyde yararlanma sağlayarak karşılanmasıdır [24]. Bu doğrultuda erken tasarım aşamasında veya mevcut yapıların iyileştirilmesinde; binanın konumu, yönelimi, opak ve saydam malzemelerin özellikleri, doğal havalandırma gibi birçok faktöre dikkat edilmektedir. Pasif sistemlerin, yapılar daha tasarım aşamasında iken uygulanması en sağlıklı sonucu vermektedir. Fakat mevcut yapıların yenilenmesi işleminde de yapıya uygulanacak pasif sistemler mevcuttur. Pasif sistemlerde amaç, yapı için kullanılacak enerjinin yapının bulunduğu iklimden karşılanmasıdır. Yapıların bulunduğu konum ihtiyaç duydukları enerjinin belirlenmesinde temel etkidir. Böylece yapıların aktif ısıtma ve soğutma enerjisi kullanımlarından tasarruf edilebilmektedir [25].

Yapının konumlandığı yerin; eğim, yön ve bitki örtüsü gibi alt değişkenleri vardır. Yapıların yer seçimi belirlenirken; nem oranı yüksek yerlerde rüzgarın nem oranını düşürücü etkisinden faydalanmak için tepe ve yamaç bölgelere konumlandırılırken, nem oranı düşük yerlerde hava hareketlerinin minimum olduğu vadi tabanı ve yamaçların tabana yakın bölgeleri tercih edilmelidir [25]. Yapıların içinde yer aldığı yerleşim dokusu, yakın çevrede bulunan yapıların yükseklikleri ve birbirlerine göre konumları gibi değişkenler yapı çevresi mikro klimayı oluşturmaktadır. Yapı grupları arasında ve çevresinde güneş ve rüzgâr hareketleri gibi ölçütler dikkate alınarak tasarımlar yapılmalıdır. Bu ölçütler pasif sistemlerin temel ilkelerindedir. Yapılar, birbirlerinin rüzgâr ve gün ışığını kesmeyecek şekilde konumlandırılmalıdır.

Yapı kabuğu, binanın iç ve dış yüzeyini birbirinden ayıran yatay, düşey ve eğimli yüzeylerin bütünüdür. Yapılarda iç ve dış mekânın ayrılmasını sağlayan saydam ve opak yüzeylerin, hava sızdırmazlık düzeyi, ısı iletim katsayısı (U), pencere duvar oranları gibi özellikleri yapıların kullanacakları enerji miktarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Enerji etkin yapı tasarımında yapı kabuğunun binayı rüzgâra, sığağa, soğuga karşı koruması beklenmektedir. Yapı kabuğunun ısı geçirme miktarı, iç hava ısısının ve iklimsel konfor koşullarının belirlenmesinde etkili olurken yapay ısıtma ve iklimlendirme için kullanılacak enerjinin miktarını da belirlemektedir [26]. Opak ve saydam yüzeylerin oluşturduğu yapı kabuğunda ısı geçirme katsayısı (U) azaldığında, yapı dış çevre iklim koşullarına daha dayanıklı hale gelmekte ve iç ortam ısı kaybı azalmaktadır. Pasif sistemli yapılar, yapı kabuğunda büyük oranda yalıtımlar yapılarak yapı kabuğunun uygun U değerinin sağlanması ile oluşturulabilir. Böylece iç iklimsel konfor şartlarını minimum enerji kullanımı ile sağlayacak yapı kabuğu elde edilir [27]. Soğuk iklim bölgelerinde yapıların kuzey cephelerinde pencere oranlarının fazla olması yapının ısıtma enerjisi ihtiyacını artıracaktır. Sıcak iklim bölgelerinde ise güney cephelerinde pencere oranlarının fazla olması soğutma enerjisi ihtiyacını artıracaktır. Saydam yüzeyler yapı iç mekânlarının gün ışığından yararlanması açısından önemlidir, iç mekân konfor koşullarına katkı sağlar. Bu nedenle yapılar uygun saydamlık oranı ile tasarlanmalıdır. Güneş kontrol sistemlerinin pasif bir seçenek olarak projelere uygulanmasındaki amaç; kışın güneş ışınlarının ısıtıcı etkisi kullanılarak yapının ısıtma yükünün

azaltılması, yazın ise güneş ışınlarının rahatsız edici etkisinden korunarak soğutma yükünün azaltılmasıdır. Soğuk iklim bölgelerinde yapıların ısıtma giderleri daha fazla olduğu için yapıların yönlenişi güneş ışınlarından maksimum fayda sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Sıcak iklim bölgelerinde ise soğutma yükleri daha fazla olacağından dolayı güneş ışınlarına karşı korunma sistemlerine ihtiyaç duyulacaktır. Yapılar gün ışığını şeffaf yüzeyler aracılığı ile iç mekânlara alır böylece doğal aydınlatma sağlanmış olur. Yapıların gün ışığı alması pencereler ya da çatı ışıklıkları ile sağlanmaktadır. Isıtma veya soğutma da kullanılan enerjiyi azaltmak için yapının bazı cephelerinde pencere büyüklükleri artırılır veya azaltılabilir. Pencere büyüklüklerinde, güneş ışınlarından elde edilecek enerji ve doğal aydınlatma faktörleri için uygun oranlar belirlenmelidir. Bina kullanıcıları için iç mekân konfor koşullarından bir tanesi iç mekân hava kalitesidir. İç mekân hava kalitesinin sağlanması için yapılara ait hacimlere taze hava alınması ve içeride ki atık havanın bina dışına çıkarılması gerekmektedir. Binalarda doğal hava dolaşımı basınç veya sıcaklık farkından oluşur. Rüzgâr basıncından yararlanarak, bina içi mekânların doğal yollarla havalandırılması veya soğutulması amacı ile aynı düzlemde farklı yüzeylerdeki açıklıklarla çapraz havalandırma yapılabilir.

B. MİMARİDE AKTİF SİSTEMLER

Aktif sistemler, yenilenebilir veya yenilenemeyen enerji kaynaklarından çeşitli donanımlar aracılığıyla ısıtma, soğutma, aydınlatma gibi yapı için ihtiyaç duyulacak enerjinin üretilmesidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanan aktif sistemler; fotovoltaik paneller (güneş pilleri), güneş toplayıcıları (güneş kolektörleri), ısı pompaları, rüzgâr türbinleridir.

III. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada Yapı Bilgi Modelleme (YBM) aracılığıyla mevcut bir yapının ısıtma enerjisi analiz edilmiştir. YBM için Autodesk Revit programından ve Insight 360 yazılımından yararlanılmıştır. Yapının genel özellikleri, dış çevre özellikleri, bina kabuğunun termo-fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Mevcut yapının 3 boyutlu modeli yapılmış daha sonra web tabanlı yazılımlar aracılığı ile ısıtma enerjisi kullanımı analiz edilmiştir. Pasif sistemler olarak yapının; pencerelerinde ve dış duvarlarında farklı U değerine sahip alternatiflerin ısıtma enerjisi üzerine etkisi irdelenmiştir. Aktif sistemler olarak da bina ısıtma sistemi üzerinde değişiklikler yapılmış, PV paneller eklenmiş ve yapılan bu değişikliklerin ayrı ayrı ısıtma enerjisi kullanımına etkisi belirlenmiştir.

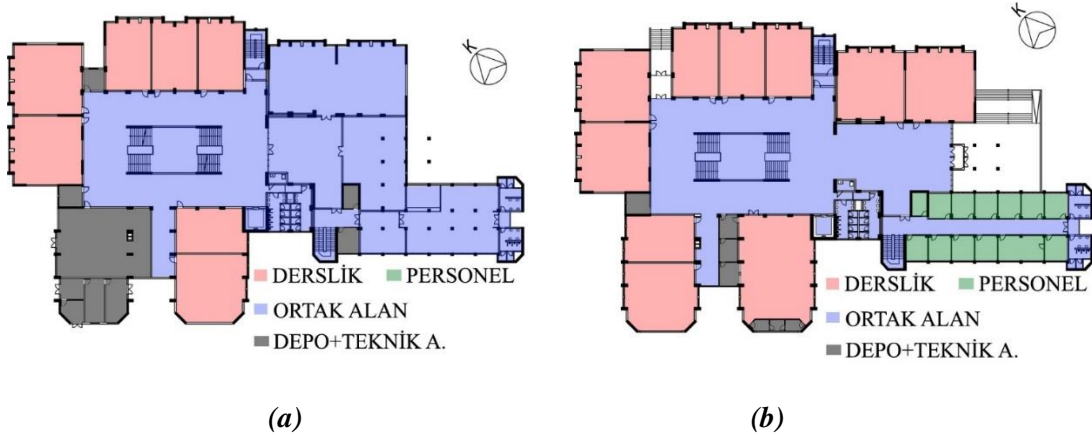
A. İNCELENEN YAPININ TANITIMI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Isıtma enerjisi analizlerinin yapılması için eğitim yapısı olan mevcut bir yüksekokul yapısı seçilmiştir. Seçilen eğitim yapısı Samsun Üniversitesi, Kavak Meslek Yüksekokulu eğitim yapısı olup, 2012 yılında yapımı tamamlanmış ve 2 katlıdır. Yapı kullanıcı sayısı; 25 personel, 1 094 öğrenci olmak üzere toplam 1 119'dur. Örnek olarak incelenen yapı, 2. derece gün bölge illerinden olan, ılıman nemli Samsun ikliminde bulunmaktadır. Yakın çevresinde güneş ışınlarının yapıya ulaşmasını engelleyen yapılaşma bulunmamaktadır. Yapı, çevresindeki hâkim rüzgâr etkilerine açık konumdadır (Şekil 1).



Şekil 1. İncelenen yapının yakın çevresi ile görünümü, Google Earth.

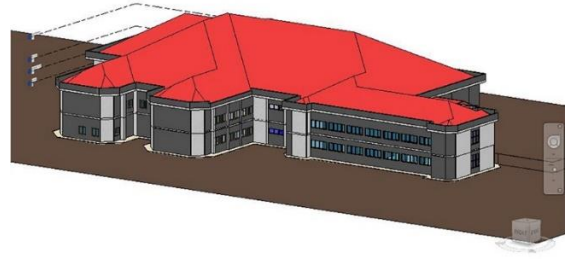
İncelenen yapı serbest planlı forma sahip ve derinliği fazladır. Derslikler, personel odaları ve yemekhane gibi birimler yapının cephelerinde konumlandırılmış gün ışığı alan mekanlar iken, dolaşım alanları ve öğrencilerin sosyalleşebileceği ara mekânlar yapının merkezinde gün ışığı alamayan mekanlardır (Şekil 2). Yapının 3 boyutlu modeli Şekil 3.b.'de, incelenen yapının kuzey yönü öğrenci girişi fotoğrafı şekil 3.a.'da verilmiştir.



Şekil 2. (a) Bodrum kat planı şematik gösterim, (b) Zemin kat planı şematik gösterim.



(a)

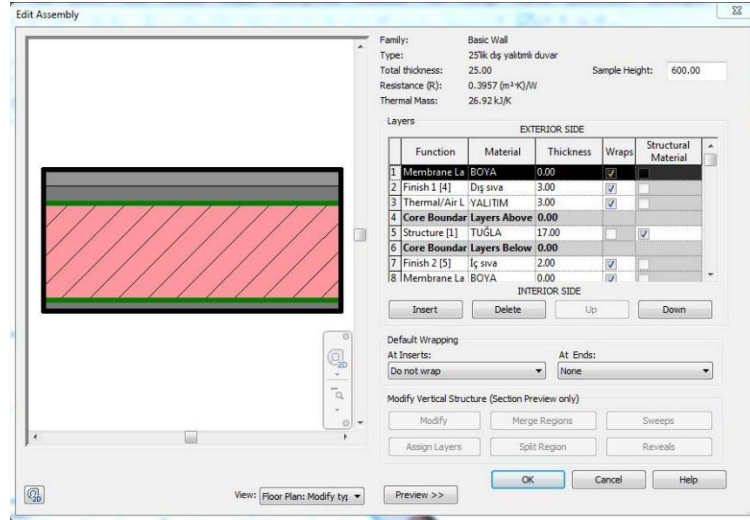


(b)

Şekil 3. (a) İncelenen yapı kuzey yönü öğrenci girişi ve (b) İncelenen yapının 3 boyutlu görünümü.

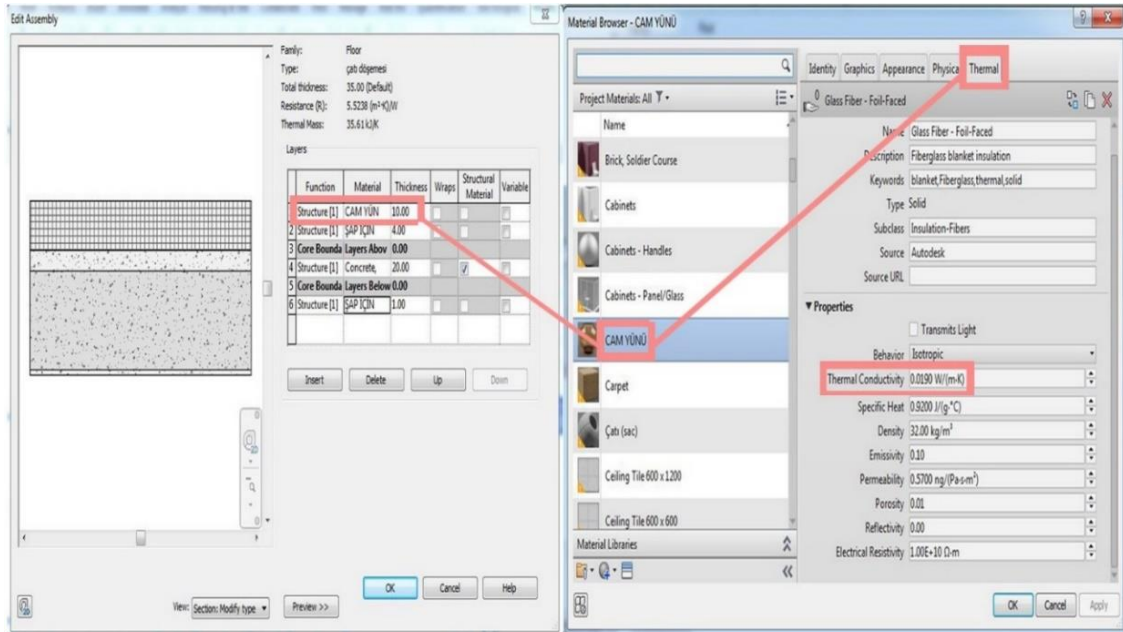
B. YAPI BİLGİ MODELİ (YBM) OLUŞTURMA ve ENERJİ ANALİZİ AYARLARI

Yapı henüz tasarım aşamasında iken veya yenileme çalışmaları sırasında yapının, YBM programlarından yararlanılarak dijital ortamda modellenmesi ile yapıya ait birçok veriye küçük hata payları ile ulaşmak mümkündür. Yapıların enerji tüketimi, yapı tasarım ya da yenileme çalışmalarının erken aşamalarında YBM programları aracılığı hesaplanabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada mevcut bir eğitim yapısının ısıtma enerjisi tüketiminin belirlenmesi için YBM programlarından olan Autodesk Revit programı ve Insight 360 yazılımı kullanılmıştır. İncelenen yapının ilk olarak Autodesk Revit programında modelleme süreci gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte yapıya ait malzeme özellikleri akıllı nesnelere aracılığıyla ayrıntılı ve eksiksiz olarak programa işlenmiştir (Şekil 4). Bunun amacı enerji analizinde doğru veriye ulaşmaktır.



Şekil 4. Yapı dış duvar katmanları detaylı modelleme penceresi.

Her bir yapı bileşenine ait U değeri, yapı dijital ortamda inşa edilirken detaylı olarak modele işlenmelidir. Şekil 5'te görüldüğü gibi her yapı katmanının programda tanımlı U değeri mevcuttur.



Şekil 5. Revit'te yapının detaylı modelinin oluşturulması, yapı elemanı katmanları ve termal özelliklerin gösterimi.

Model oluşturulduktan sonra yapıya ait enerji tanımlamaları yapılmıştır. Revit'te Analyze sekmesi altında enerji ayarları bulunmaktadır. Bunlar;

- Yapının konumu,
- Yapı tipi, plan düzlemi,
- Yapının günlük kullanım aralığı,
- HVAC işletim sistemi,
- Enerji analizinde mekanların hacim ya da alan olarak tanımlanması,
- Modelde kullanılan yapı malzemelerin detaylandırılması,
- Yapı modeli oluştururken malzeme özelliklerinin enerji modeline aktarılıp aktarılmayacağı gibi enerji ayarları mevcuttur.

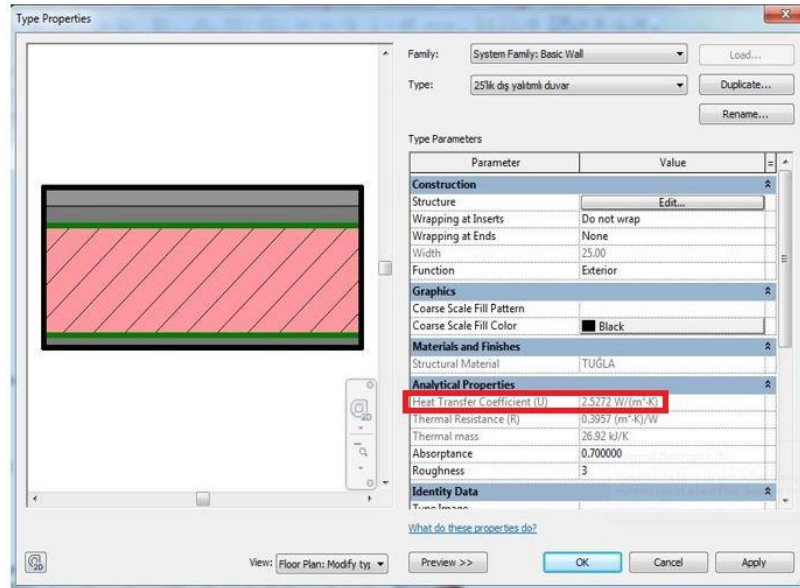
Autodesk Insight 360, web tabanlı yazılım olup Revit ile bütünleşmiş bir şekilde çalışmaktadır. Bir yapının Insight 360 yazılımı ile enerji simülasyonunun yapılabilmesi için Revit programında modelinin yapılmış olması ve enerji ayarlarının tanımlanması gerekmektedir.

Yapı modeli üzerinde tanımlanan değerler Autodesk Revit üzerinden çevrimiçi olarak Autodesk Insight'a yönlendirilir ve web sitesi üzerinden değerler elde edilir. Insight programında çeşitli ayarlamalar yapılarak alternatif enerji kullanım senaryoları oluşturulabilmektedir. Insight da duvar, pencere, çatı, HVAC işletim sistemi, yapı yönü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Herhangi bir veya birden çok parametrede yapılan değişikliğin enerji kullanım miktarına etkisi anlık olarak görülmektedir.

C. YAPI KABUĞUNUN OPTİK VE TERMO-FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

TS 825'te yapılarda uygun yalıtımı sağlamak amacıyla, binanın bulunduğu derece gün bölgesine göre ana bina kabuğu elemanları için bir ısı geçirme katsayısı oluşturulmuştur. Isı geçirme katsayıları belirlenirken Türkiye dört bölgeye ayrılmış ve duvar, taban, tavan, pencere yapı elemanlarına ait ısı geçirgenlik katsayıları (U) her bölge için ayrı ayrı belirtilmiştir [28].

İncelenen yapı bileşenlerine ait ısı geçirgenlik katsayıları, Autodesk Revit programında yapı elemanlarına ait malzeme özelliklerinin tanımlanması ile elde edilmiştir (Şekil 6, Tablo 1).



Şekil 6. Revit programında düzenlenen dış duvar planı ve U değeri.

Tablo 1. İncelenen yapının opak ve saydam bileşenlerine ait termo-fiziksel özellikleri.

| Yapı bileşenleri | Malzeme | Kalınlık | Isı Geçirme Katsayısı, U (W/m ² K) | TS 825'de maksimum U değeri (W/m ² K) [28] |
|------------------|-----------------------|----------|---|---|
| Dış Duvar | Dış Cephe Boyası | | 2,52 | 0,60 |
| | Dış Sıva | 3 cm | | |
| | XPS Yalıtım | 3 cm | | |
| | Tuğla Duvar | 17 cm | | |
| | İç Sıva | 2 cm | | |
| | İç Cephe Boyası | | | |
| Çatı Döşemesi | Cam Yünü | 10 cm | 0,18 | 0,40 |
| | Şap | 4 cm | | |
| | Betonarme Döşeme | 20 cm | | |
| | Sıva | 2 cm | | |
| | Boya | | | |
| Taban | Seramik | 1 cm | 0,72 | 0,60 |
| | Harç | | | |
| | Şap | 3 cm | | |
| | Betonarme Radye Temel | 75 cm | | |
| | Koruma Şapı | 5 cm | | |
| | Çift Kat Membran | | | |
| | Grobeton | 10 cm | | |
| | Blokaj | 8 cm | | |
| | Toprak Zemin | | | |
| | PVC Doğrama | | | |
| Pencere | Cam | 6 mm | 2,74 | 2,40 |
| | Hava Boşluğu | 13 mm | | |
| | Cam | 6 mm | | |

IV. BULGULAR

İncelenen yapının ısıtılması için 2019 yılında yaklaşık 30 ton fuel-oil kullanılmıştır. Yıllık ısıtma süresi olarak 7 aylık süre (kasım, aralık, ocak, şubat, mart, nisan, mayıs) temel alınmıştır.

$$Q = B * Hu * \eta$$

Q = Toplam yük (Yıllık Toplam Enerji, kWh)

B = Yakıt miktarı (kg)

Hu = Yakıtın alt ısıl değeri (kWh/kg)

η = Verim (%)

Fuel oil yakıtının alt ısıl değeri 10,69 kWh/kg, yanma verimliliği %80'dir [29]. Değerler formülde yerine konulduğunda bir yılda tüketilen toplam ısıtma enerjisi 256 560 kWh'dir. Bulunan değer, yapının yıllık ısıtılma süresi olan yaklaşık 150 gün * 12 saat ve ısıtılan toplam alan olan 4 589 m²'ye oranlanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda mevcut yapının 2019 yılı için ısıtma enerjisi kullanımı 268 kWh/m²/y'dir. Yapının, Autodesk Revit programında YBM oluşturulduktan sonra Revit programının web tabanlı eklentilerinden olan Insight 360 yazılımında ısıtma enerjisi kullanımı incelenmiştir. İlk olarak yapıya ait veriler programa girilmiştir. Program verileri sonucunda yapının yıllık ısıtma enerjisi kullanımı 272 kWh/m²/y olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar yapılırken priz ve aydınlatma yükleri hesaplamalara dâhil edilmemiştir. 2019 yılı ısıtma enerjisi kullanımı ve YBM ile oluşturulan modelin

yıllık ısıtma enerji kullanımını kıyaslandığında %1,49'luk yanılma payı ile ASHRAE yönetmelik 14 [30]'te tavsiye edilen %5 üst sınır değerlerin altında olduğu tespit edilmiştir.

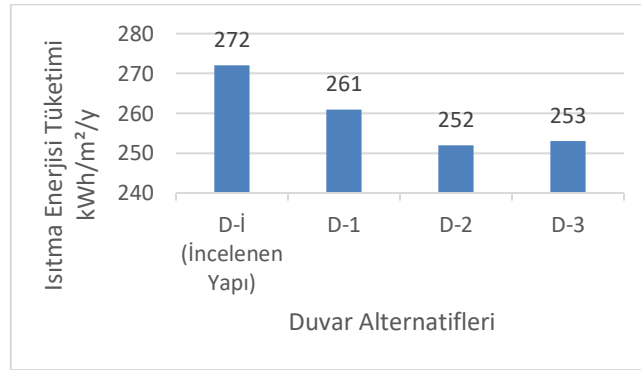
A. YAPI DIŞ DUVARLARI İÇİN FARKLI U DEĞER ALTERNATİFLERİN ISITMA ENERJİSİ KULLANIMINA ETKİSİ

Duvarlar, bir yapıda yüzey alanı en çok olan ve dış iklim koşullarına açık yapı elemanlarıdır. Bu sebeple duvarların ısı iletim katsayısı(U), ısı kaybı veya kazancı açısından önem kazanmaktadır. Dış duvarların ısı iletim katsayısını düşürmenin en etkili yolu, yapıyı dıştan, kalın ısı yalıtım malzemesi ile kaplamaktır. Dıştan yapılan yalıtım ile binada oluşacak ısı köprüleri engellenmiş olur [31]. İncelenen yapı dış duvarlarının ısıtma enerjisi üzerine etkisini araştırmak için dış duvarlar hariç diğer bütün bileşenler sabit tutulmuştur. Web tabanlı Insight 360 yazılımında mevcut duvar seçeneklerinin U değerleri ölçüt alınarak enerji kullanım miktarları karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada duvar seçeneklerinin malzeme bileşenleri dikkate alınmamıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Dış duvar için farklı U değerine sahip alternatifler

| Alternatif İsimlendirme | Insight 360 İsimleri | Isı Geçirme Katsayısı, U değeri (W/m^2K) |
|-------------------------|----------------------|--|
| D-İ (İncelenen yapı) | BIM (YBM) | 2,5272 |
| D-1 | R 13 Wood | 0,5056 |
| D-2 | R 38 Wood | 0,1544 |
| D-3 | 14-inch ICF | 0,1968 |

Benzetim çalışmaları sonucunda; U değeri 2,5272 W/m^2K olan mevcut yapının ısıtma enerjisi kullanımı 272 $kWh/m^2/y$, U değeri 0,5056 W/m^2K olan D-1 alternatifin ısıtma enerjisi kullanımı 261 $kWh/m^2/y$, U değeri 0,1544 W/m^2K olan D-2 alternatifin ısıtma enerjisi kullanımı 252 $kWh/m^2/y$, U değeri 0,1968 W/m^2K olan D-3 alternatifin ısıtma enerjisi kullanımı 253 $kWh/m^2/y$ değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. Dış duvar için farklı U değerine sahip alternatifler ve ısıtma enerji tüketimine etkisi.

İncelenen yapı için farklı U değerine sahip alternatifler değerlendirildiğinde, U değeri arttıkça yapının ısı transferi arttığı için ısıtma enerjisi kullanım miktarının da arttığı görülmüştür.

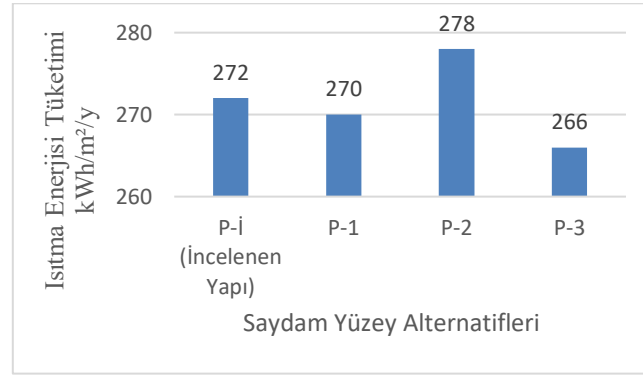
B. SAYDAM YÜZEY ELEMANLARI İÇİN FARKLI U DEĞERE SAHİP ALTERNATİFLERİN ISITMA ENERJİSİ KULLANIMINA ETKİSİ

İncelenen yapıda, 6mm çift cam arası 13 mm hava boşluklu çift cam kullanılmıştır. Mevcut camın ısı geçirme katsayısı (U) 2,74 W/m^2K 'dır. Yapı bileşenlerine ait U değeri ile ısıtma enerjisi kullanımı arasında bağlantı olduğu bilinmektedir (Tablo 3).

Tablo 3. Saydam yüzey elemanları için alternatifler ve U değerleri.

| Alternatif İsimlendirme | Insight 360 İsimleri | Malzeme Bileşenleri | Isı Geçirme Katsayısı, U (W/m^2K) |
|-------------------------|----------------------|---|---------------------------------------|
| P-İ (İncelenen yapı) | Double Clear | 6 mm cam+ 13mm hava boşluğu (h. b.) +6mm cam | 2,74 |
| P-1 | Double Low E | 3mm cam+13mm hava boşluğu+3mm cam | 1,99 |
| P-2 | Single Clear | 6mm cam | 6,17 |
| P-3 | Triple Low E | 3 mm cam + 6 mm h.b. + 3mm cam+ 6mm h. b + 3 mm cam | 1,55 |

Benzetim çalışmaları sonucunda; U değeri 2,74 W/m^2K olan mevcut yapının ısıtma enerjisi kullanımı 272 $kWh/m^2/y$, U değeri 1,99 W/m^2K olan P-1 alternatifin ısıtma enerjisi kullanımı 270 $kWh/m^2/y$, U değeri 6,17 W/m^2K olan P-2 alternatifin ısıtma enerjisi kullanımı 278 $kWh/m^2/y$, U değeri 1,55 W/m^2K olan P-3 alternatifin ısıtma enerjisi kullanımı 266 $kWh/m^2/y$ değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. İncelenen yapının saydam yüzeyleri için farklı U değerli alternatifler ve enerji tüketimine etkisi.

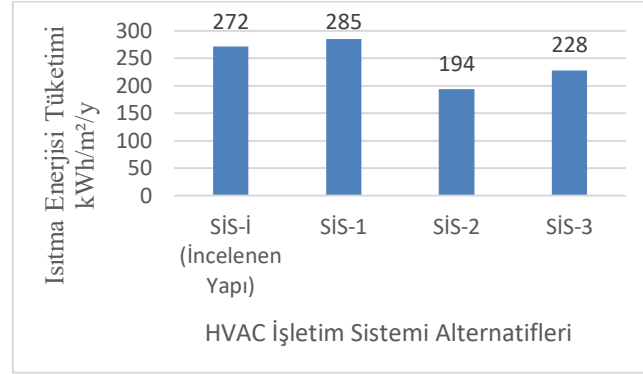
C. YAPI ISITMA SİSTEM ALTERNATİFLERİ VE ENERJİ KULLANIMINA ETKİSİ

Enerji kullanım değeri belirlenen yapıda aktif sistemler üzerinde değişiklikler yapılarak enerji kullanım miktarını azaltmak hedeflenmiştir. HVAC işletim sistemi alternatifleri denenmiş, PV paneller eklenmiştir. İncelenen yapıya uygun HVAC sistemi olarak, %84,4 verimli kazan ısıtma sistemi kabul edilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. İncelenen yapıda HVAC işletim sistemi alternatifleri.

| Alternatif İsimlendirme | Insight 360 İsimleri | Özellikleri |
|-------------------------|--------------------------|---|
| SİS-İ (İncelenen Yapı) | BIM | 11.3 EER Packaged VAV, 84,4 Boiler Heating |
| SİS-1 | ASHRAE VAV | VAV, ASHRAE 90,1-2010, COP 6.10 Chiller, Gas Boiler, 75F economizer |
| SİS-2 | High Eff. Heat Pump | HP, 17,4 SEER, 9,6 HSPF, Electric Heat |
| SİS-3 | High Eff. Package System | PTAC 12,7 EER, 90,4 % Gas Boiler |

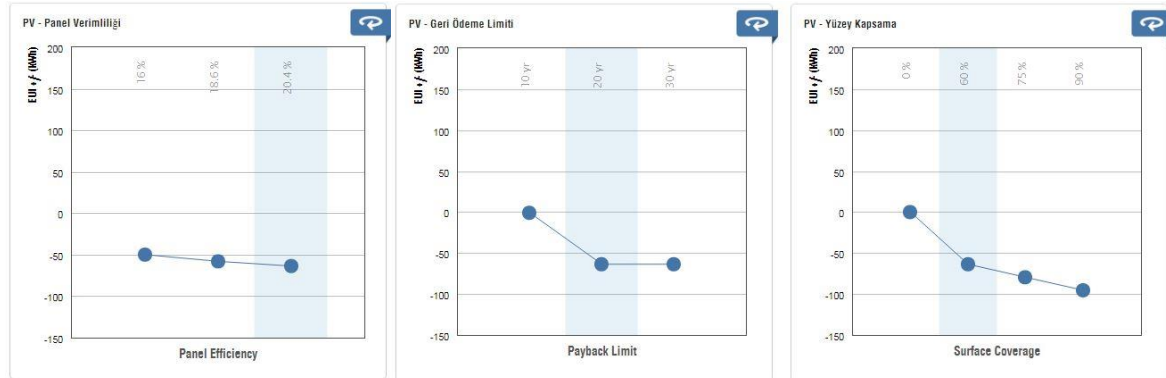
İncelenen yapının HVAC sistemi %84,4 verimli kazan ısıtma (SİS-İ) iken kullanılan yıllık ısıtma enerjisi miktarı 272 kWh/m²/y, ASHRAE 90,1 VAV (SİS-1) tipi işletim sistemi kullanıldığı zaman 285 kWh/m²/y, yüksek verimli ısı pompası (SİS-2) kullanıldığında 194 kWh/m²/y, %90,4 verimli gaz kazanlı sistem (SİS-3) kullanıldığında ise 228 kWh/m²/y olmaktadır (Şekil 9).



Şekil 9. İncelenen yapıda kullanılan HVAC işletim sistemi alternatifleri ve yıllık ısıtma enerji kullanım miktarına etkisi.

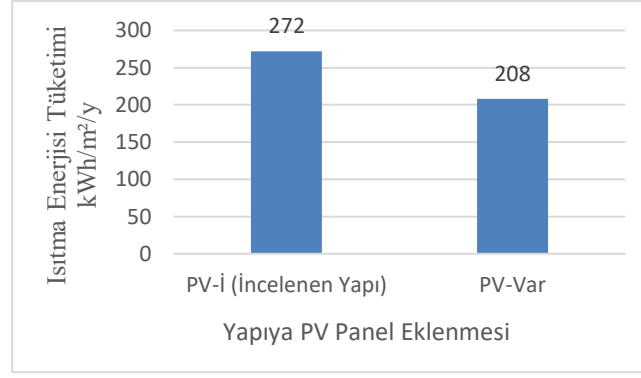
D. YAPIYA PV (FOTOVOLTAİK) PANEL EKLENMESİ VE ISITMA ENERJİSİ KULLANIMINA ETKİSİ

Fotovoltaik sistemler güneşten gelen ışınları alıp kendi hücrelerinde elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Fotovoltaik paneller; güneş enerjisini kullanıp elektrik enerjisi üretmesi, çevresel kirliliğe yol açmaması, gürültüsüz olması, uzun ömürlü olması, bakım giderlerinin az olması, gereksinim duyulan miktarda güç üretip uygulanabilir olması gibi avantajlara sahip sistemlerdir [32]. Insight 360 yazılımında PV panel simülasyonu ile ilgili üç farklı değişken vardır. Bunlar; panel verimliliği, geri ödeme süresi ve yüzey kaplama alanıdır (Şekil 10).



Şekil 10. Insight 360 PV panel simülasyonu değişkenleri.

Simülasyon sonuçlarına göre yapılara eklenen PV panellerde, panel verimliliği, yüzey kaplama alanı ve geri ödeme süresi arttıkça PV panellerden gelen enerji artmaktadır. İncelenen yapıya, panel verimliliği %20,4, yüzey kaplama alanı %60 ve geri ödeme süresi 20 yıl olarak tercih edilen PV panellerin eklendiği kabul edilmiştir. Yapıya PV panel eklendikten sonra ısıtma enerjisi kullanımını 272 kWh/m²/y'dan 208 kWh/m²/y'a düşmüştür (Şekil 11).



Şekil 11. İncelenen yapıya PV panel eklenmesi ve ısıtma enerjisi kullanımına etkisi.

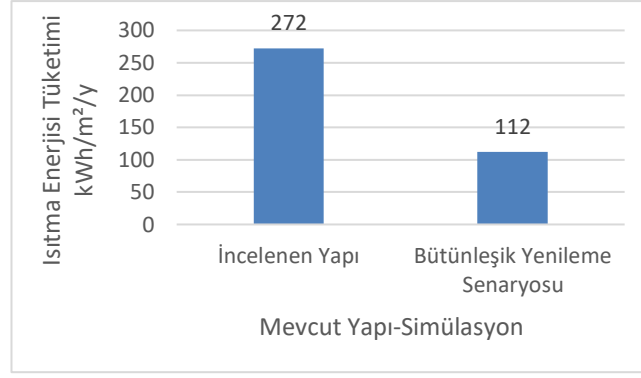
E. İNCELENEN YAPI İÇİN BÜTÜNLEŞİK BİR YENİLEME SENARYOSU

Mevcut yapı ve alternatif benzetimlerin enerji kullanım miktarları göz önünde bulundurularak bütüncül bir benzetim hazırlanmıştır. İncelenen yapının mevcut pencere-duvar oranları korunmuştur. Yapının tüm pencerelerinde üçlü ısı camlı pencere olan P-3 seçeneği kullanılmıştır. Taban ve tavan bileşenleri sabit tutulmuş, duvarlar için ise farklı U değerli alternatiflerden U değeri 0,1544 W/m²K olan D-2 seçeneği tercih edilmiştir. HVAC sistemi, yüksek etkili ısı pompası (High Eff. Heat Pump) olan SİS-2 seçeneği kabul edilmiş ve yapıya PV panel eklenmiştir. Eklenen PV panelin verimliliği %20,4, sistem geri ödeme süresi 20 yıl ve panellerin yüzey alanı %60 olarak kabul edilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. İncelenen yapının; duvar, pencere, HVAC sistem alternatifleri ve yapıya PV panel eklenmesinin ısıtma enerjisi tüketimine etkisi.

| Yapı Bileşenleri | Alternatif İsimlendirme | Isı Geçirme Katsayısı (U) (W/m ² K) | Isıtma Enerjisi Tüketimine Etkisi (kWh/m ² /y) |
|------------------|-------------------------|--|---|
| Duvar | D-İ (İncelenen yapı) | 2,52 | 272 |
| | D-1 | 0,50 | 261 |
| | D-2 | 0,15 | 252 |
| | D-3 | 0,19 | 253 |
| Pencere | P-İ (İncelenen yapı) | 2,74 | 272 |
| | P-1 | 1,99 | 270 |
| | P-2 | 6,17 | 278 |
| | P-3 | 1,55 | 266 |
| HVAC | SİS-İ (İncelenen yapı) | - | 272 |
| | SİS-1 | - | 285 |
| | SİS-2 | - | 194 |
| | SİS-3 | - | 228 |
| PV panel | PV-İ (İncelenen yapı) | - | 272 |
| | PV-Var | - | 208 |

Insight 360 yazılımı aracılığı ile yapılan hesaplamalar sonucunda yapının ısıtma enerjisi kullanımı 112 kWh/m²/y olarak bulunmuştur. Böylece yapı ısıtma enerjisi kullanımı %58 oranında azalmıştır (Şekil 12).



Şekil 12. İncelenen yapı ve bütünleşik yenileme senaryosu sonucu yapı ısıtma enerjisi kullanımı.

V. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bir yapının hem iç mekân konforundan ödün vermeden hem de çevreye vereceği zararı minimuma indirerek planlanması, yerel kaynakları dikkate alarak ve gerekli teknolojik gelişmelerden yararlanarak bütüncül bir tasarım anlayışı ile mümkün olabilmektedir. Yapının; konumu, yeri, yönü, kullanılan malzemelerin optik ve termo-fiziksel özellikleri, pasif ısıtma sistemleri, pasif soğutma sistemleri, pasif aydınlatma sistemleri, doğal havalandırma, doğal aydınlatma, güneş kontrol elemanları gibi değişkenlerin her birinin tek tek ve bütüncül olarak enerji tüketiminde etkili olduğu gözlenmiştir. Bütün değişkenlerin yapıya ait erken tasarım aşamasında sinerjik tasarım anlayışı ile yapıya dâhil edilmesi gerektiği ve böylece yapının kullanacağı enerjinin de minimuma ineceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada mevcut bir yüksekokul yapısı üzerinde, YBM programları yardımıyla ısıtma enerjisi kullanımına yönelik iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Bina için Yapı Bilgi Modeli oluşturulurken, YBM programları ile bağlantılı web uzantılı enerji benzetim yazılımları kullanılmıştır. Simülasyonlarda, dış duvar U değeri, pencere U değeri ve HVAC sistemleri gibi değişkenler üzerinde iyileştirmeler yapılmış ve yapıya PV panel eklenmiştir. Analiz tamamlandığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Dış duvarlar ve pencereler için benzetim sonuçları değerlendirildiğinde; yapı elemanlarına ait ısı geçirme katsayıları (U) düştüğünde yapının dış iklim koşullarına bağıllığı azalmaktadır.
- Yüksekokul yapısının bulunduğu 2. derece gün bölgesinde bulunan ılıman nemli Samsun iklimi için U değeri düşük yapı elemanlarının kullanılması, yapının ihtiyaç duyacağı ısıtma enerjisi miktarını azaltmaktadır.
- Yapı cephesi saydamlık oranlarına bakıldığında; saydamlık oranı arttıkça ısıtma enerjisi kullanımının arttığı görülmüştür.
- HVAC sistemleri benzetiminde ise yüksek verimli ısıtma sistemlerinin diğer sistemlere göre daha avantajlı olduğu ve ısıtma enerjisi kullanımını azalttığı görülmüştür.
- Yapının dışarıdan talep ettiği enerji miktarını azaltmak için yapının çatısına PV panel eklenmiştir. PV panel benzetiminde; panel verimliliği ve panellerin yüzey kaplama alanları arttıkça yapının dışarıdan talep ettiği ısıtma enerjisi miktarı azalmıştır. PV panellerin kullanım ömrü uzadıkça yapıya sağlayacakları enerjiden dolayı yapının dışarıdan talep edeceği enerji miktarı azalmaktadır.

Yapılan benzetim çalışmaları sonucunda, tasarım aşamasındaki bir yapının ya da iyileştirme çalışması yapılmak istenen mevcut bir yapının, YBM kullanılarak enerji modelleri oluşturulabilmekte, yapılara aktif ve pasif tasarımlar entegre edilerek, yapılar başarılı bir şekilde enerji etkin hale gelebilmektedir. Yapılarda iç mekân konforunu sağlamada, termal kontrol, pasif güneş enerjisiyle ısıtma gibi pasif

tasarım ilkelerinin kullanılmasıyla mekanik çözümlere olan ihtiyacın en aza indirilebileceği görülmüştür.

Çalışma bulgularına göre aşağıdaki öneriler geliştirilmiştir;

- Yapıların bütüncül olarak tasarlanması, formu, yeri, yönlmesi gibi değişkenler dikkate alınarak erken tasarım aşamasında iken enerji etkin hale getirilmesi gerekmektedir.
- Yapılarda iç mekân termal konforu sağlanırken yapıya ait karbon ayak izini azaltmak için mevcut yerel malzemelerin araştırılması ve uygun olan malzemelerin kullanılması önemlidir.
- Yapı çevresine ait peyzaj düzenlemesi yapıdan bağımsız düşünölemeyeceği ve yapıya olan etkileri göz önüne alarak tasarlanmalıdır.
- Samsun ikliminde termal kontrol, pasif güneş enerjisi kullanımı, güneş kontrolü ve pasif soğutma gibi tasarım parametreleri önemlidir. İç mekân konforunu artırmak ve mekanik çözümlere duyulan ihtiyacı azaltmak için duvarların, tavanın ve zeminin çok iyi yalıtılması gerekmektedir. Yapıların inşasında yüksek termal kütle, pasif güneş enerjisiyle ısıtma, doğal havalandırma ve düşük karbon salımlı çift cam ya da üçlü cam kullanılması önerilmektedir.
- Ülkemizde; enerji verimliliği, pasif tasarım çözümleri ve yapıım teknikleri hakkında eğitime ve farkındalığa ihtiyaç vardır. Yerel yönetimlerin enerji etkin tasarımları özendirilmesi gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı her yapı ölçeğinde özendirilmelidir. Uluslararası kurum ve kuruluşların bu alandaki güncel çalışmaları yakından takip edilmeli ve ülkemize uyarlanmalıdır.
- Ülkemizde inşa edilecek her yapının enerji etkin tasarım kıstaslarına göre tasarlanması, uygulanması ve kullanılması zorunlu hale getirilmelidir. Yürürlükte olan yasa ve yönetmelikler denetlenmeli ve belirli standartlar oluşturulmalıdır. Böylece enerji konusunda dışa bağımlı olan ülke ekonomisine büyük katkılar sağlanabilecektir.

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen verilere dayanarak; yapılarda enerji tasarrufunun hem çevrenin korunmasına katkıda bulunacağı hem de ülkemizin enerji konusunda dışa bağımlılığının azalmasına katkı yapacağı söylenebilir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma 'Mevcut Bir Eğitim Yapısında Enerji Etkin Bir İyileştirme Yaklaşımı' isimli yüksek lisans tezinden türetilmiştir. 5. Uluslararası Mimarlık ve Tasarım Kongresi'nde sunulmuş olup, özet metin olarak basılmıştır.

VI. KAYNAKLAR

- [1] Ş. Balku ve F. Koçyiğit, "Low Carbon Architectural Design", *Gazi University Journal of Science*, vol. 31, no. 1, pp. 13-23, 2018.
- [2] G. Cillari, F. Fantozzi, ve A. Franco, "Passive solar solutions for buildings: Criteria and guidelines for a synergistic design", *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–19, 2021.
- [3] D. Elbi, "Yapı bilgi modelleme aracılığı ile enerji etkin yapı tasarımı ve geliştirilmesi: bir konut projesi örneği," Yüksek lisans tezi, Mimarlık Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2019.
- [4] O. K. Akande, "Passive design strategies for residential buildings in a hot dry climate in Nigeria," *WIT Transactions on Ecology and the Environment (WIT Trans. Ecol. Environ.)*, vol. 128, pp. 61-71, 2010.

- [5] M. Mokrzecka, "Influence of building shape and orientation on heating demand: simulations for student dormitories in temperate climate conditions," *E3S Web Conf.*, vol. 44, no. 00117, pp. 1-8, 2018.
- [6] Y. Bichiou ve M. Krarti, "Optimization of envelope and HVAC systems selection for residential buildings," *Energy Build*, vol. 43, no. 12, pp. 3373-3382, 2011.
- [7] S. Mirrahimi, M. F. Mohamed, L. C. Haw, N. L. N. Ibrahim, W. F. M. Yusoff ve A. Aflaki, "The effect of building envelope on the thermal comfort and energy saving for high-rise buildings in hot-humid climate, Renew," *Sustain. Energy Rev.* vol. 53, pp. 1508–1519, 2016.
- [8] C. R. Yu, H. S. Guo, Q. C. Wang, ve R. D. Chang, "Revealing the impacts of passive cooling techniques on building energy performance: a residential case in Hong Kong," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 12, pp. 4188, 2020.
- [9] Y. Yılmaz ve G. Koçlar Oral, "An approach for cost and energy efficient retrofitting of a lower secondary school," *Building, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, vol. 34, no. 1, pp. 393-408, 2019.
- [10] C. Heracleous ve A. Michael, "Assessment of overheating risk and the impact of natural ventilation in educational buildings of Southern Europe under current and future climatic conditions," *Energy*, vol. 165, pp. 1228-1239, 2018.
- [11] J. Han ve X. Yang, "Analysis of passive energy-saving retrofitting of rural residential houses in Southern Anhui Province – A case in Hongcun," *Energy Procedia* vol. 152, pp. 470–474, 2018.
- [12] S. Kim, P. A. Zadeh, S. Staub-French, T. Froese ve B. Terim Cavka, "Assessment of the impact of window size, position and orientation on building energy load using BIM," *Procedia Engineering*, vol. 145, pp. 1424–1431, 2016.
- [13] M. J. Sorgato, A. P. Melo ve R. Lamberts, "The effect of window opening ventilation control on residential building energy consumption," *Energy and Buildings*, vol. 133, pp. 1–13, 2016.
- [14] A. S. Shivsharan, D. R. Vaidya ve R. D. Shinde, "3D Modeling and energy analysis of a residential building using BIM tools," *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, vol. 4, no. 7, pp. 629-636, 2017.
- [15] G. Tsalikis ve G. Martinopoulos, "Solar energy systems potential for nearly net zero energy residential buildings," *Sol. Energy*, vol. 115, pp. 743–756, 2015.
- [16] Y. Huang, J. Niu ve T. Chung, "Comprehensive analysis on thermal and daylighting performance of glazing and shading designs on office building envelope in cooling-dominant climates," *Appl. Energy*, vol. 134, pp. 215–228, 2014.
- [17] W. K. Alhuwayil, M. Abdul Mujeebu ve A. M. M. Algarny, "Impact of external shading strategy on energy performance of multi-story hotel building in hot-humid climate," *Energy*, vol. 169, pp. 1166–1174, 2019.
- [18] K. Imessad, N.A. Messaoudene ve M. Belhamel, "Performances of the Barra–Costantini passive heating system under Algerian climate conditions," *Renew. Energy*, vol. 29, pp. 357–367, 2004.
- [19] Y. Yıldız ve Z. D. Arsan, "Identification of the building parameters that influence heating and cooling energy loads for apartment buildings in hot-humid climates," *Energy*, vol. 36, no. 7, pp. 4287–4296, 2011.

- [20] Z. Liu, D. Wu, B.-J. He, Q. Wang, H. Yu ve W. Ma, G. Jin, "Evaluating potentials of passive solar heating renovation for the energy poverty alleviation of plateau areas in developing countries: A case study in rural Qinghai-Tibet Plateau, China," *Sol. Energy*, vol. 187, pp. 95–107, 2019.
- [21] F. Bal Koçyiğit, "Zero Consumption Monotype Education Buildings," *Gazi University Journal of Science*, c. 31, s. 2, ss. 328-340, 2018.
- [22] Birleşmiş Milletler Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu, *Ortak Geleceğimiz*, Çeviren: B. Çorakçı, 3. baskı, Ankara, Türkiye: Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, 1991, ss. 67-75.
- [23] A. Sev, *Sürdürülebilir Mimarlık*, İstanbul, Türkiye: YEM Yayınevi, 2009, ss. 14-53.
- [24] Ç. Dikmen, "Enerji etkin yapı tasarım ölçütlerinin örneklenmesi," *Politeknik Dergisi*, c. 2, ss. 121-134, 2011.
- [25] G. K. Oral, "Güneş Enerjisi ve Yapı," *Mimarlar Odası Diyarbakır Şube Bülteni*, s. 1, ss. 8-20, 2010.
- [26] A. Gazioğlu, "Enerji etkin bina tasarımında ısıtma enerjisi harcamalarını azaltmaya yönelik bir iyileştirme çalışması," Yüksek lisans tezi, Mimarlık Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2012.
- [27] G. Manioğlu, "Enerji etkin tasarım ve yenileme çalışmalarının örneklerle değerlendirilmesi," *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, c. 126, ss. 35-47, 2011.
- [28] *Binalarda ısı yalıtımı*, Türk Standartlar Enstitüsü TS-825, 1998/2001.
- [29] Yakıtların Isıl Değerleri. (2021, 11 Temmuz). [Online]. Erişim: http://31.com.tr/v2/wp-content/uploads/ars1/yakitlarin_isil_degerleri.pdf
- [30] *Measurement of Energy and Demand Savings*, ASHRAE Guideline 14, 2014.
- [31] F. Şenkal Sezer ve N. Karagöz Yeşilyurt, "Türkiye'deki Çift Duvar Arası Isı Yalıtım Uygulamalarında Isı Köprülerinin Analizi ve Yurtdışı Uygulamaları ile Karşılaştırılması", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, c. 16, s. 1, ss. 1-10, 2011.
- [32] L. Hernández-Callejo, S. Gallardo-Saavedra ve V. Alonso-Gómez, "A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance," *Solar Energy*, vol. 188, pp. 426-440, 2019.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makale

Dikey Bahçelerin Kentsel Biyoçeşitliliğe Etkisi

 Necmettin GÜR^a,  Özgür KAHRAMAN^{b,*}

^a Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, TÜRKİYE

^b Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ozgurkahraman@comu.edu.tr
DOI: 10.29130/dubited.934578

ÖZ

Kırsal alanlarda yaşayan insanlar, hem yaşam kalitesini hem de ekonomik şartlarını daha iyi hale getirmek için yoğun bir şekilde kentsel alanlara göç etmeye başlamışlardır. Kentsel alanlardaki aşırı yapılaşma ile kent dokusundaki açık-yeşil alanlarda büyük oranda azalma meydana gelmiştir. Bu azalma kent ekolojisi ve biyoçeşitliliği üzerine olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Kentsel alanlardaki yeşil alan büyüklüğünü arttırmak için bina çatı ve yüzeylerinde alternatif bitki yetiştirme yöntemleri geliştirilmektedir. Bu alternatif yeşil alan çözümlerinden birisi de dikey bahçe sistemleridir. Dikey bahçe sistemleri kamusal ya da özel alanlarda çeşitli yetiştirme ortamları kullanılarak dikey düzlemde bitki yetiştirme imkânı sağlayabilmektedir. Dikey bahçeler kentsel ısı adalarının etkisini azaltma, ısı ve ses izolasyonu sağlama, havadaki toz ve kirliliği azaltma gibi kentsel ekoloji ve biyoçeşitlilik üzerine olumlu katkıları vardır. Bu çalışma dikey bahçe sistemlerinin kentsel biyoçeşitliliğe katkılarını ortaya koymak için gerçekleştirilmiştir. Kentsel biyoçeşitlilik, açık yeşil alan ve dikey bahçe sistemleri üzerine değerlendirilmiştir. Kentsel yapılaşmanın kentsel yeşil alanları büyük ölçüde azalttığı görülmüştür. Dikey bahçeler kentsel alanlardaki yeşil alanları artırmak için kullanılacak alternatif uygulamalardan birisidir. Bu uygulamalar sayesinde kent biyoçeşitliliği zenginleşebilecek, kent ekolojisi üzerine pozitif katkılar konulabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Dikey bahçe, Kentsel biyoçeşitlilik, Kentsel sürdürülebilirlik, Tematik bahçe, Bitkisel tasarım

Effect of Vertical Gardens on Urban Biodiversity

ABSTRACT

People living who in rural areas have started to migrate intensively to urban areas to improve both their quality of life and economic conditions. With the excessive construction in urban areas, there has been a great decrease in the open-green areas in the urban texture. This decrease has negative effects on urban ecology and biodiversity. In order to increase the size of green areas in urban areas, the methods of alternative growing plants on building roofs and surfaces are being developed. One of these alternative green space solutions is vertical garden systems. Vertical garden systems can provide the opportunity to grow plants vertically by using various growing environments in public or private areas. Vertical gardens have positive contributions to the urban ecology and biodiversity such as reducing the effect of urban heat islands, providing heat and sound insulation, reducing dust and pollution in the air, and creating a living environment for other living things. This study was carried out to reveal the contributions of vertical garden systems to urban biodiversity. The urban biodiversity has been evaluated on open green space and vertical garden systems. It has been observed that urban structuring has greatly reduced urban green spaces. Vertical gardens are one of the alternative applications that can be used to increase the green areas in urban areas. Thanks to these practices, urban biodiversity can be enriched and positive contributions can be made to urban ecology.

Keywords: Vertical Garden, Urban biodiversity, Urban sustainability, Thematic garden, Design plants

I. GİRİŞ

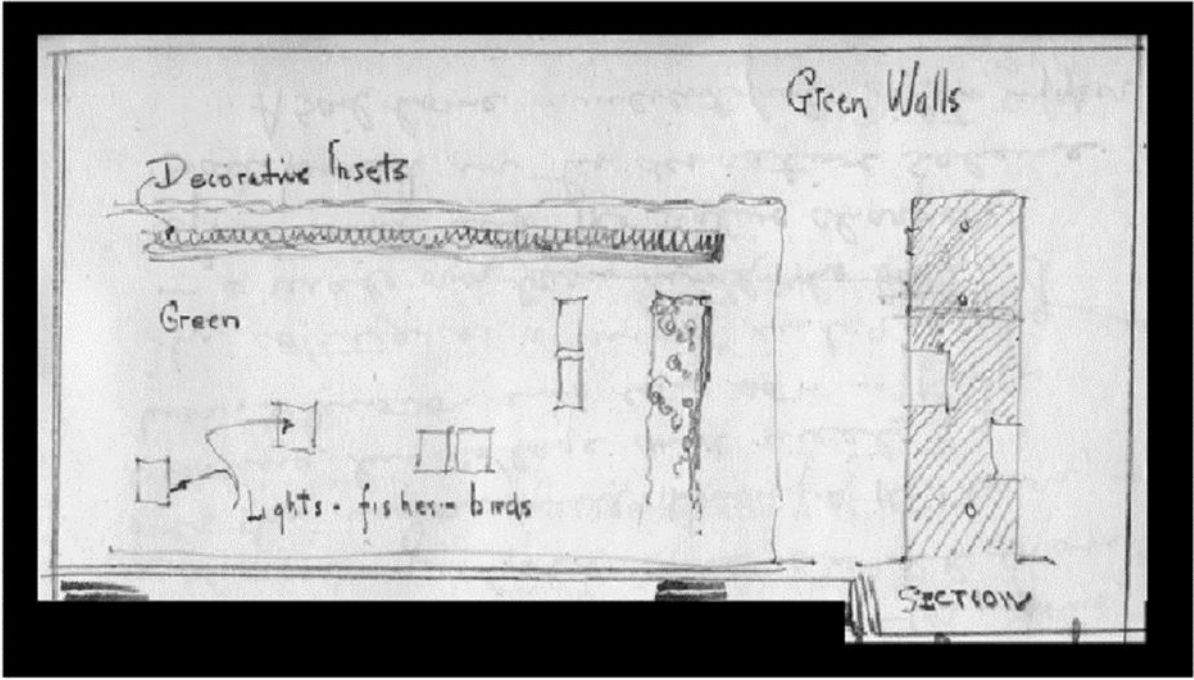
Kırsal alanlardan kentsel alanlara doğru her geçen gün artan bir oranda göç meydana gelmekte, bununla birlikte Dünya üzerindeki kentsel alanlar da genişlemektedir. Dünya çapındaki kentsel alanların genişlemesi açık-yeşil alanların hızla daralmasına sebep olmaktadır [1]. Azalan yeşil alanların hem kent yaşamı hem de kent ekolojisi üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Yeşil alanlar kent içerisindeki toz ve sesi emerek daha temiz konforlu yaşam ortamı sunar. Kent üzerinde oluşan ısı adalarının etkisini düşürmeye yardımcı olur. Küçük mikro klima alanları oluşturur. Bu alanlarda diğer canlılar yaşama şansı bulur, böylelikle kentsel alanlardaki biyoçeşitlilik artar. Kent insanının kısmen de olsa doğa ile buluşma, doğasına dönme noktaları oluşur. Kent insanının stresini azaltır, verimliliğini artırır. Tüm bu olumlu yönlerine karşın yeşil alanlar hızlı betonlaşma ile ya sayı ve büyüklükleri azalmakta ya da yok edilmektedir. Kentsel yeşil alanlarda oluşan bu azalma, alternatif bazı uygulamalarla arttırılmaya çalışılmaktadır [2]. Kent içindeki mevcut yapıları koruyarak, bunların çatı duvar ve yüzeylerinde uygun sistemlerle bitki yetiştirme uygulamaları alternatifler arasındadır. Dikey bahçe sistemleri yapıların dış yüzeyleri ve iç kısımlarında canlı bitkilerle tasarlanan, alternatif yeşil alan uygulamalarından birisidir. Dikey bahçeler gerek işlevsel yapısı, gerekse kentsel ekosisteme katkılarından dolayı yatay düzlemdeki kentsel yeşil alanların bütünleyici elemanlarıdır [3]. Dikey bahçeler iç ve dış mekânlarda kentsel çevreye katkıları kadar insan psikolojisine de katkıları bulunmaktadır [4]. Sera etkisinin azaltılması, ses ve ısı yalıtımı, havadaki toz ve kirliliği önleme, kentsel ısı adası etkisinin azaltılması, görüntü kirliliğini engelleme ve kentsel biyoçeşitliliğe katkı sağlama gibi kent çevresi üzerine olumlu etkileri vardır [5,6].

Bu çalışma dikey bahçe sistemlerinin kentsel biyoçeşitliliğe katkılarını ortaya koymak için gerçekleştirilmiştir. Kentsel biyoçeşitliliğin kent yaşamındaki önemi dikey bahçe sistemleri ve açık yeşil alanlar bazında değerlendirilmeye alınmıştır.

II. DİKEY BAHÇE SİSTEMLERİ

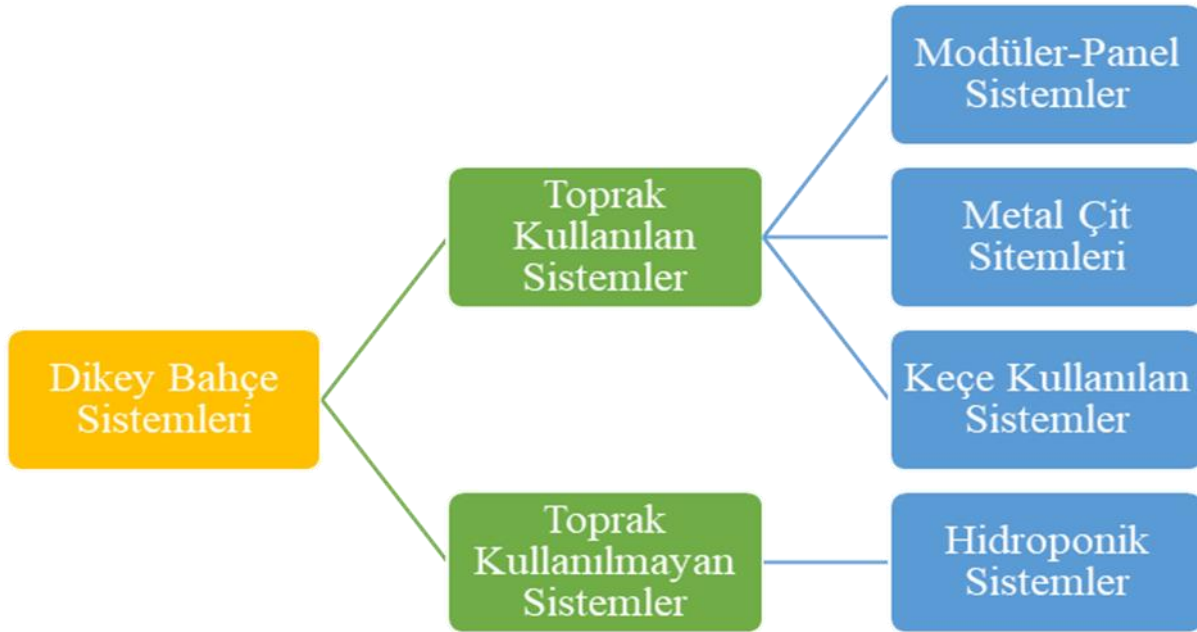
Dikey bahçe sistemleri uzun bir tarihi geçmişe sahip olmasının yanı sıra günümüz modern mimarisinde önemli bir tasarım bütünleyici elemandır [7]. Dikey bahçe ile ilgili ilk yeşil duvar çizimi 1932 yılında Stanley Hart White tarafından yapılmıştır (Şekil 1). Tarihte dikey bahçeler ile ilgili ilk örnekler sarmaşık gibi sarılıcı ve tırmanıcı bitkilerin doğadaki canlı veya cansız materyallere sarılarak dikey yönde büyüme yayılma göstermesiyle oluşmuştur [8]. Kayalara, ağaçlara ve benzeri dikey yüzeylere tutunarak yaşamına devam ettiren bu bitkilerin hayatta kalma davranışlarından esinlenen Fransız botanikçi Patrick Blanck yapısal yüzeylerde dikey bahçe olgusunu kentsel yaşama entegre etmiştir [9].

Dikey bahçe sistemleri, dikey yüzeyler üzerinde canlı bitki materyalinin çeşitli yetiştirme ortamlarında büyütülmesi ya da metal çitler yardımıyla bitkilerin dikey yüzeylere tırmandırılmasıyla oluşturulan sistemlerdir [10]. Bu sistemler yetiştirme ortamlarının yanı sıra yapı ile bütünleşmesinin sağlayacak ek materyaller, sulama sistemleri, drenaj üniteleri ve suyun geri kullanımını sağlayan çeşitli devir daim sistemleri gibi karmaşık yapılardan oluşabilmektedir [11].



Şekil 1. Stanley Hart White'in (1932) 'Yeşil Duvar'ın ilk çizimi [12].

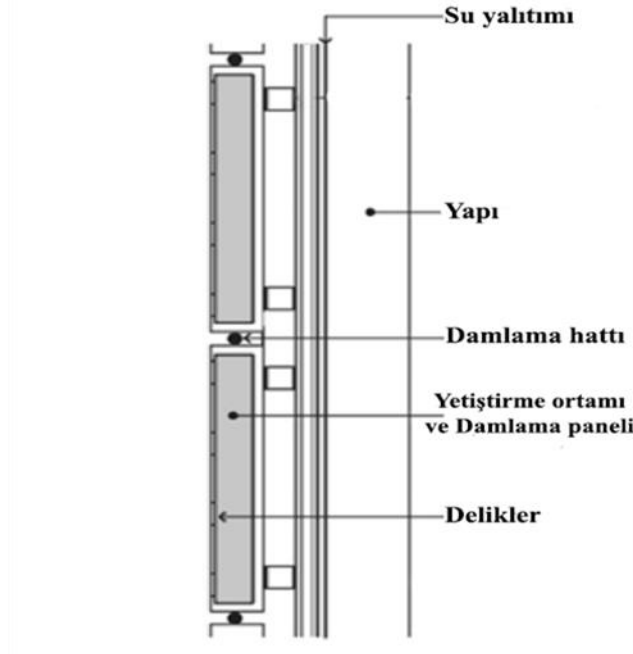
Dikey bahçe sistemleri uygulama biçimi olarak farklı yöntemlerle uygulanabilir (Şekil 2). Bu sistemler toprak kullanılan sistemler ve toprak kullanılmayan sistemler olarak ikiye ayrılır. Bu ayırım da kendi içinde farklı sistemlere bölünmektedir. Metal çit sistemler, modüler-panel sistemler, keçe sistemleri toprak kullanılan sistemlerdir. Hidroponik sistemler ise toprak kullanılmayan sistemler olarak ifade edilmektedir [13].



Şekil 2. Dikey bahçe sistemleri.

A. MODÜLER-PANEL SİSTEMLER

Paneller halinde, içlerinde toprak bulunduran, modüler şekillerde saksılar ile oluşturulan sistemlerdir [14]. Genelde damla sulama yöntemi kullanılan bu sistemlerin bazı uygulamalarında fazla sulama suyunun geri dönüşümü için haznelar bulunmaktadır (Şekil 3) [10].



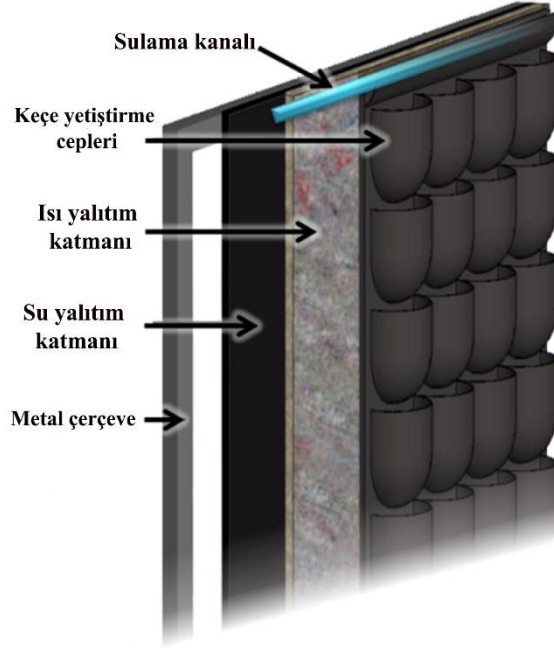
Şekil 3. Modüler-Panel sistem [15].



Şekil 4. Modüler-panel sistem uygulama örneği [16].

B. KEÇE KULLANILAN SİSTEMLER

Bitki yetiştirme materyali olarak keçenin kullanıldığı sistemlerdir. Keçe bir düzlem üzerinde yine keçeden oluşturulmuş cepler içinde toprak bulunduran sistemlerdir (Şekil 4, 5). Bu sistemlerde keçenin su tutma kapasitesinden önemli ölçüde faydalanılmaktadır [17]. Keçe kullanılan sistemlerde genellikle damla sulama sistemi kullanılmaktadır. Fazla suyun tahliyesi ile tekrar kullanımı için sisteme ek hazne yerleştirilebilir [18].



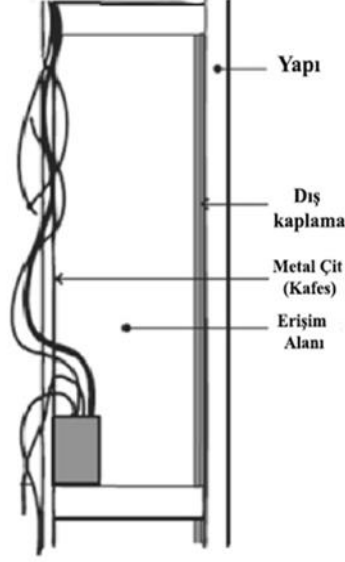
Şekil 5. Keçe kullanılan sistem [19].



Şekil 6. Keçe kullanılan sisteminin uygulama [20].

C. METAL ÇİT SİSTEMİ

Metal çit sistemleri yaygın olarak tercih edilen, geleneksel olarak kurulan sistemlerdir (Şekil 6). Bu sistemlerde bitkilerin yüzeyi kaplaması uzun sürebilmektedir [21]. Genel olarak metal çit sistemi dış mekân duvarlarını, balkonları, avluları ve benzeri alanları perdelemek ya da kaplamak amacıyla kullanılır [22]. Metal çitler tasarımcının uygun gördüğü her hangi bir şekilde uygulanabilir. Bitki materyali ise doğrudan toprağa dikilerek ya da saksılar yardımı ile yetiştirilebilir [23].



Şekil 7. Metal çit sistemi [15].



Şekil 8. Metal çit sistemi uygulama örneği [24].

D. HİDROPONİK SİSTEMLER

Hidroponik sistemler toprak kullanılmaksızın, bitki köklerinin beslenmesini sağlayacak bitki besin çözeltisi içerisinde yetiştirildiği sistemlerdir (Şekil 9). Çözeltinin içinde bulunduğu kaplardaki su düzeyi iklim parametreleri ve bazı etmenlere göre değişiklik gösterebilir [25]. Hidroponik sistemler kolay hareket ettirilebilir sistemler olmasına rağmen, daha özenli bakıma ihtiyaç duymaktadır [26].



Şekil 9. Hidroponik Sistem Uygulaması [27].

III. DİKEY BAHÇE SİSTEMLERİNDE KULLANILAN BİTKİ TÜRLERİ

Dikey bahçe sistemlerinde bitki materyalinin seçimi önemlidir. Sistemler yapı yüzeylerine uygulandığı için bitkilerin sınırlı alanlarda yetişebilmesi ve boylanmasının belirli bir düzeyde sınırlı olması gerekmektedir [28]. Dikey bahçe sistemleri hem iç hem de dış mekânlarda uygulanabilir. İç mekânlarda uygulanan dikey bahçe sistemlerinde iç mekân süs bitkileri veya egzotik türler de kullanılabilir [29]. Dış mekânlarda uygulanacak dikey bahçe sistemlerinde ise uygulama yapılacak alanın iklim, güneşlenme ve çevresiyle etkileşimi gibi birçok ön hazırlık aşamasından sonra bitkilerin seçimi yapılmalıdır [30]. İç ve dış mekânlarda uygulanan dikey bahçe sistemlerinde kullanılan bitki türleri; makaleler, akademik kitaplar, sempozyum ve kongre bildirimleri, yüksek lisans ve doktora tezleri ve internet kaynaklarının taranması ile belirlenmiştir [4,18,29-35]. Belirlenen bitki türleri derlenerek Tablo 1'de gösterilmiştir. Tablo 1'de gösterilen bitkilerin iç mekân süs bitkisi (İ.M), dış mekân süs bitkisi (D.M) ve egzotik tür (E.T) özellikleri de eklenmiştir. Tabloda , (*) ile işaretlenen türler sarı ve sarmaşık türler olup yalnızca metal çit dikey bahçe sistemlerinde kullanılabilir.

Tablo 1. Dikey bahçe sistemlerinde kullanılan bazı bitki türleri.

| Bitki Türleri | Familya | Bitki Özellikleri |
|---|-----------------------|--------------------|
| <i>Aechmea fasciata</i> Linn. Baker | <i>Bromeliaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Aeschynanthus radicans</i> Jack | <i>Gesneriaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Alocasia sandariana</i> Bull. | <i>Araceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Aloe ciliaris</i> Haw. | <i>Asphodelaceae</i> | D.M, İ.M, E.T |
| <i>Ampelopsis aconitifolia</i> Bunge | <i>Bignoniaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Anthurium crystallinum</i> Linden & Andre. | <i>Araceae</i> | D.M, İ.M, E.T |
| <i>Asplenium nidus</i> L. | <i>Aspleniaceae</i> | D.M, İ.M, E.T |
| <i>Asplenium adiantum-nigrum</i> L. | <i>Aspleniaceae</i> | D.M |
| <i>Asplenium thunbergii</i> Belangeri | <i>Aspleniaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Berberis thunbergii</i> var. <i>atropurpurea nana</i> Chenault | <i>Berberidaceae</i> | D.M |
| <i>Bougainvillea glabra</i> Choisy | <i>Nyctaginaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Caladium lindenii</i> Vent. | <i>Araceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Calathea makoyana</i> Nichols. | <i>Marantaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Campsis radicans</i> (L.) Bureau | <i>Bignoniaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Cardinal climber (Ipomoea quamoclit</i> L.) | <i>Convolvulaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Cardiospermum halicacabum</i> Linn. | <i>Sapindaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Carex morrowii</i> Boott. | <i>Cyperaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Carex oshimensis</i> Nakai | <i>Cyperaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Carex testacea</i> Sol. ex Boott | <i>Cyperaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Cercestis mirabilis</i> Bogner. | <i>Araceae</i> | D.M, İ.M, E.T |
| <i>Chlorophytum bichetii</i> Backer. | <i>Asparagaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Chlorophytum comosum</i> L. | <i>Asparagaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Cineraria maritima</i> Linn. | <i>Asteraceae</i> | D.M |
| <i>Cissus antarctica</i> Vent. | <i>Vitaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Clytostoma callistegioides</i> Cham. | <i>Bignoniaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Cuphea hyssopifolia</i> Kunth. | <i>Lythraceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Dianella tasmanica</i> var. <i>variegata</i> C. Pynaert | <i>Asphodelaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Distictis buccinatoria</i> A. H. Gentry | <i>Bignoniaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Dracaena surculosa</i> Lindl. | <i>Asparagaceae</i> | D.M, İ.M, E.T, (*) |
| <i>Echinodorus cordifolius</i> (L.) Griseb. | <i>Alismataceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Euonymus japonicus</i> Thunb. cv. 'Microphyllus' H.Jaeger | <i>Celastraceae</i> | D.M |
| <i>Festuca glauca</i> Vill. | <i>Poaceae</i> | D.M |

Tablo 1. (devam) Dikey bahçe sistemlerinde kullanılan bazı bitki türleri.

| | | |
|--|-------------------------|---------------|
| <i>Fittonia albivenis</i> (Lindl. ex Veitch) Brummit | <i>Acanthaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Gelsemium sempervirens</i> L. | <i>Gelsemiaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Geogenanthus undatus</i> C. Koch & Linden. | <i>Commelinaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Gladiolus italicus</i> Mill. | <i>Iridaceae</i> | D.M |
| <i>Hedera helix</i> L. | <i>Araliaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Holcus mollis</i> L. | <i>Poaceae</i> | D.M |
| <i>Hydrangea petiolaris</i> Siebold & Zucc. | <i>Hydrangeaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Isolepis cernua</i> (Vahl) Roem. & Schult. | <i>Cyperaceae</i> | D.M |
| <i>Jasminum officinale</i> L. | <i>Oleaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Lathyrus odoratus</i> L. | <i>Fabaceae</i> | D.M |
| <i>Liriope muscari</i> (Decne.) L. H. Bailey | <i>Liliaceae</i> | D.M |
| <i>Liriope spicata</i> (Thunb.) Lour. | <i>Liliaceae</i> | D.M |
| <i>Lonicera japonica</i> Thunb. | <i>Caprifoliaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Monstera karstenia</i> num Hort. | <i>Araceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Nandina domestica</i> Thunb. | <i>Berberidaceae</i> | D.M |
| <i>Neoregelia carolinae</i> (Beer) L.B. Sm. | <i>Bromeliaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Nephrolepis exaltata</i> (L.) Schott | <i>Nephrolepidaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Ophiopogon jaburan</i> (Kunth) Lodd. | <i>Asparagaceae</i> | D.M, E.T |
| <i>Ophiopogon japonicus</i> (L. f.) Ker Gawl. | <i>Asparagaceae</i> | D.M |
| <i>Ophiopogon planiscapus</i> Nakai | <i>Asparagaceae</i> | D.M |
| <i>Pellionia repens</i> (Lour.) Merr. | <i>Urticaceae</i> | D.M,E.T |
| <i>Peperomia caperata</i> Yunck. | <i>Piperaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Peperomia obtusifolia</i> (L.) A. Dietr. | <i>Piperaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Philodendron erubescens</i> K. Koch & Augustin. | <i>Araceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Pilea cadierei</i> Gagnep. | <i>Urticaceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Pittosporum tobira</i> var. <i>nana</i> (Thunb.) W.T. Aiton | <i>Pittosporaceae</i> | D.M |
| <i>Plectranthus scutellarioides</i> (L.) R.Br | <i>Lamiaceae</i> | D.M |
| <i>Polypodium vulgare</i> L. | <i>Polypodiaceae</i> | D.M |
| <i>Scindapsus pictus</i> Hassk. | <i>Araceae</i> | İ.M, E.T |
| <i>Scirpus cernuus</i> Vahl. | <i>Cyperaceae</i> | D.M |
| <i>Solanum jasminoides</i> Paxt. | <i>Solanaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Syngonium podophyllum</i> Schott. | <i>Araceae</i> | İ.M, E.T, (*) |
| <i>Tecomaria capensis</i> Thunb. | <i>Bignoniaceae</i> | D.M, E.T (*) |

Tablo 1. (devam) Dikey bahçe sistemlerinde kullanılan bazı bitki türleri.

| | | |
|---|--------------------|---------------|
| <i>Thunbergia alata</i> Bojer ex Sims | <i>Acanthaceae</i> | D.M, E.T, (*) |
| <i>Thymus vulgaris</i> L. | <i>Lamiaceae</i> | D.M |
| <i>Trachelospermum jasminoides</i> Lindl. | <i>Apocynaceae</i> | D.M, (*) |
| <i>Vigna caracalla</i> L. Verdc. | <i>Fabaceae</i> | D.M, (*) |

IV. KENTSEL BİYOÇEŞİTLİLİK VE DİKEY BAHÇELERİN KENTSEL BİYOÇEŞİTLİLİĞE FAYDALARI

Bitkiler ve hayvanlarla dolu olan bir çevrede yaşamak insanlar üzerinde huzur ve sükûnet hissi uyandırır [36]. Kentlerde yaşayan insanların ise bu huzur ve sükûnet ortamına ulaşması, kentsel çevrede temasta olduğu hayvanlar ve bitkiler aracılığı ile olur [37].

Günümüzde kentsel çevre, kent yaşamından ve yapılaşmadan önemli ölçüde etkilenir. İnsanoğlu ise bu etkinin baş aktörüdür [38]. Kentsel çevrenin sürdürülebilirliği için kent insanı yaşamlarında, doğal ve kültürel peyzaj alanları ile uyum içinde yaşaması, açık-yeşil alanlara gerek özeni göstermesi gerekmektedir [39]. Teknolojik gelişmeler, ekonomik kaygılar ve enerji ihtiyacını karşılama gibi faaliyetler için artan sanayileşme, kırsal alanlardan kentsel alanlara göçleri arttırmıştır. Kentsel yaşamda artan insan yoğunluğu ve yapılaşma, insanların kentsel çevre ile olan uyumunu bozmaktadır. Bozulan bu uyum kentsel açık-yeşil alanlara ve kentsel biyoçeşitliliğe zarar vermektedir [40]. Kentsel alanlardaki çevre olgusu, kentsel ekosistemin dolaylı olarak da biyoçeşitliliğin geliştirilmesi ve sürdürülebilir olmasını sağlayabilecek donanıma sahip olmalıdır [41]. Bu açıdan bakıldığında kentsel açık-yeşil alanların ve kentsel biyoçeşitlilik kavramlarının tanımlarının bilinmesi gerekmektedir [40].

Kentsel açık alanlar, kent yapısının ana bileşenlerinden birisidir. Özel veya kamusal tüm mimari yapılar ve kentsel ulaşım ağının dışında kalan açık ve boşluk alanların bütünü olarak tanımlanabilir [42]. Kentsel yeşil alanlar ise açık alanların envanterinde bulunan tüm otsu ve odunsu bitkisel materyal ile kaplı olan yüzey alanlarının bütünüdür [43]. Kentsel biyoçeşitlilik kavramı, kentsel alanların bütününde kent ekosistemine dâhil olan veya olmayan biyolojik unsurların tamamı olarak tanımlanabilir [44]. Tanımlara bakıldığında kentsel açık yeşil alanlar ve kentsel biyoçeşitliliğin birbirleri ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir [45]. Bu nedenle kentlerde beton yığınları arasında kalan kentsel açık-yeşil alanlara yönelik tehditleri azaltmak, koruma anlamında alternatif alanlar yaratmak çok önem arz etmektedir [46]. Kentsel açık-yeşil alanların korunması kentlerdeki insanlar dışındaki hareketleri organizmalara barınma, üreme ve çeşitli faaliyetlerinin de korunması ve sürdürülmesi anlamına gelmektedir [47].

Dikey bahçelerle beraber farklı diğer teknolojiler kentsel açık-yeşil alanların korunması adına alternatif yeşil yüzeyler yaratmaktadır [48]. Yapılan çalışmalarda alternatif yeşil alanlardan olan çatı bahçelerinde yerel anlamda biyoçeşitlilikte artış gözlemlenmiştir. Benzer etkiyi dikey bahçe sistemlerin de oluşturması muhtemeldir. Çin'in Vuhan kent merkezinde bir proje kapsamında insanlar dikey yetiştirme ortamlarında sebze yetiştirmişlerdir. Ufak çaplı yapılan bu tarz projelerde dahi kent içerisinde biyoçeşitlilik artmak konusunda dikey bahçelerin ne denli önemli olduğunu göstermektedir [15]. Dikey bahçe kullanımlarının kentsel alanlarda yaygınlaşması klasik yatay düzlemdeki yeşil alanlara ek olarak düşey düzlemde kente yeşil alan kazanımı sağlamaktadır. Dolaylı olarak da dikey bahçe alanları bölgedeki böcek türlerini, kemirgenleri, kuşları, sürüngenleri ve çeşitli canlı kendine çekerek onlara yeni yaşam alanları sağlayarak canlılık faaliyetlerini sürdürmelerine yardımcı olmaktadır. Ayrıca dikey bahçede kullanılan bitkiler ile de bitki çeşitliliğinin ve sayısının artması sağlanmaktadır [49].

V. SONUÇ

Dünyada giderek artış gösteren insan nüfusu enerji, barınma ve tüketme temelli olarak birçok ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır. Artan ihtiyaçlar ekonomik kaygılarla beraber kırsal kesimlerdeki insanları kentsel alanlara göç etmeye zorlamıştır. Göç olayı ile beraber zincirleme olarak kentleşme hızı artmış ve kentler adeta birer beton ormanı haline getirmiştir. Bu durum kentsel çevreyi oluşturan temel unsurlardan biri olan kentsel açık-yeşil alanlara önemli ölçüde zarar vermektedir. Kentsel açık-yeşil alanların zarar görmesi demek, kentlerde insanların dışındaki yaşam formlarının yani kentsel biyoçeşitliliğin zarar görmesi anlamına gelmektedir. Kentsel biyoçeşitliliğin korunması kent estetiğine katkılarının yanı sıra insan üzerindeki olumlu etkileriyle beraber gezegenimizin sürdürülebilir olmasını da sağlamaktadır. Eroğlu ve Acar, 2009[50]'a göre kentlerdeki doğal bitki örtüsünün korunması ve peyzaj çalışmalarında kullanımı kentin biyoçeşitliliğini korunmasında büyük önem arz etmekte ve ekolojik katkı sağlamaktadır. Kentlerdeki yeşil alanları arttırmak için alternatif yeşil alanlar oluşturulması biyoçeşitliliği koruma adına iyi bir çözümdür. Dikey bahçe sistemleri kentlerde alternatif yeşil alan oluşturma yöntemlerinden biridir. Dikey bahçeler beton yüzeylerin yaşayan duvarlarıdır. Dikey yüzeylerde kente kattığı bitki varlığı ile kentlerdeki diğer küçük canlılar için yaşam alanı oluşturması, çeşitli böcek türleri için besin kaynağı olması ile biyoçeşitlilik sağlamaktadır. Dikey bahçe uygulamalarının kent içerisinde yaygınlaştırılması, kentlerdeki doğal bitki örtüsündeki türlerin de dikey bahçe sistemlerinde kullanılmasının teşvik edilmesi ve doğal bitki örtüsünün dikey bahçe sistemlerinde kullanımı üzerine daha kapsamlı çalışmalar yapılması insan, çevre ve biyoçeşitliliğe faydalı olacaktır.

VI. KAYNAKLAR

- [1] M. J. M. Davis, F. Ramirez and M.E. Pérez, “More Than Just A Green Façade: Vertical Gardens as Active Air Conditioning Units,” *Procedia Engineering*, s. 145, ss. 1250-1257, 2016.
- [2] E. Ekren, “Advantages And Risks Of Vertical Gardens,” *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, c. 19, s.1, ss. 51-57, 2017.
- [3] A. V. Chernova, N.A. Fedorovskaya and V.V. Pekuthov, “Problems And Perspective Of Vertical Gardening In The Vladivostok Desing,” *IOP Conference series: Materials Science and Engineering*, s. 750, ss. 1-8, 2020.
- [4] S. Chaipong, “Indoor Plant Species Survival Under Different Environment in Indoor Vertical Garden,” *International Journal of Geomate*, c. 18, s. 68, ss. 15-20, 2020.
- [5] Z. Kaynakçı Elinç, L. G. Kaya ve H. Elinç, “Analysis of Contribution of Vertical Gardens to Urban Sustainability: The Case Study of Antalya City,” *İnönü Üniversitesi Sanat ve Tasarım Dergisi*, c. 3, s. 7, ss. 55-59, 2013.
- [6] H. S. Fowdar, B.E., Hatt, P. Breen, P. L. Cook and A. Deletic, “Designing Living Walls For Greywater Treatment,” *Water research*, s.110, ss. 218-232.
- [7] K. Gunawardena and K. Steemers, “Living walls in indoor environments,” *Building and Environment*, s. 148, ss. 478-487, 2019.
- [8] Ö. Kahraman, M. Aktaş ve N. Yurtseven, “Çatı Ve Dikey Bahçeler Bakımından Çanakkale Kent Merkezinin Değerlendirmesi,” *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 6, ss. 153-159, 2018.
- [9] P. Blanc, *The Vertical Garden: From Nature to Cities*, New York, United States of America: WW Norton&Company, 2008, ss.192.

- [10] N. Gür ve Ö. Kahraman, “İzmir Kent Merkezi Kamusal Alanlardaki Dikey Bahçe Uygulamaları ve Potansiyel Alanlar,” 9. *UBAK*, Ankara, Türkiye, 2020, ss. 245-256.
- [11] S. Charoenkit and S. Yiemwattana, “Living Walls and Their Contribution to Improved Thermal Comfort and Carbon Emission Reduction: A Review,” *Building and Environment*, s. 105, ss. 82-92, 2016.
- [12] R. L. Hindle, “A Vertical Garden: Origins of The Vegetation-Bearing Architectonic Structure And System (1938),” *Studies in the History of Gardens & Designed Landscapes*, c. 32, s. 2, ss. 99-110, 2012.
- [13] R. Fernández-Cañero, L. P. Urrestarazu and K. Perini, *Nature based strategies for urban and building sustainability*, Oxford, The United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2018, Chapter 2.1: Vertical Greening Systems: Classifications, Plant Species, Substrates, ss. 45-54.
- [14] A. Çelik, E. Ender ve M. Zencirkıran, “Dikey Bahçe ve Türkiye’deki Uygulamaları,” *International Journal of Agricultural and Natural Sciences*, c. 8, s. 1, ss. 67-70, 2015.
- [15] H. Feng and K. Hewage, “Lifecycle Assessment of Living Walls: Air Purification and Energy Performance,” *Journal of Cleaner Production*, s. 69, ss. 91-99, 2014.
- [16] G. Pérez, J. Coma, I. Martorell and L. F. Cabeza, “Vertical Greenery Systems (VGS) for energy saving in buildings: A review.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c.39, ss. 139-165, 2014.
- [17] S. Charoenkit, S. Yiemwattana and N. Rachapradit, “Plant Characteristics and The Potential for Living Walls to Reduce Temperatures and Sequester Carbon.” *Energy and Buildings*, s. 225, ss. 1-15, 2020.
- [18] S. Phonpho and K. Saetiew, “Selection of appropriate species of plants for indoor vertical garden,” *Journal of Agricultural Technology*, c. 13, s. 1, ss. 119-129, 2017.
- [19] L. Pérez-Urrestarazu, “Water consumption of felt-based outdoor living walls in warm climates.” *Urban Forestry & Urban Greening*, c. 59, ss. 1-10, 2021.
- [20] M. P. Kaltsidi, R. Fernández-Cañero, A. Franco-Salas and L. Pérez-Urrestarazu “Improving the performance of felt-based living wall systems in terms of irrigation management.” *Urban Forestry & Urban Greening*, c. 54, 2020.
- [21] S. Shewek and A. N. Magdy, “The Living Walls as an Approach for A Healthy Urban Environment,” *Energy Procedia*, s. 6, ss. 592-599, 2011.
- [22] Y. A. Lotfi, M. Refaat, M. El Attar and A. A. Salam, “Vertical Gardens as a Restorative Tool in Urban Spaces of New Cairo.” *Ain Shams Engineering Journal*, c. 11, s. 3, ss. 839-848, 2020.
- [23] N. Kırıt ve A. Sağlık, “Kentsel Peyzaj Tasarımında Dikey Bahçe Uygulamaları,” *Uluslararası Hakemli Tasarım ve Mimarlık Dergisi*, c. 2018, s. 13, ss. 161-179, 2018.
- [24] Anonim. Voici le TOP 10 des meilleurs idées à réaliser avec des plantes grimpanes! [Çevirimiçi]. Erişim adresi: <https://www.trucsetbricolages.com/decorations/voici-le-top-10-des-meilleurs-idees-a-realiser-avec-des-plantes-grimpantes> Erişim tarihi: 09.08.2021.
- [25] B. Riley, “The State of The Art of Living Walls: Lessons Learned,” *Building and Environment*, s. 114, ss. 219-232, 2017.

- [26] M. Manso and J. Castro-Gomez, "Green Wall Systems: A Review of Their Characteristics," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, s. 41, ss. 863-871, 2015.
- [27] Anonim, Vertical Vegetable Aquaponics [Çevirimiçi]. Erişim adresi: <https://www.plantsonwalls.com/vertical-vegetable-aquaponics/> Erişim tarihi: 09.08.2021.
- [28] İ. Kanter "Kentsel Tasarımda Dikey Bahçeler" Yüksek Lisans Tezi, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2014.
- [29] B. Bates, "Straight up: Vertical garden lessons.," *ReNew: Technology for a Sustainable Future*, s. 138, ss. 48-51, 2017.
- [30] Ö. B. Timur ve E. Karaca, *Advences in Landscape Architecture*, London, The United Kingdom: IntechOpen, 2013, Vertical gardens, ss. 587-620.
- [31] M. A. Örnek, "Dikey Bahçe Tasarım Sürecinde Kullanılabilecek Örnek Tabanlı Bir Tasarım Modeli Önerisi," Yüksek Lisans Tezi, Bilişim Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [32] E. Üçok, "Dikey Bahçe ve Türkiye'deki Örnekleri Üzerine Bir Araştırma," Yüksek Lisans Tezi, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2014.
- [33] Kırıt, N. "Kentsel Tasarımda Dikey Bahçe Uygulamaları: İstanbul Avrupa Yakası Örneği" Yüksek Lisans Tezi, Peyzaj Mimarlığı Anabilim dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye, 2018.
- [34] M. Karakoç, "Yapı Cephelerinde Dikey Bahçe Kullanımının Kent Ekolojisine Etkilerinin İncelenmesi, Florya Trafo Binası Örneği," Yüksek Lisans Tezi, Mimarlık Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Aydın Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2019.
- [35] Anonim, Tropicos [Çevirimiçi]. Erişim adresi: <http://legacy.tropicos.org/Home.aspx> Erişim tarihi: 09.08.2021.
- [36] K. Szlavecz, P. Warren and S. Pickett, *Human Population*, Heidelberg, Germany: Springer, 2011, Biodiversity on the urban landscape, ss. 75-101.
- [37] N. Başaran, "İç Mekân Dikey Bahçelerinin İrdelenmesi İstanbul ve Çevresi Örneği," Yüksek Lisans Tezi, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2016.
- [38] N. S. Williams, J. Lundholm and J. Scott MacIvor, "Do Green Roofs Help Urban Biodiversity Conservation?" *Journal of Applied Ecology*, c. 51, s. 6, ss. 1643-1649, 2014.
- [39] H. Yılmaz, "Bartın Kentinin Çayır Vegetasyonu Üzerinde Gözlemler," *Ekoloji*, c. 13, s. 51, ss. 26-32, 2004.
- [40] C. Selim, S. Sever Mutlu ve S. Selim, "Kentsel Alanlarda Biyolojik Çeşitliliğin Sürdürülebilirliği ve Koruma Yaklaşımları," *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, c. 8, s. 1, ss. 38-45, 2015.
- [41] A. Uslu ve N. Shakouri, "Kentsel Peyzajda Yeşil Altyapı ve Biyolojik Çeşitliliği Destekleyecek Olanaklar," *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, c. 6, s. 1, ss. 46-50, 2013.



- [42] A. Gül ve V. Küçük, “Kentsel Açık-Yeşil Alanlar ve Isparta Kenti Örneğinde İrdelenmesi,” *Türkiye Ormanlık Dergisi*, c. 2, s. 1, 27-48, 2001.
- [43] M. F. Aronson, C. A. Lepczyk, K. L. Evans, M. A. Goddard, B. S. Lerman, J. S. MacIvor and T. Vargo, “Biodiversity in The City: Key Challenges for Urban Green Space Management,” *Frontiers in Ecology and the Environment*, c. 15, s. 4, ss. 189-196, 2017.
- [44] K. Uchida, R. V. Blakey, J. R. Burger, D. S. Cooper, C. A. Nieser and D. T. Blumstein, “Urban Biodiversity and The Importance Scale,” *Trends in Ecology & Evolution*, ss. 123-131, 2020.
- [45] S. Karuppanan, Z. M. Baharuddin, A. Sivam and C. B. Daniels, “Urban green space and urban biodiversity: Kuala Lumpur, Malaysia.” *Journal of Sustainable Development*, c. 7, s. 1, ss. 1-16, 2014.
- [46] D. J. Nowak, *Urban Biodiversity and Desig*, New Jersey, United States of America: Wiley-Blackwell, 2010, 5. Urban Biodiversity and Climate Change, ss. 101-117.
- [47] N. S. Williams, J. Lundholm and J. Scott MacIvor, “Do Green Roofs Help Urban Biodiversity Conservation?” *Journal of Applied Ecology*, c. 51, s. 6, ss. 1643-1649, 2014.
- [48] M. S. Abdullahi and H. Z. Alibaba, “Facade Greening: A Way to Attain Sustainable Built Environment.” *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, c. 4, s. 1, ss. 12-20, 2016.
- [49] E. Ekren, “Dikey Bahçe Tasarım ve Uygulama İlkelerinin Dünya ve Türkiye Doğrultusunda İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye, 2016.
- [50] E. Eroğlu ve C. Acar, “Trabzon ve Yakın Çevresi Bazı Yayla Alanlarındaki Alpin Bitkiler ve Peyzaj Mimarlığı Çalışmalarında Kullanım Potansiyelleri” *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormanlık Dergisi*, c. 5, s. 1, ss. 42-59, 2009.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

IoT Tabanlı Enstrümantasyon Sistemi ile Farklı Frekansların Kurşun Asit Akülerin Desülfasyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

 Murat KÖSEOĞLU ^{a,*},  Özgür Fırat AYDIN ^b

^a Elektrik-Elektronik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, TÜRKİYE

^b Elektrik-Elektronik Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: murat.koseoglu@inonu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.900181

ÖZ

Bu çalışmada, Kurşun asit (KA) akülerde sıklıkla rastlanan sülfatlanma sorununun çözümüne odaklanılmış, nesnelerin interneti (IoT) tabanlı enstrümantasyon devreleri kullanılarak, farklı frekanslardaki gerilim darbelerinin KA akülerin desülfasyonu üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaçla, eşit koşullarda sülfatlandırılmış dört özdeş akü, farklı frekanslarda gerilim darbeleri ve DC gerilim uygulanarak şarj edilmiş, akü parametrelerindeki değişimler analiz edilmiştir. Analiz sonucunda akülerin yüke akım aktarabilme kapasitelerindeki düşüşün, DC gerilim ile şarj edilen aküde yüksek oranda, farklı frekanstaki gerilim darbeleriyle şarj edilen akülerde ise nispeten daha düşük oranda olduğu görülmüştür. Buna göre, yüksek frekanslı gerilim darbeleriyle desülfasyon işleminin, sülfatlanmış bir aküyü olumlu şekilde etkilediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kurşun asit aküler, Desülfasyon, Nesnelerin interneti (IoT)

Investigation of the Effect of Different Frequencies on Desulphation of Lead Acid Batteries by IoT Based Instrumentation System

ABSTRACT

In this study, the solution of sulphation problem, which is often seen in Lead acid (LA) batteries, was focused on, and the effects of voltage pulses of different frequencies on the desulphation of LA batteries were experimentally investigated by using Internet of Things (IoT) based instrumentation circuits. To this end, four identical batteries, which were artificially sulphated under equal conditions, were charged by applying voltage pulses at different frequencies and DC voltage, and the changes in battery parameters were analysed. As a result of the analysis, it was seen that the decrease in the capacity of the batteries to transfer current to the load was high in the battery charged with DC voltage and relatively low in the batteries charged with voltage pulses of different frequencies. Thus, it is seen that desulphation process with high frequency voltage pulses affects a sulphated battery positively.

Keywords: Lead acid batteries, Desulphation, Internet of things

I. GİRİŞ

Elektriğin insan hayatına girişinin hemen ardından, bu yeni enerji türünü depolamayı sağlayan çeşitli batarya türleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında en önemlisi Kurşun asit akülerdir. Kurşun asit aküler, endüstride büyük ilerlemeler sağlanmasında önemli rol oynamış ve insanların günlük hayatına önemli katkılarda bulunmuştur [1]. Kurşun asit akü, Gaston Planté tarafından 1859 yılında bulunmuş ve modern batarya teknolojisinin temelleri bu yıllarda atılmıştır. Elektrokimyasal temelli bataryalar içinde en sık kullanılan akü türü Kurşun asit akülerdir [2]. Aküler; Uluslararası Batarya Konseyi tarafından, kimyasal enerji depolayan ve ihtiyaç halinde bu enerjiyi tüketiciye aktarabilen elektrokimyasal araçlar olarak tanımlanmaktadır [3]. Yaklaşık yüz elli yıl boyunca teknolojinin ilerlemesine paralel olarak akü ve batarya teknolojileri de gelişme göstermiştir. Kurşun asit akü teknolojisi en güvenilir ve uygun maliyetli güç kaynağı haline gelmiştir. Bugüne kadar üretilen batarya teknolojilerinden hiç biri Kurşun asit akülerin satış başarısına ulaşamamıştır [4]. Son yıllarda bataryalarda enerji depolanması konusunda giderek artan ve yeniliklere öncülük eden çalışmaların ortaya çıkması ile akülerin mobil cihazlarda, otonom araçlarda, güneş enerjisi sistemlerinde, uzay ekipmanlarında, dizüstü bilgisayarlarda ve endüstriyel alanda kullanımı yaygınlaşmaktadır [5]. İçten yanmalı motorlarda ve mobil baz istasyonlarında bulunan güç destek sistemlerinde halen yüksek akımlı Kurşun asit akülerin tercih edildiği belirtilmiştir [6]. Son yıllarda pek çok yeni enerji depolama yöntemi ve batarya teknolojisi geliştirilse de Kurşun Asit aküler hala yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kurşun asit akü teknolojileri, akülerin verimliliğini arttırmaya ve ömürlerini uzatmaya yönelik olarak günden güne gelişmektedir.

Kurşun asit aküler uygun şekilde kullanılmadığı takdirde, beklenenden daha kısa sürede kullanım dışı kalarak atıl hale gelebilirler. Kullanım dışı kalarak hurdaya ayrılan akülerin maksimum verimle geri dönüşümü çok önemlidir, zira atık Kurşun asit aküler uygun şekilde bertaraf edilmezse, içerdiği ağır metaller nedeniyle doğada çok önemli tahribatlara neden olabilirler. Kurşun asit akülerin geri dönüşüm süreçleri; akünün bileşenlerine ayrılması ve değerli metallerin eritme yöntemi ile geri kazanımı olmak üzere iki temel aşamadan oluşur [7].

Uygun şartlar altında kullanılmadıklarında, akülerde kapasite düşer ve akü ömrünün kısalmasına neden olacak bazı geri döndürülemez arızalar meydana gelir. Dolayısı ile kötü kullanımdan kaynaklanan arızalar doğrudan akünün kullanım ömrünü etkiler. Akülerin arıza sebepleri arasında; akülerin uzun süre kullanılmadan bekletilmesi, derin deşarj, aşırı şarj, ani sıcaklık değişimleri gibi nedenler sayılabilir. Akünün bu şekilde kullanımı, akülerde en sık karşılaşılan arıza türü olan sülfatlanmanın ortaya çıkmasına neden olur. Sülfatlanma sorunu, Kurşun asit akülerde gerçekleşen arızaların %80'ini oluşturmaktadır [8]. Sülfatlanma, elektrolit olarak kullanılan sülfürik asit çözeltisinde bulunan Sülfat moleküllerinin, deşarj sırasında Kurşundan yapılmış eksi elektrot plakalarına ve Kurşun dioksitten yapılmış artı elektrot plakalarına bağlanıp orada uzun süre kalarak kristalik yapıda sert ve iletkenliği çok düşük bir Kurşun Sülfat tabaka oluşturması şeklinde açıklanabilir. Eğer akü uygun koşullar altında kullanılırsa ve standartlara uygun şekilde şarj edilirse, plakalarla bağ oluşturan Sülfat molekülleri, kristalize olmadan büyük oranda tekrar elektrolit içerisine geri dönebilmektedir. Ancak kötü kullanım koşulları altında, oluşan Kurşun Sülfat tabakaya bağlı olarak, akünün şarj ve deşarj kapasitesinde önemli derecede düşüş gözlemlenir. Bununla birlikte akünün iç direnci artar ve elektrolit içerisindeki Sülfat molekülleri büyük oranda azaldığından, elektrolit yoğunluğunda düşüş gözlemlenir. Kurşun asit akülerde sülfatlanma temel sorun olarak karşımıza çıkmaktadır ve bu soruna karşı desülfasyon işlemi uygulanması akülerin geri kazanımı için uygun bir çözümdür [9]. Akü iç direncinin ölçülmesi ile akünün plakalarında sülfatlanma nedeni ile ortaya çıkan korozyonun tespitini yapmak mümkündür [10].

Yukarıda da belirtildiği gibi Sülfatlanma, Kurşun asit akülerin kullanım sürelerini kısaltan en belirgin arıza türüdür ve bu arıza akülerin kullanılamaz hale gelmelerine neden olur. Sülfatlanmış Kurşun asit aküler geri kazanılabilir durumda değilse hurdaya ayrılırlar. Bu da çevresel açıdan zararları olan bir süreçtir. Bu nedenle, Kurşun asit akülerin yeniden kazanımı ve Sülfatlanmanın olumsuz etkilerinin en aza indirgenerek kullanım ömürlerinin uzatılması çok kritik bir öneme sahiptir. Bu konuda yeni yöntemler geliştirilmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [11]. Kurşun asit akülerde desülfasyon sorununa yönelik olarak iki temel çözüm yöntemi vardır. Bunlar kimyasal ve elektriksel çözüm

yöntemleridir. Elektriksel yöntemler içinde ise en yaygın kullanılan ve güvenilir yöntem ise akü kutuplarına elektriksel darbeler (palsler) uygulanarak gerçekleştirilen desülfasyon işlemidir. Pals uygulayarak şarj tekniği, akü kapasitesinin erken kaybını önlemek, şarj işlemini hızlandırmak ve sabit akım kullanan geleneksel şarj yöntemlerine kıyasla Kurşun asit akü ömrünü 3 ila 4 kat uzatmak için kullanılır. Kurşun asit akülerin gerilim darbeleri ile şarj edilmesinin, Sülfatlanmanın temel nedeni olan elektrotlarda birikmiş Sülfatın çözülmesini sağladığı düşünülmektedir [5]. Akü kullanım ömrünü uzatmak için pals uygulama yöntemini temel alan farklı akü desülfasyon teknolojileri geliştirilmiştir [12]. Pals uygulama yönteminde akülerin geleneksel sabit akım- sabit gerilim uygulama yöntemine göre yaklaşık bir saat daha önce tam şarja ulaştıkları ve iç dirençlerinin de kademeli olarak düştüğü bilinmektedir [13].

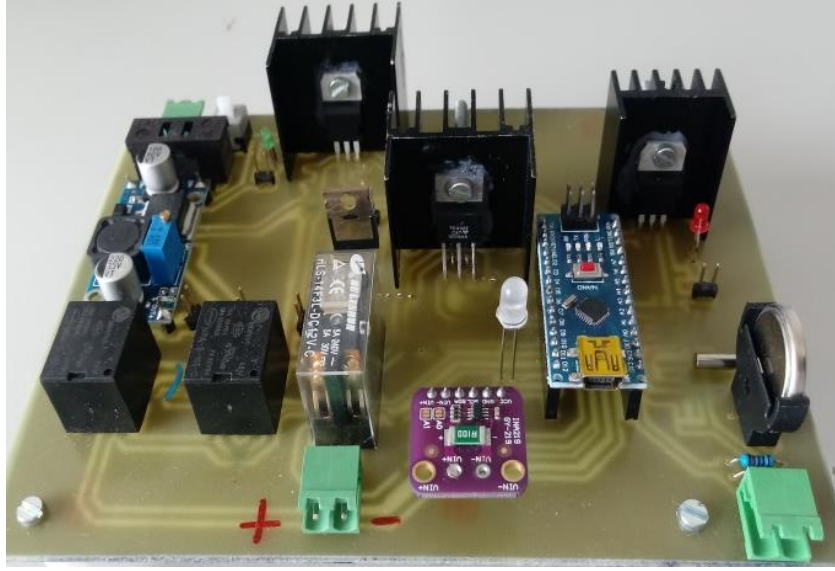
Yapılan literatür taramalarından da görüldüğü üzere Kurşun asit akülerin kullanım ömürlerini kısıtlayan başlıca etkenin plakalarda Sülfat kristallerinin birikimi olduğu anlaşılmaktadır. Kurşun asit akülerde sülfat tabakasını elektrot plakalardan çözeltiye yeniden kazandıracak bir batarya yönetim sistemi kullanılmasının, akü performansına olumlu katkı sağladığı bildirilmiştir [14]. Bu soruna karşı geliştirilmiş olan, akü kutuplarına elektriksel darbe uygulanarak gerçekleştirilen desülfasyon işlemi, etkin ve pratik bir çözüm yöntemi olarak görünmektedir. Çalışmalarda desülfasyon için en uygun frekans aralığının 2 MHz ile 6 MHz olduğu belirtilmesine rağmen [5], bu frekans aralığında akülere gerilim darbeleri uygulayarak desülfasyon işlemi gerçekleştiren bir tasarıma veya araştırma bulgusuna rastlanmamıştır. Yapılan bu çalışmanın amacı, yüksek frekanslı darbeler ile şarjın Kurşun asit akülerin desülfasyonu üzerindeki etkilerinin deneysel olarak araştırmak ve bu konu ile ilgili literatüre katkı sağlamaktır. Bu kapsamda nesnelere interneti tabanlı bir deneysel ölçüm sistemi tasarlanmış ve farklı frekanslardaki elektriksel darbelerin Kurşun asit akülerin desülfasyonu üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir.

II. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada, deneyde kullanılan akülerin şarj edilmesi, yüke bağlanması, akülere desülfasyon uygulanması gibi süreçlerin uzaktan kontrolünün sağlanması için IoT tabanlı bir sistem tasarlanmıştır [15]. Kablosuz ağ teknolojisi, son yıllarda veri takibi, ulaşırma, otomasyon ve sınırlı kaynakların yönetimi gibi alanlarda sıklıkla kullanılır hale gelmiştir [16]. IoT kavramı, sağlık durumu izleyen cihazları, sensorlerden oluşan kablosuz ağları ve benzeri sistemleri içerir [17]. Belirtilen nedenlerden dolayı akü parametrelerinin ölçümü, kayıt altına alınması ve verilerin analiz edilmek üzere internet üzerinden kullanıcı bilgisayarına aktarılması işlemleri için enstrümantasyon sisteminin IoT tabanlı olması tercih edilmiştir. Sistemde veri haberleşmesi için, sensör ağlarında veya IoT tabanlı sistemlerde kullanılmak üzere geliştirilmiş olan MQTT protokolü kullanılmıştır. Mosquito Sunucusu, yayınlama ve abone olma işlemleri ve MQTT kütüphanesi, MQTT yapısında bulunan üç temel başlık olarak sıralanabilir [18]. MQTT ayrıca çevreirimlerden gelen verilerin takibi için kullanılabilen bir haberleşme protokolü olma özelliği de taşır [19]. Bu nedenle enstrümantasyon devrelerinin bilgisayara veri aktarım protokolü olarak MQTT tercih edilmiştir. Deney kapsamında tasarlanan bu sistem, temel bir batarya yönetim sistemi olma özelliği taşır. Bu sistem ile akülere uzaktan müdahale edilebilmesi için özgün şekilde ölçüm kartları tasarlanmış, bu kartlara uzaktan erişime imkân veren birimlerin yazılımları da yine özgün şekilde geliştirilmiştir. Sistem tasarlanırken, akülerin istenilen şarj veya deşarj rejimi dışına çıkmasının önüne geçilmiş, böylece akülerin zarar görmesi engellenmiştir. Geliştirilen özgün yazılım, akülere ait kritik parametreleri kısa zaman aralıklarıyla ölçüp kaydederek, düşük performanslı akülerin kolayca tespit edilebilmesini sağlar. Böylece deneysel süreç boyunca, akünün yanına gidip, manuel olarak aküyü denetlemeye ve ölçüm yapmaya gerek kalmaz.

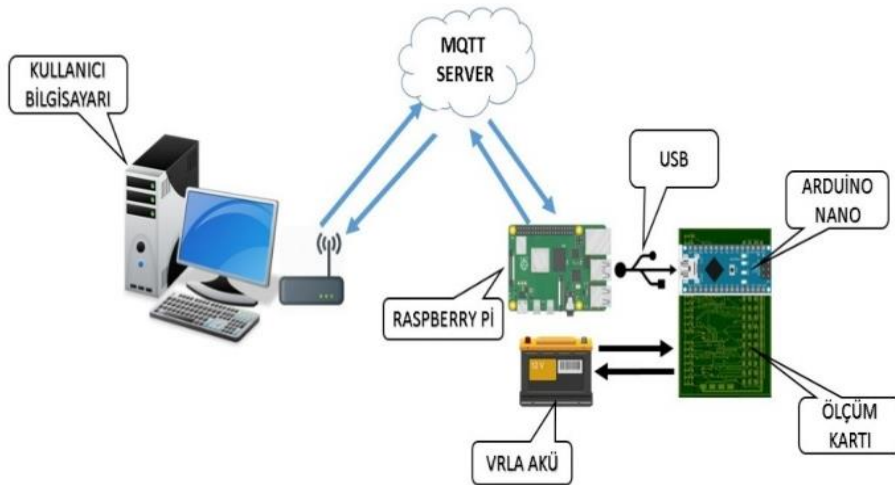
Deney sürecinin gerçekleştirilmesi ve sağlıklı olarak yürütülebilmesi için deneysel sürece uygun şekilde tasarlanan bir enstrümantasyon kartı kullanılmıştır. Bu kartın görevleri; akü parametrelerinin ölçülmesi ve kayıt altına alınması, akünün yüke ve boşa, alınması, akünün DC ile veya darbe gerilimiyle şarj edilmesi, akü geriliminin ve akımının belirlenen güvenli sınırlar içinde tutulmasının sağlanması, sensorların ve RTC, INA219 gibi birimlerinin denetlenmesi ile bu birimlerle haberleşerek gerekli

verilerin alınması, yapılan ölçümler sonrasında elde edilen verilerin kayıpsız ve doğru şekilde Raspberry Pi 3B+ IoT modülüne seri iletişim (USART) kullanılarak aktarılması şeklinde sıralanabilir. Bu çalışmada her bir akü grubu için birer adet olmak üzere toplam 4 adet enstrümantasyon kartı kullanılmıştır. Enstrümantasyon devre kartı Şekil 1’de gösterilmiştir. Tasarlanan enstrümantasyon kartı, güç birimi, komütasyon röleleri, INA219 akım gerilim ve güç ölçüm birimi, EEPROM, mikrodenetleyici birimi, RTC birimlerinden oluşmaktadır. Darbe gerilimi üretilmesi için, Arduino nano, TC4422 Mosfet sürücü, IRF530 Mosfet ve snubber diyotlar kullanılmıştır.



Şekil 1. Enstrümantasyon devre kartının görüntüsü

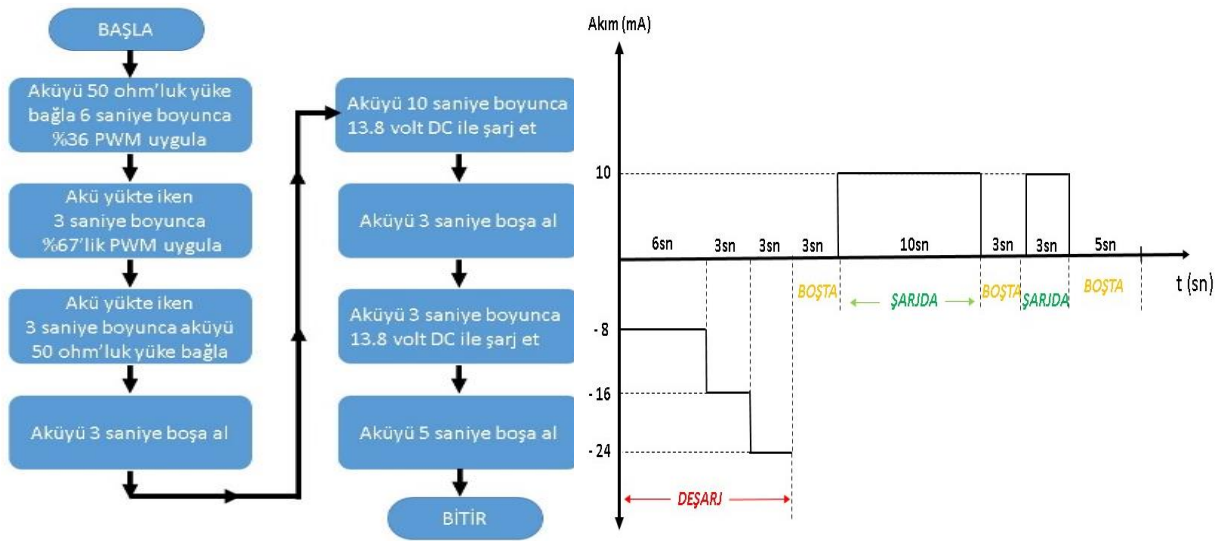
Farklı frekansların, Kurşun asit akülerin desülfasyonu üzerindeki etkilerinin incelenmesi için tasarlanmış olan bu sistemin temel çalışma prensibi şu şekildedir: Kullanıcı komutları, internet üzerinden MQTT sunucusuna iletilir. MQTT sunucusu kendisine gelen komutları Raspberry Pi modülüne iletir. Raspberry Pi modülü kullanıcıdan gelen komutu USB aracılığı ile ölçüm kartına iletir. Ölçüm kartı Raspberry Pi biriminden gelen komuta göre uygun işlemi yapar. Kullanıcı veri talep etmiş ise veri akışı tersine olacak şekilde ölçüm verileri kullanıcıya iletilir. Tüm sistemin bileşenlerinin yer aldığı, temel çalışma prensibini ifade eden prensip şeması Şekil 2’de yer almaktadır. Ayrıca PYTHON dili kullanılarak, kullanıcının akü ölçüm kartına internet üzerinden erişimine imkân veren ve aküyü şarj/deşarj etme, aküye pals uygulama, aküye sülfasyon işlemi uygulama gibi süreçlerin kontrolünü uzaktan sağlayan bir bilgisayar ara yüz programı geliştirilmiştir.



Şekil 2. Deney sisteminin prensip şeması

Deney sırasında 12V'luk nominal gerilim değerine sahip, 7Ah akım kapasiteli, dört adet VRLA akü kullanılmıştır. Deney sürecinde önce dört adet kuru tip VRLA akü, gerilim değerleri 13.2 volt olana kadar 13.8 voltluk sabit DC gerilim ile şarj edilmiştir. Ardından, deney öncesindeki ve sonrasındaki akım verebilme kapasitelerinin karşılaştırılabilmesi için akü gerilimleri 10.8 volta ulaşana kadar 50 ohm'luk dirençlere bağlanarak yüke alınmıştır. Deşarj işleminin ardından aküler tekrar 13.2 volt gerilim değerine ulaşana kadar 13.8 voltluk DC gerilim ile şarj edilmişlerdir.

Bu sürecin ardından akülerin sülfatlandırma süreçleri başlatılmıştır. Bu süreç akülere belirli aralıklarla şarj/deşarj işlemi uygulayarak akülerin sülfatlanmasını ve iç dirençlerinin artmasını sağlamak için uygulanmıştır. Bu işlem, 2004 yılında yayınlanan bir çalışma (Lam vd., 2004) referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Kurşun asit akülerin sülfatlanması için aküler belirli aralıklar ile şarj/deşarj işlemi uygulayan bir sürece tabi tutulmuşlardır. Süreç sonunda akülerde sülfat kristallerinin oluşumunun belirtisi olan akü iç direncinde artış ve akım kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Sülfatlandırma sürecinde akülere uygulanan işlemlerin akış diyagramı ve parçalı şarj/deşarj döngüsünün işleyişini gösteren akımın zamana göre değişim grafiği Şekil 3'te verilmiştir.

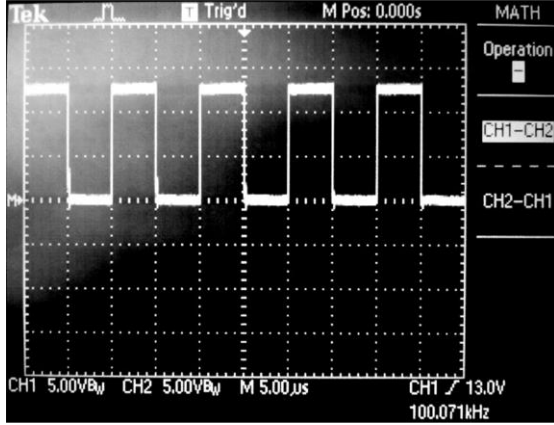


Şekil 3. Sülfatlandırma sürecinde akülere uygulanan işlemler ve akü akımının zamana göre değişimi

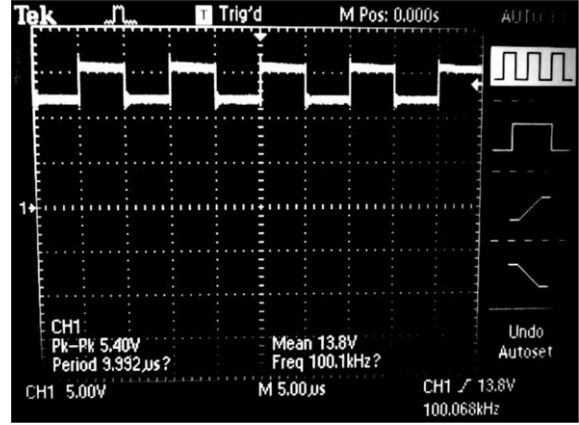
Sülfasyon süreci tamamlandıktan sonra, desülfasyon süreci başlatılmıştır. Desülfasyon; akülerin plakalarında birikmiş olan Sülfat kristallerinin, plakalardan sökülerek akü çözeltisine yeniden kazandırılması işlemidir. Deney sürecinde, farklı frekans değerlerine sahip gerilim darbelerinin Kurşun asit akülerin desülfasyonu üzerindeki etkilerinin araştırılması için, referans aküsü dışındaki akülere sırası ile 100KHz, 1 MHz ve 2 MHz'lik gerilim darbeleri uygulanarak desülfasyon işlemi uygulanmıştır. Farklı frekanslarda üretilen darbe gerilimlerinin ve akülerin kutupları arasında ölçülen gerilimlerin osiloskop görüntülerine Şekil 4'te yer verilmiştir.

Desülfasyon sürecinde gerilim darbeleri ile desülfasyon işlemi uygulanan akülere, önce beş dakika boyunca gerilim darbeleri uygulanmış ardından sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Daha sonra üç saniye boyunca akü boşa alınmış ve ardından gerilim ölçülmüş ve bu işlem desülfasyon sürecinin sonuna kadar devam ettirilmiştir. Pals uygulanan akülerin iç direnç ölçümleri on dakikalık zaman aralıklarında yapılmıştır. İç direnç ölçümünün ardından aküler beş saniye boşa tutulmuş, gerekli ölçümler yapılmış ve ardından desülfasyon işlemine devam edilmiştir.

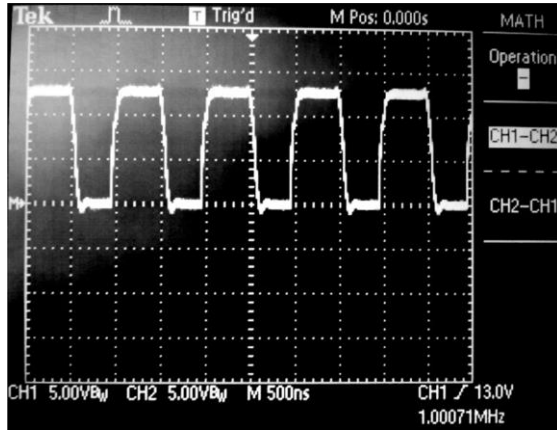
Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonunda akülerin şarj ve deşarj gerilimleri, iç direnç değişimleri, deşarj akımları akü sıcaklıkları gibi parametreler kayıt altına alınmış ve analiz edilmek üzere internet üzerinden kullanıcı bilgisayarına aktarılmıştır. Kayıt altına alınan veriler doğrultusunda elde edilen parametrelere ve bu parametrelerin zamana göre değişim grafiklerine bulgular ve tartışma bölümünde yer verilmiştir.



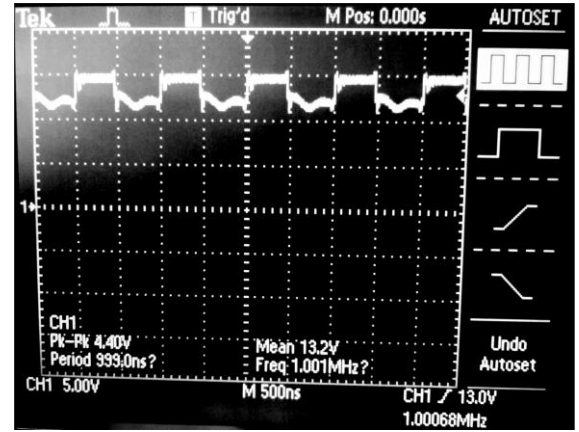
(a)



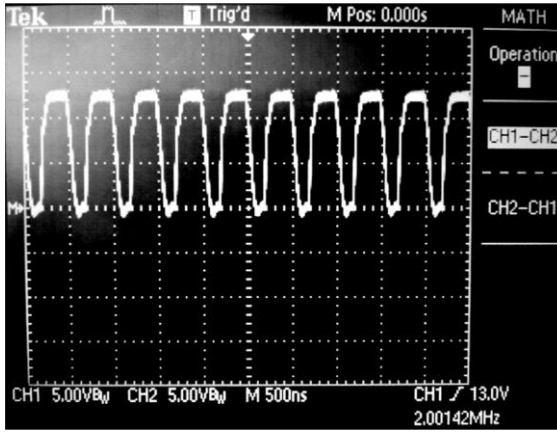
(a)



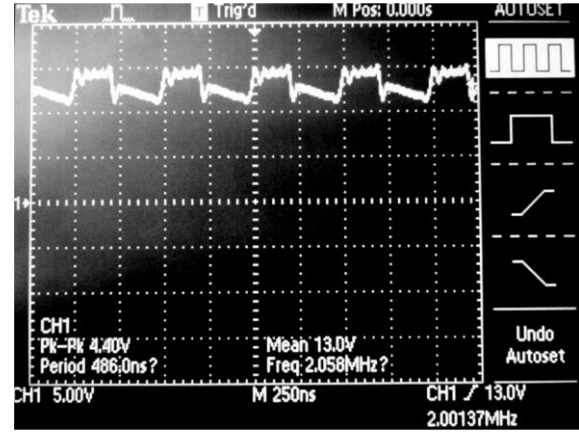
(b)



(b)



(c)



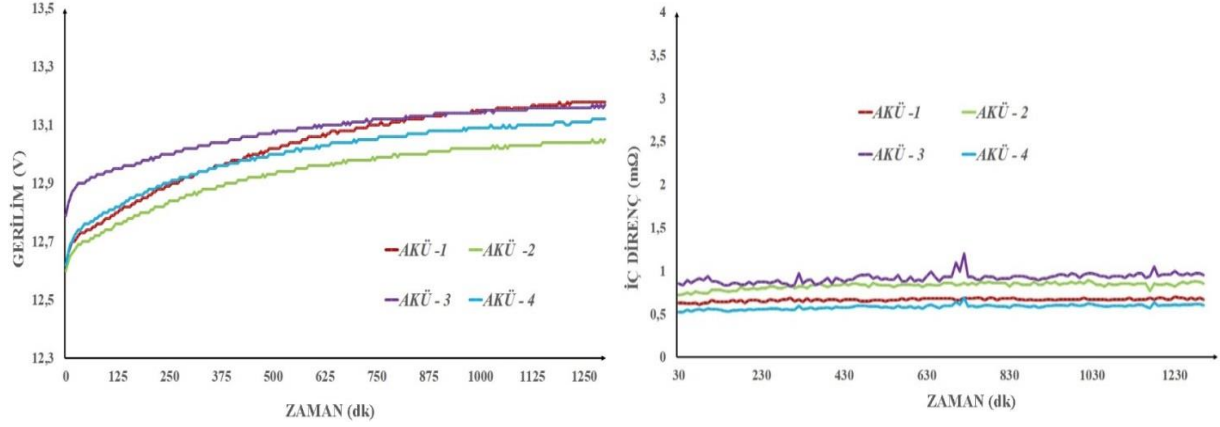
(c)

Şekil 4. Farklı frekans değerleri için üretilen darbe gerilimi değerleri (sol) ve buna karşılık akü kutuplarında ölçülen gerilim değerleri (sağ) (a) 100 kHz ; (b) 1 MHz ; (c) 2 MHz

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

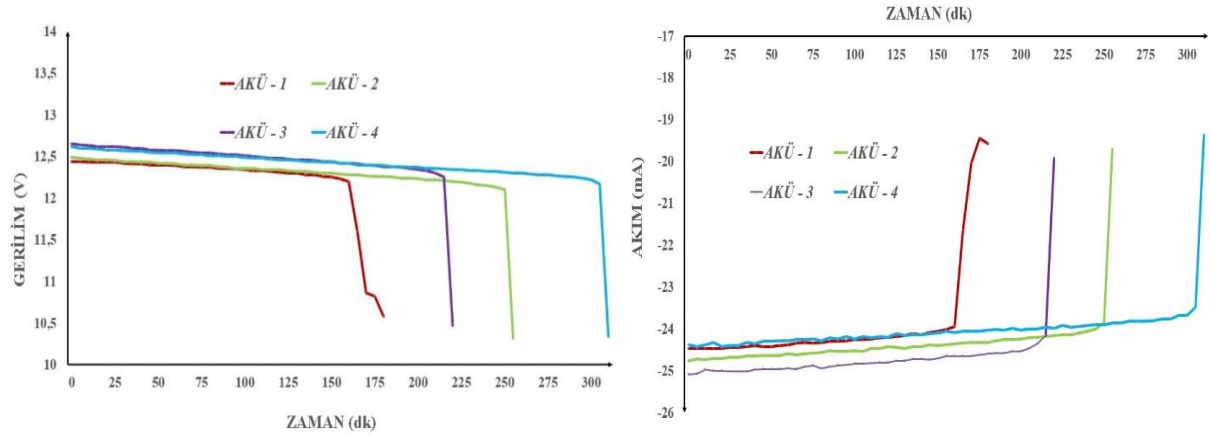
Çalışmada sülfatlanma sorununa daha etkin çözümler üretmek amacıyla gerilim palsleri ile desülfasyon işleminde farklı frekansların etkileri araştırılmıştır. Bu deneysel çalışma kapsamında Literatürde yer alan Kurşun asit akülerin gerilim palsleri ile desülfasyonu işlemi için daha önce denenmemiş olan 1MHz ve 2MHz frekansında ve 13.8 V genliğe sahip gerilim palsleri ile desülfasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Suni yöntemlerle yaklaşık özdeş olarak sülfatlandırılan aküler, dört farklı gruba ayrılarak şarj edilmiştir.

1 nolu akü sabit DC gerilimle şarj edilirken 2, 3 ve 4 nolu aküler sırasıyla 100 KHz, 1 MHz ve 2 MHz'lik gerilim darbeleriyle şarj edilmişlerdir. Bu işlemten sonra her bir akü tekrar özdeş yüklerle bağlanarak akım verebilme kapasiteleri ölçülmüş, desülfasyon işleminde hangi frekansın daha etkin olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyin ilk aşaması olan, tüm akülerin 13.8 V'luk DC gerilimle şarj sürecinde, ölçüm devrelerinden elde edilen, şarj gerilimi ve iç direncin zamana göre değişimi sırasıyla Şekil 5'te verilmiştir. Burada akülerin hemen hemen benzer şekilde şarj olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Akülerin 13.8 V'luk DC ile şarj sırasında, şarj gerilimi ve iç direncin zamana göre değişimi

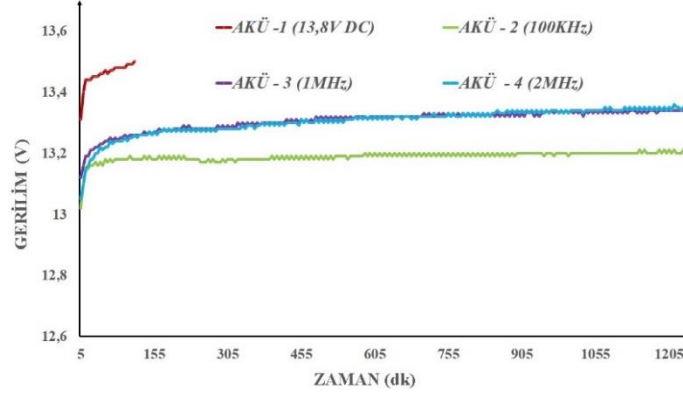
Aküler DC 13.8 V ile tamamen şarj edildikten sonra, standart yük üzerinden (50Ω direnç) deşarj işlemine tabi tutulmuş ve akü kapasiteleri her bir akü için ayrı ayrı ölçülerek Şekil 6'da gösterilmiştir. Buna göre, yüke en uzun süre akım sağlayabilen akünün, yaklaşık 300 dk ile 4 nolu akü ve yüke en kısa süre kapasitesini aktarabilen akünün, yaklaşık 160 dk ile 1 nolu akü olduğu görülmüştür.



Şekil 6. İlk deşarj sırasında akülere ait gerilim-zaman ve akım-zaman grafiği

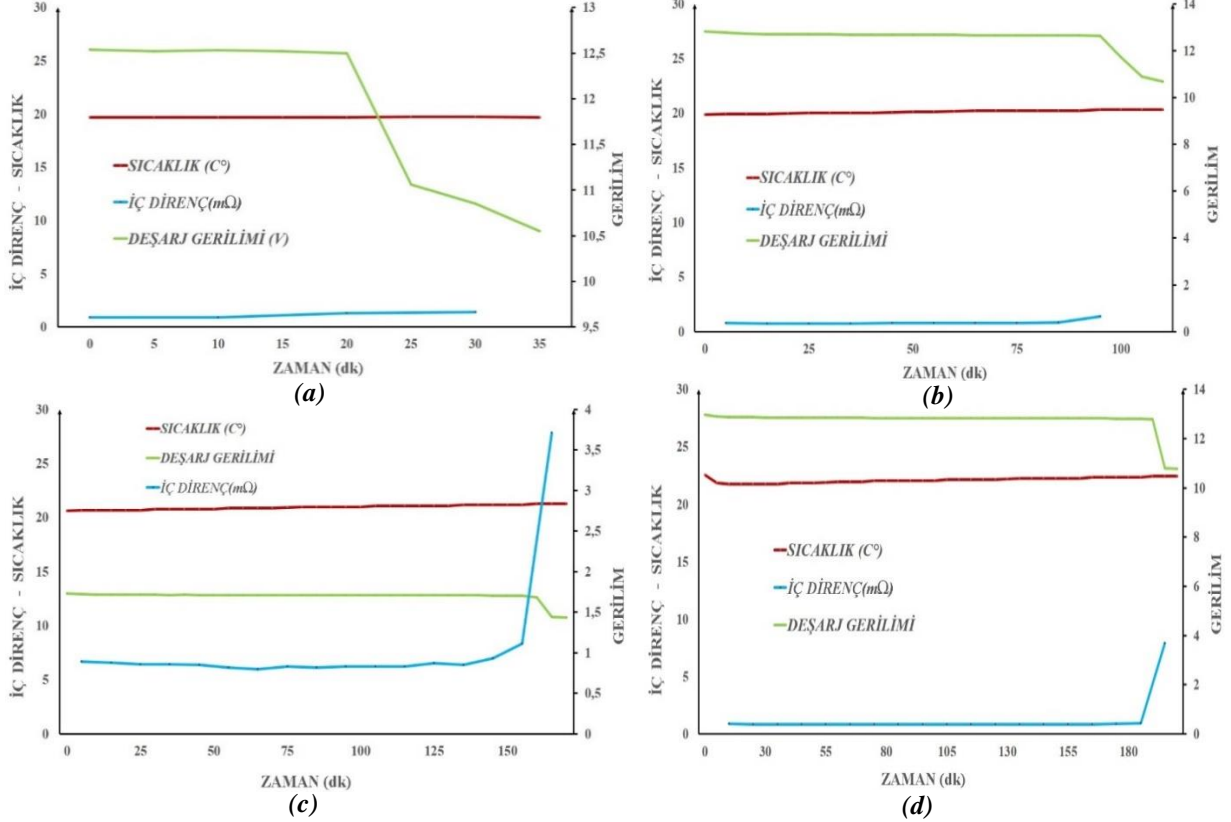
Bir sonraki aşama, Sülfatlandırma sürecidir. Bu süreç bir önceki bölümde açıklanmış ve Şekil 3'te sürecin adımları gösterilmiştir. Bu süreçte aküleri suni olarak sülfatlandırmak amacıyla akülere, kötü kullanım koşullarına eşdeğer sayılabilecek, farklı sürelerde deşarj ve şarj döngüleri içeren işlemler defalarca uygulanmıştır. Sülfatlandırma sürecinde tüm aküler için, deşarj akımının ve deşarj geriliminin düşmesi ile iç dirençte hızlı bir artış olduğu gözlenmiştir. Ancak sülfatlandırma süreci, akü iç direncindeki artışın geri dönülemez noktaya ulaşmaması için sınırlandırılmıştır. Sülfatlandırma süreci sonucunda akü gerilimleri başlangıç durumlarına göre %10 civarında düşmüştür. Tüm akülere hemen hemen eşit koşullarda sülfatlandırma işlemi uygulandıktan sonra, birinci akü 13.8 voltluk DC gerilim ile ikinci, üçüncü ve dördüncü akü ise sırası ile 100 KHz, 1 MHz ve 2 MHz'lik frekans değerine sahip gerilim darbeleri uygulanarak şarj edilmişlerdir. Bu üç aküye uygulanan gerilim darbelerinin görev periyodu %50, genlikleri ise 13.8 voltttur. Şarj veya desülfasyon işlemine başlamadan önce, akülerin

üzerindeki gerilim 13 V civarında ölçülmüştür. Ancak bu değer yanıltıcıdır; zira akülere uygulanan uzun süreli sülfatlandırma döngüsü sonucunda, akü bir süre bekletildikten sonra ölçülen gerilim değeridir. Bu durumda akü yüke bağlandığında, iç direnci yüksek olduğundan, çok düşük kapasite ile çalıştığı görülmüştür. Akülere şarj için uygulanan gerilim darbelerine ait osiloskop görüntüleri ikinci bölümde Şekil 4’te verilmiştir. DC ile ve farklı frekanstaki darbeleriyle şarj sürecinde birinci, ikinci üçüncü ve dördüncü aküye ait şarj geriliminin zamana göre değişimi Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Desülfasyon sürecinde akülerde ölçülen şarj geriliminin zaman göre değişimi

Karşılaştırmalı grafikten görüldüğü üzere en çabuk şarj olan akü, büyük farkla DC 13.8 V ile şarj edilen birinci aküdür. Farklı frekans değerlerine sahip gerilim darbeleriyle şarj edilen aküler, nispeten daha uzun sürede şarj olmaktadır. Farklı frekans değeri ile desülfasyon işlemi uygulanan aküler arasında bir kıyaslama yapıldığında ise, 2 MHz’lik gerilim darbesinin, daha düşük frekanslı gerilim darbelerine oranla, aküyü daha çabuk şarj ettiği görülmektedir. Burada aküler, 100 KHz’lik gerilim darbelerinin uygulandığı durumda en yavaş şekilde şarj olmuştur.

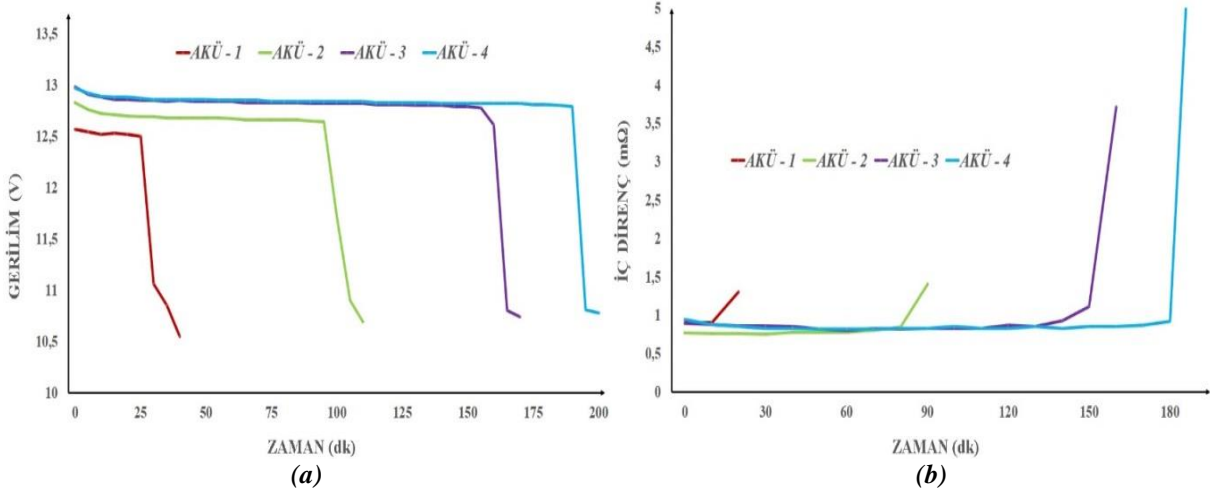


Şekil 8. DA ve farklı frekanslar ile şarj edilen akülerin, özdeş yükler üzerinden deşarj sürecine ait ölçülen gerilim, iç direnç ve sıcaklık değerlerinin zamana göre değişimi. Şarj yöntemleri sırasıyla: (a) DA ile, (b) 100 KHz’lik gerilim darbeleriyle, (c) 1 KHz’lik gerilim darbeleriyle, (d) 1 MHz’lik gerilim darbeleriyle.

Desülfasyon sürecini takiben, akülerin akım verebilme kapasitelerinin ölçüldüğü çalışmanın son deneysel aşaması olan özdeş yükler üzerinden deşarj sürecine geçilmiştir. Burada amaç akülerin sahip oldukları başlangıç gerilimine göre, kapasitelerini ne kadar uzun süre yüke aktarabildiklerini gözlemlemektir. Deşarj sürecinde birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü aküden elde edilen ölçüm parametrelerinin grafikleri Şekil 8’de verilmiştir.

Gerilim darbeleriyle şarj işleminin, akü sıcaklığında yaklaşık 1-2°C’lik bir farka neden olduğu gözlemlenmiştir, ancak bu durum herhangi bir olumsuzluk teşkil etmemektedir. Şarj işlemi sonrasında uygulanan deşarj sürecinde aküler, 50 Ω ’luk yüklere bağlanmış ve akım verebilme kapasiteleri ölçülmüştür. Akülerin sülfatlandırma süreci sonrası gerçekleştirilen şarj sürecinde, 13.8 V DC gerilim ile diğerlerine göre daha kısa sürede şarj olan birinci akünün, deşarj sürecinde akım verebilme kapasitesi en düşük akü olduğu görülmüştür. Bu da DC gerilim ile hızlı şarj olmasına rağmen akünün tam anlamıyla yük depolayamadığına gösterir. Diğer akülere bakıldığında, uygulanan gerilim darbelerinin frekansı arttıkça, akünün akım verebilme kapasitesinin diğer akülere göre arttığı söylenebilir. Bu durum Şekil 9a’da gösterilen karşılaştırmalı grafikte daha açık bir şekilde görülmektedir. Buna göre 2 MHz’lik, 1 MHz’lik ve 100 KHz’lik gerilim darbeleriyle desülfasyon sürecine tabi tutulan 4., 3. ve 2. aküler, sırasıyla 190 dk, 160 dk ve 100 dk’lık sürelerle kapasitelerini yüke düzgün bir şekilde aktarabilirken, DC ile şarj edilen 1. Akü ise sadece 25 dakika boyunca kapasitesini yüke aktarabilmiştir. Bu da desülfasyon amaçlı şarj sonrasında, akım verebilme kapasitelerinin, akülere uygulanan gerilim darbelerinin frekansı ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

Her ne kadar sülfatlandırma sürecinden sonra DC gerilimle şarj olan 1. akünün, gerilim darbeleriyle şarj edilen diğer akülere göre daha hızlı şarj olduğu görülsede kapasitesini yüke uzun süre aktarabilme özelliği açısından diğer akülerin gerisinde kaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin, elektrot plakalarında biriken sülfat moleküllerinin, elektrolit içerisine yeterince geri dönememeleri olduğu düşünülmektedir. Zira akü iç direncinin kısa sürede yükselerek akünün deşarj olması, buna bir göstergedir. Bu durum, desülfasyon sonrası deşarj sürecinde iç direnç değerlerinin karşılaştırıldığı Şekil 9b’de görülmektedir.



Şekil 9. Sülfatlandırma sonrasında desülfasyon amacıyla farklı şekillerde şarj edilen aküler için (a) deşarj geriliminin ve (b) akü iç direncinin zamana göre değişimi. Akü şarj yöntemleri, Akü 1: DC ile, Akü 2: 100 KHz’lik gerilim darbeleriyle, Akü 3: 1 KHz’lik gerilim darbeleriyle, Akü 4: 1 MHz’lik gerilim darbeleriyle.

Sülfatlandırma sonrası farklı şekillerde şarj edilen her bir akü için elde edilen deşarj sürelerinin, sülfatlandırma öncesi durumda bütün akülerin DC ile şarjı sonrası elde edilen ilk deşarj sürelerine (Şekil 6) göre nispeten daha düşük olduğu görülmektedir. Mesela, sülfatlandırma süreci öncesi ilk deşarjda, 4. akünün deşarj süresi yaklaşık 300 dk iken, sülfatlandırma sonrası 2 MHz’lik gerilim darbeleriyle desülfasyon uygulandıktan sonra bu değer 190 dk olmuştur. Tüm akülerde bu süre doğal olarak azalmıştır. Bunun nedeni sülfatlandırma prosesinin tüm akülerin iç dirençlerini arttırarak yüke akım verebilme kapasitelerini olumsuz yönde etkilemesidir. Ancak, deşarj süresindeki bu düşüş, hem sülfatlandırma prosesinden önceki hem de sonraki durum dikkate alınarak her bir akü için oransal olarak

incelendiğinde, 2 MHz, 1 MHz, 100 KHz'lik gerilim darbeleriyle ve DC gerilimle şarj edilen akülerde sırasıyla, %38, %24, %61 ve %82 olarak görülmektedir. Buna göre; her ne kadar sülfatlandırma sürecinden sonra, en uzun süre (190 dk) deşarj akımı verebilen akü, 2 MHz'lik gerilim darbeleriyle desülfasyona tabi tutulan 4. akü olarak görünse de, son deşarj sürecindeki akım verme süreleri, sülfatlandırma öncesindeki deşarj kapasiteleriyle oransal olarak karşılaştırıldığında, aslında en uzun süre deşarj akımı verebilen akünün, desülfasyon sürecinin 1 MHz'lik gerilim darbeleriyle gerçekleştirildiği ve son deşarj süresinde %24 azalma görülen 3. akü olduğu gözlemlenmiştir. Buradan görüldüğü üzere, sülfatlanmış aküleri şarj amacıyla 2 MHz, 1 MHz ve 100 KHz'lik frekanslarda uygulanan gerilim darbeleri ve DC gerilim arasında, aküye kapasite yönünden en olumlu katkıda bulunan 1 MHz'lik gerilim darbeleriyle işlemidir. Bunun sebebinin, akülerde, bu şekilde yüksek frekans darbeleriyle şarj olarak, küçük miktarlarda da olsa meydana gelen desülfasyon olduğu düşünülmektedir.

IV. SONUC ve ÖNERİLER

Çalışmada, özdeş yöntemlerle suni olarak sülfatlandırma prosesine tabi tutulan aküler, doğru akım ile ve farklı frekanslardaki gerilim darbeleriyle şarj edilmiş, uygulanan farklı şarj yöntemlerinin sülfatlanmış akülerin şarj süreci üzerine etkisi, çalışmaya özgü olarak geliştirilen nesnelerin interneti tabanlı bir batarya yönetim ve izleme sistemi kullanılarak incelenmiştir. Buna göre, sülfatlanmış aküleri, sabit DA gerilimle şarj etmenin, her ne kadar hızlı şarj olsalar bile, aküdeki sülfatlanma problemini çözemeyeceği ve aküdeki kapasite kaybına engel olamayacağı görülmüştür. Aküye farklı frekanslarda gerilim darbeleri uygulamanın, akü şarj süresini uzatsa bile, sülfatlanma probleminin çözümüne büyük oranda katkıda bulunabileceği görülmüştür. Yapılan deneylerde, uygulanan frekanslar arasında, desülfasyon için en uygun frekansın 1 MHz olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra deneyde uygulanmayan farklı frekanslarda yapılacak yeni çalışmalar, daha farklı sonuçlar elde edilmesini sağlayabilir. Elde edilen 1 MHz değerinin, bütün sülfatlanma arızası görülen akülerde de geçerli olup olmadığının belirlenmesi için, farklı tip ve kapasiteye sahip akülerde de benzer deneylerin tekrarlanması gerekir. Çünkü plakalarda biriken kristalik Sülfat yapının kalınlığı, elektrotların ne derece korozyona uğradıkları, elektrotlar arası plakanın durumu ve elektrolit yoğunluğu doğrudan iç direnci etkileyen faktörlerdir. Buna göre, farklı desülfasyon prosesi uygulanan akülerde, farklı gerilim darbeleri için daha etkin frekans değerleri elde edilebilir. Yani bu etkin frekans değeri, akü parametrelerinin bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkmakta olup, akünün sülfatlanma ve kapasite durumuna göre değişiklik gösterebilmektedir. Sonuç olarak, sülfatlanma problemi görülen akülerde, doğru akım yerine yüksek frekanslı gerilim darbeleriyle aküyü şarj etmenin, akünün kapasite kaybını minimize etmek adına daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yöntemin daha geniş deney imkânları sağlanarak, sulu tip Kurşun asit, Li-Po, Ni-Cd ve Li-İyon bataryalara da uygulanması planlanmaktadır. Bu şekilde farklı deney setlerinden elde edilecek sonuçlarla, önümüzdeki süreçte arızalı bir aküye ait parametreler ölçülerek, akü için en uygun şarj veya iyileştirme yöntemi belirlenebilecektir.

V. KAYNAKLAR

- [1] K. L. Man, E. G. Lim, M. Leach, J. K. Lee, ve K. K. Kim, "Simulation and analysis of desulfator for smart battery system," in *2014 Int. SoC Design Conf. (ISOCC)*, 2014, ss. 173–174.
- [2] A. M. Cao-Paz vd., "A multi-point sensor based on optical fiber for the measurement of electrolyte density in lead-acid batteries," *Sensors*, c. 10, s. 4, ss. 2587–2608, 2010.
- [3] S. Schilling, "Ensuring lead-acid battery performance with pulse technology," in *Proc. 14th Ann. Battery Conf. on Applications and Advances*, USA, 1999, ss. 247-252.
- [4] H. Karami ve R. Asadi, "Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries," *J. Power Sources*, c. 191, s. 1, ss. 165–175, 2009.






- [5] E. M. Laadissi, A. E. Filali, ve M. Zazi, "Impact of Pulse Voltage as Desulfator to Improve Automotive Lead Acid Battery Capacity," *Int. J. Adv. Comput. Sci. Appl.*, c. 8, s. 7, ss. 522–526, 2017.
- [6] I. Mizumoto, Y. Yoshii, K. Yamamoto, ve H. Oguma, "Lead-acid storage battery recovery system using on–off constant current charge and short–large discharge pulses," *Electron. Lett.*, c. 54, s. 12, ss. 777–779, 2018.
- [7] R. Jolly ve C. Rhin, "The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene," *Resour. Conserv. Recycl.*, c. 10, s. 1–2, ss. 137–143, 1994.
- [8] T. Jiramoree, P. Paisuwanna, ve S. Khomfoi, "A multilevel converter charger utilizing superimposed pulse frequency method for prolonging lead-acid battery lifetime," in *8th Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technol. (ECTI) Association of Thailand - Conf. 2011*, Khon Kaen, Thailand, 2011, ss. 768-771
- [9] A. Singh, P. B. Karandikar, ve N. R. Kulkarni, "Mitigation of sulfation in lead acid battery towards life time extension using ultra capacitor in hybrid electric vehicle," *J. Energy Storage*, c. 34, s. 102219, 2021.
- [10] W. Jamratnaw, "Desulfation of lead - acid battery by high frequency pulse," in *14th Int. Conf. on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technol. (ECTI-CON)*, Phuket, Thailand, 2017, pp. 676-679.
- [11] H. Karami, B. Masoomi, ve R. Asadi, "Recovery of discarded sulfated lead-acid batteries by inverse charge," *Energy Convers. Manag.*, c. 50, s. 4, ss. 893–898, 2009.
- [12] Y. Gang, Z. Dao-Wei, ve Z. S. S. Yan, "Experiment study on effect of different parameters pulses on the battery plate sulfuration," *Int. J. Electrochem. Sci.*, c. 9, s. 11, ss. 6431–6437, 2014.
- [13] X. D. G. Gumeru, A. B. Caberos, S. C. Huang, W. R. Liou, ve J. C. Lin, "A variable duty cycle pulse train charger for improving lead-acid battery performance," in *2017 Asian Conf. on Energy, Power and Transportation Electrification (ACEPT)*, Singapore, 2017, pp. 1-4,
- [14] Y. Shi, C. D. Rahn, ve C. A. Ferone, "Capacity Recovery Of A Sulfated Lead-Acid Battery Using Pressure Feedback Charging Control," in *ASME 2012 5th Ann. Dynamic Syst. and Cont. Conf. joint with the JSME 2012 11th Motion and Vib. Conf. (DSCC2012-MOVIC2012)*, Florida, USA, 2012, pp. 287–291.
- [15] M. Köseoğlu ve Ö. F. Aydın, "Nesnelerin interneti tabanlı batarya yönetim sistemi tasarımı ve uygulaması," in *III. Uluslararası Battalgazi Bilimsel Çalışmalar Kong.*, Malatya, 2019, ss. 778–787.
- [16] U. Hunkeler, H. L. Truong, ve A. Stanford-Clark, "MQTT-S – A publish / subscribe protocol for wireless sensor networks," in *2008 3rd Int. Conf. on Commun. Syst. Software and Middleware and Workshops (COMSWARE '08)*, Bangalore, India, 2008, ss. 791–798.
- [17] P. Fremantle, B. Aziz, J. Kopecky, ve P. Scott, "Federated identity and access management for the internet of things," in *Proc. Int. Work. Secur. Internet Things (SIoT 2014)*, Wroclaw, Poland, 2014, ss. 10–17.
- [18] R. A Light, "Mosquitto: server and client implementation of the MQTT protocol," *J. Open Source Softw.*, c. 2, s. 13, 265, 2017.
- [19] P. Bellavista, C. Giannelli, ve R. Zamagna, "The PeRvasive environment sensing and sharing solution," *Sustainability*, c. 9, s. 4, 585, 2017.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Elektro Galvaniz İşleminin St37 Ankraj Elemanının Korozyon Mekanizmasına Etkisinin Araştırılması

 Muhammed MARAŞLI ^{a,*},  Volkan AKMAZ ^{a,*},  Menderes KAM ^b,  Kader DİKMEN ^a,
 Hüsnü GERENGİ ^c

^a Fibrobeton Yapı Elemanları San. ve İnşaat A.Ş. Ar-Ge Merkezi, Düzce, TÜRKİYE

^b Makine ve Metal Teknolojileri, Dr. Engin PAK Cumayeri MYO, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^c Korozyon Araştırma Laboratuvarı, Makine Mühendisliği Bölümü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: volkanakmaz@hotmail.com

DOI: 10.29130/dubited.938836

Öz

Düşük karbonlu çelik alaşımları; başta inşaat, otomotiv, beyaz eşya ve petrokimya olmak üzere birçok üretim sektöründe, fiyat /performans oranı göz önünde bulundurularak yoğun miktarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, cam elyaf katkılı beton (GRC: Glassfibre Reinforced Concrete) ile birlikte kullanılan elektro galvanizli ve galvanizsiz St37 ankraj pad elemanının, %3.5 NaCl ortamındaki korozyon mekanizması Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon (TP) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Elektro galvaniz işleminin, ankraj pad elemanını %3.5 NaCl ortamında yaklaşık 3.2 kat daha iyi koruduğu belirlenmiştir. İki saat boyunca açık devre potansiyelleri (OCP) incelenmiş ve elektro galvaniz işlemi uygulanmamış metalin potansiyel değişimi yaklaşık 235 mV olurken, elektro galvaniz işlemi uygulanmış metalde bu değişim sadece 9 mV olmuştur. Deney öncesi ve sonrası optik resimlerle metal yüzeyindeki deformasyonların elektrokimyasal verileri desteklediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektro galvaniz, Korozyon, %3.5 NaCl, St37

Investigation of the Effect of Electro Galvanizing Process on Corrosion Mechanism of St37 Anchorage Element

ABSTRACT

Low carbon steel alloys; is used extensively in many production sectors, especially in construction, automotive, white goods and petrochemicals, considering the price / performance ratio. In this study, the corrosion mechanism of electro galvanized and non-galvanized St37 anchor pad element used with glass fiber reinforced concrete (GRC: Glassfibre Reinforced Concrete) in 3.5% NaCl environment was investigated using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Potentiodynamic Polarization (TP) methods. It was determined that the electro galvanization process protected the anchor pad element 3.2 times better in 3.5% NaCl environment. The open circuit potentials (OCP) were examined for two hours and the potential change of the metal that was not electro galvanized was approximately 235 mV, while this change was only 9 mV in the electro galvanized metal. It was seen that the deformations on the metal surface supported the electrochemical data with the optical pictures taken before and after the experiment.

Keywords: Electro galvanize, Corrosion, 3.5% NaCl, St37

I. GİRİŞ

Ülkemizde çok sayıda sanayi kuruluşu bulunmaktadır. Bu sanayi kuruluşları, üretim alanlarında çok sayıda malzemeye ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde yapı ihtiyaçlarının karşılanmasının yanı sıra yeni yapılar inşa etmek ve bu yapıların da şehir merkezinde olması ile birlikte yeni ihtiyaçlara yeni çözümler üretilmesini gerektirmiştir. Bu bağlamda, teknolojiye bağlı olarak, ön yapımlı betondan ön dökümlü betona (prekast) geçiş olmuştur [1].

Sanayi kuruluşlarında en çok tercih edilen malzemelerden biri St37 çeliği, genel yapı malzemelerinde yaygın olarak kullanılır. Sıcak üretim ile elde edilen çeliğin yeniden işlem yapılarak soğuk çekme sonucunda imal edilen St37 çeliğidir. Bu işlem neticesinde malzemeye yeni özellikler kazandırarak daha dayanıklı hale gelmiş olur. Bu çelik, daha ekonomik olduğundan dolayı birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar; yapı malzemeleri, gemi inşası, ağır sanayi inşaatları, bisiklet, mobilya ve çelik eşyalar vb. gibidir [2, 3]. Ayrıca, otomotiv parçalarında, makine parçalarında ve millerde kullanılır. Karbon değerinin düşük olmasından dolayı kaynak kabiliyetleri ve mukavemetleri yüksek olan yapı çelikleridir. Bu özelliklerinde dolayı montaj anında ve montaj sonrası kaynak olmasına ihtiyaç duyulan makine elemanları ve bileşenlerinde uygun olmaktadır. Bu gibi özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilir [4, 5]. St37 ile ilgili yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde, Ansys paket programında sonlu elemanlar yöntemi kullanılmış ve St37 (3 mm kalınlık) üç boyutlu modellemesi gerçekleştirilmiştir. Malzemenin orta noktasına 50 MPa uygulanmış, eksenlere göre mekanik gerilim analizleri gerçekleştirilmiş ve analizler sonucu St37 çeliğinin mekanik gerilim dağılımlarına bakıldığında basınca göre mesnetlere uyguladığı etkinin arttığı gözlenmiştir [6]. Yarı rijit bağlantılı yapıda olan çelik taşıyıcı sistemlerin mekanik davranışları sayısal ve deneysel olarak incelenmiştir [7]. Çeliklerde oluşan kalıntı gerilmeleri incelemek için köşe birleştirmelerine farklı eğim, farklı ısı girdisi ile deneyler ve sonlu elemanlar analizi yapılmıştır. Bunun sonucunda işlem parametrelerinin kalıcı gerilmeler üzerine etkisini detaylı olarak araştırılmıştır [8].

Cam elyaf katkılı beton - GRC (Glassfibre Reinforced Concrete), prekast sektörünün en çok duyulan teknik terimleri arasında bulunmaktadır. Cam elyaf, çimento ve yapı kimyasalları katkılı beton tipi dayanıklıdır. Geleneksel olarak hazırlanan betonlara göre çarpma, basınç ve bükülme dayanımlarının yüksek olması, bina cephelerinde çok tercih edilen bir seçenek olarak daha yeni tasarımlara zemin hazırladığı görülmektedir. Ülkemiz, deprem kuşağında bulunmasından dolayı prekast uygulamalarını seçmek büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, dış duvara gerek olmadan hem bina üzerine gelecek fazla yükü azaltırken, hem de hafiflik avantajı sayesinde dayanıklılık da sağlamaktadır [9].

Alkaliye dayanıklı cam elyaf katkılı beton türü olan Fibrobeton, 10-15 mm kalınlıkta üretilmektedir. Çeşitli kalıplara döküm kolaylığı açısından ve daha kolay kalıplama ile iyi bir dekorasyon malzemesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, çelik ile takviye edilmesi ile istenilen geometrik şekilde panel olarak iyi bir cephe kaplama malzemesi olarak, yüksek dayanıma sahip ve uzun ömürlü bir yapı malzemesidir [10]. Literatürde, cam elyaf katkılı prekast beton cephe panelleri bir alan çalışması yapılarak ayrıntılı olarak incelenmiş ve binalarda performans değerlendirmesi yapılmıştır. Çok sayıda üretim ve performansla ilgili avantajları, uygulama avantajları ve dezavantajlara sahip olduğu görülmüştür [1].

Yapım yöntemleri arasında iki tür bulunmakta olup, bunlar premix ve spray sistemlerdir. Hazırlanan karışım kalıp içerisine dökülürse premix, püskürtme yapılırsa spray olarak isimlendirilir. Üretimi yapılacak olan parçanın tamamının dolu olması istendiğinde genellikle premix yöntemi seçilir. 4-5 cm üzerindeki yüzey hareketliliklerinde malzemenin ağırlığını azaltmak amacıyla 12-16 mm arasında spray metodu ile üretim yapılır. Temelde üç farklı kalıp tipi kullanılır. Bunlar, ahşap, polyester ve silikon kalıplardır. Döküm sayısına ve kalıbın üzerinde yapılacak dekoratifleğe göre kalıp tipi belirlenir. Kalıpların efektif kullanılması üretim başına maliyetleri düşüreceği için fiyat üzerinde önemli bir rol oynar. Üretimi yapılacak GRC prekast cephe kaplamalarının hesaplamalar sonucunda statik hesaba göre karkaslı ya da padli üretimi yapılmaktadır. Pad, genellikle küçük ve metal konstrüksiyon altyapısına imkan vermeyen durumlarda kullanılır. Her iki bağlantı türünde de fleks çubuk adı verilen Q8 çelik

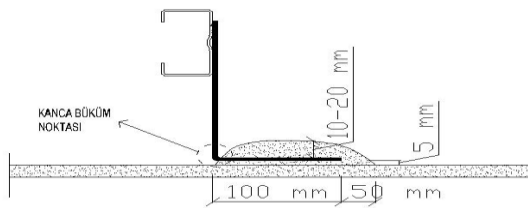
çubuklar kullanılarak deprem yüklerinin panelde absorbe edilmesine imkan verir. Karkaslı sistemde ise, padlerin üzerlerinde kaynakla sabitlenmiş kutu profil yer almaktadır. Kutu profilin üzerinde halfen c kanalı kaynatılmakta ve L ankrajlarla ana konstrüksiyona bağlantı gerçekleştirilmektedir. Kaynak yapılırken yüksek ısı oluşur ve kaynak yapılan profilin yüzeyinde madde kaybı yaşanır. Ayrıca yüksek ısı çelik içerisindeki suyun azalmasına ve malzemenin gevrekleşmesine sebebiyet verir. Beton esaslı prekast cephe panellerinde katmanların birbirine bağlanması ve yük paylaşımını sağlamak için farklı bağlantı elemanları bulunmaktadır. Bunların seçerken panellerin özelliklerini göz önünde bulundurulması gerekmektedir [9, 10].

Katkılı betona sahip cephe panellerinde, bağlantı elemanlarının kullanılacağı alana ve işlevine göre birçok görevi bulunur. Bu görevler; katmanlar arası yatay kuvvetleri aktarmak, katmanlar arası yük aktarımını sağlamak, katmanları bir arada tutmak ve panelde sehim - kayma direnci sağlamaktır. Katmanlı panellerde bulunan bağlantı elemanları farklı şekil, boyut ve malzemelerden oluşmaktadır. Bu bağlantılardan bazıları; metal, plastik, kaynaklı tel kafes, lifli kompozit bağlantı ya da dolu beton yüzeyler şeklinde olabilir. Bağlantı elemanlarının panelin boyutlarına, ağırlıklarına ve istenildiği performansa göre olması gerekir [1, 10, 11, 12]. Bağlantı elemanları panele uygun olarak seçilmeli ve üretimde yalıtım katmanının zarar görmesi ve ısı köprüsü oluşmasına izin verilmemelidir. Bu yüzden, beton esaslı panellerde ısı iletim katsayısı düşük lifli kompozit bağlantı elemanları seçilmektedir. Ankraj sistemleri, panelin boyutuna, formuna ve taşınacağı araca göre farklılık göstermektedir. Panellerde vidalı, geçmeli, kablolu veya kelepçeli ankraj sistemleri tercih edilmektedir [13].

Bu çalışmada, GRC ile birlikte kullanılan elektro galvanizli ve galvanizsiz St37 ankraj pad elemanının, %3.5 NaCl ortamındaki korozyon mekanizması Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon (TP) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

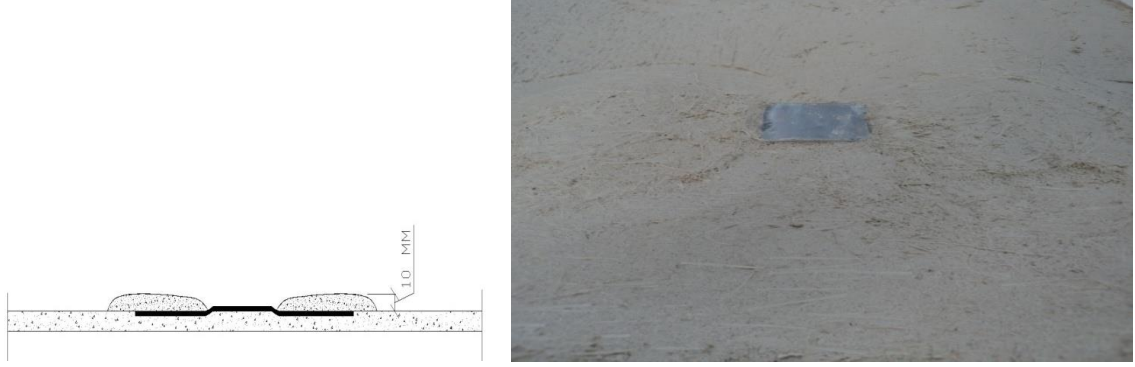
II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, bir adet pad kancasının padlenmesinde 450-500 gr harç kullanılır. Çift kancalı bağlantılarda harç miktarı 600-650 gr olarak alınır. Pad sayısına göre kullanılacak pad harcı hazırlanır. Şekil 1’de gösterildiği gibi pad kancalarının üzerine harç yerleştirilir. Bu işlemin gerçekleştirilmesinde özellikle kanca büküm noktasının açıkta kalmasına dikkat edilmelidir.



Şekil 1. Pad sayısına göre kullanılacak harcın hazırlanması.

Ankraj yerleştirme işlemi özel durumlar hariç dökümün son katı atılır atılmaz gerçekleştirilir, Ankraj teknik resimde belirtilen ölçülerde yerleştirilir ve ankraj kenarları Şekil 2’deki gösterildiği gibi harç ile kapatılır. Ankrajın montaj için kullanılacak kısımları açıkta kalmalıdır ve bu kısımlara harç bulaşmamalıdır.



Şekil 2. Ankrāj kenarlarının harç ile kapatılması.

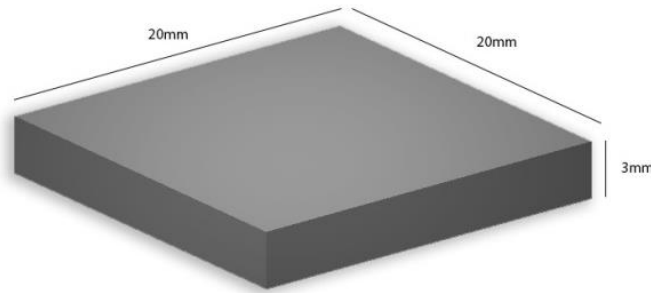
A. ELEKTROKİMYASAL ANALİZLER (OCP-EIS-TP)

Deneyde kullanılan elektro galvaniz uygulanan St37 çeliğine ait numunenin kimyasal bileşimi Tablo 1’de gösterilmiştir. St37 çeliği Erk Demir Çelik San. ve Tic. A.Ş firmasından temin edilmiştir [16]. Elektro galvaniz işlemi ise Ateş Galvaniz firmasında yapılmıştır [17]. Galvaniz kalınlığı Elcometer 456 F cihazı kullanılarak ölçülmüş ve kalınlığın 10-15 μ olduğu tespit edilmiştir.

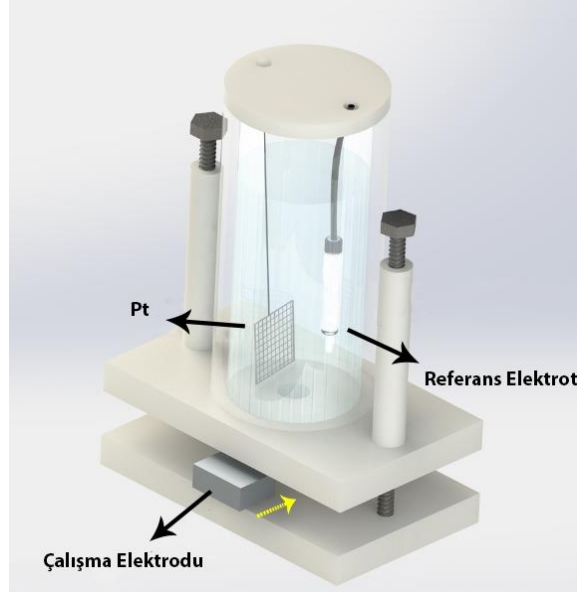
Tablo 1. St37 metalinin kimyasal bileşimi (wt. %).

| Metal | C | Mn | P | N | S | Si |
|-------|------|------|------|-------|-------|------|
| St37 | 0,22 | 1,40 | 0,05 | 0,009 | 0,045 | 0,30 |

Elektrokimyasal testler için numuneler Şekil 3’te gösterildiği gibi ölçülendirilip, Şekil 4’te gösterilen düzenek kullanılarak oda sıcaklığında OCP, EIS ve TP deneyleri yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Kullanılan numunelerin sadece 0.785 cm^2 ’lik kesit alanı korozif ortama maruz bırakılmıştır. GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA cihazı elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.



Şekil 3. Elektrokimyasal testler için kullanılan numunelerin ebatları.



Şekil 4. Elektrokimyasal testler için kullanılan deney düzeneği.

OCP ölçümleri sonrası EIS ve ardından TP deneyleri aynı numuneye uygulanmıştır. Her bir ölçüm 7 defa yapılmış ve ortalama değere en yakın veriler burada sunulmuştur. Çalışma elektrotunun yüzeyi 400-2000 sınıflardaki zımpara kâğıtları ile iyice zımparalanarak yüzeyin pürüzsüz olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, numunenin yüzeyi saf suyla yıkanarak, asetonla silinip iyice kurutulmuştur. Korozif ortam olarak kullanılan %3.5 NaCl çözeltisi, elektrokimyasal ölçümler öncesi çözelti 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış daha sonra korozyon hücresine ilave edilmiştir.

B. OPTİK GÖRÜNTÜLEME

Deney öncesi ve TP yöntemi sonrası, kullanılan çalışma elektrotunun yüzeyi BAB marka [18] ters mikroskopla incelenmiştir (Şekil 5). Plan Akromatik 20X/0.35 (S) objektif kullanılarak 100x büyütme ile oda sıcaklığında inceleme yapılmıştır.

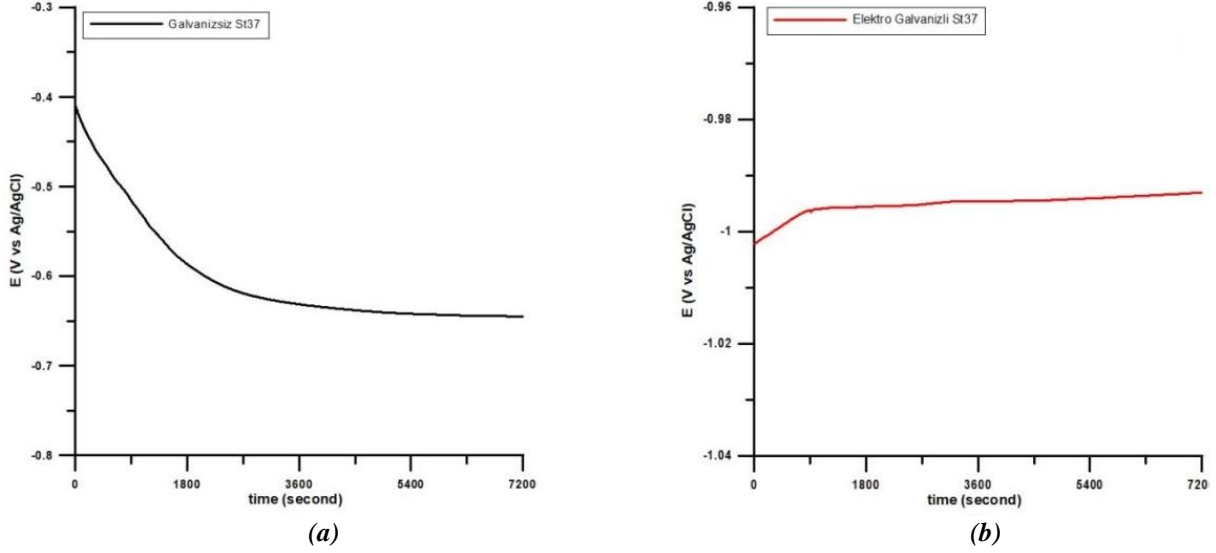


Şekil 5. Ters Metalurji Mikroskobu.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. OCP ANALİZİ

Şekil 6'da galvanizsiz ve galvanizli numunelerin 2 saat boyunca referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl'e karşı potansiyel değişimi gösterilmiştir.



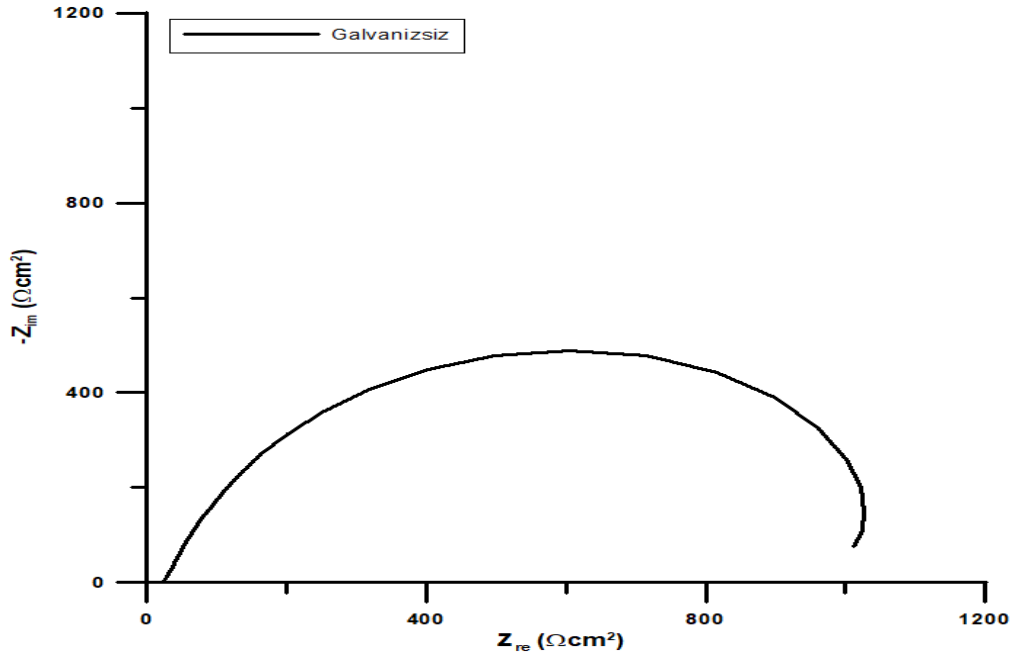
Şekil 6. Galvanizsiz (a) ve galvanizli (b) çalışma elektrotlarının zamana bağlı potansiyel değişimi.

Galvanizsiz çalışma elektrotun potansiyeli yaklaşık 3600 saniye boyunca katodik yönde azalmıştır. Deney öncesi -410 mV olan elektrot potansiyeli, 3600 saniye sonunda -630 mV olarak ölçülmüştür. Bu değişim, deneyin ilk 3600 saniyesi boyunca sistemin stabil olmadığını göstermektedir. 3600 saniye sonunda sistem dengeye gelmiş ve deney bitiminde (7200 saniye sonunda) ölçülen elektrot potansiyeli -645 mV olmuştur. Bu bulgu, çalışılan bu sistem için EIS ölçümleri öncesi 7200 saniye olarak belirlenen bekleme süresinin doğru bir seçim olduğunu göstermektedir.

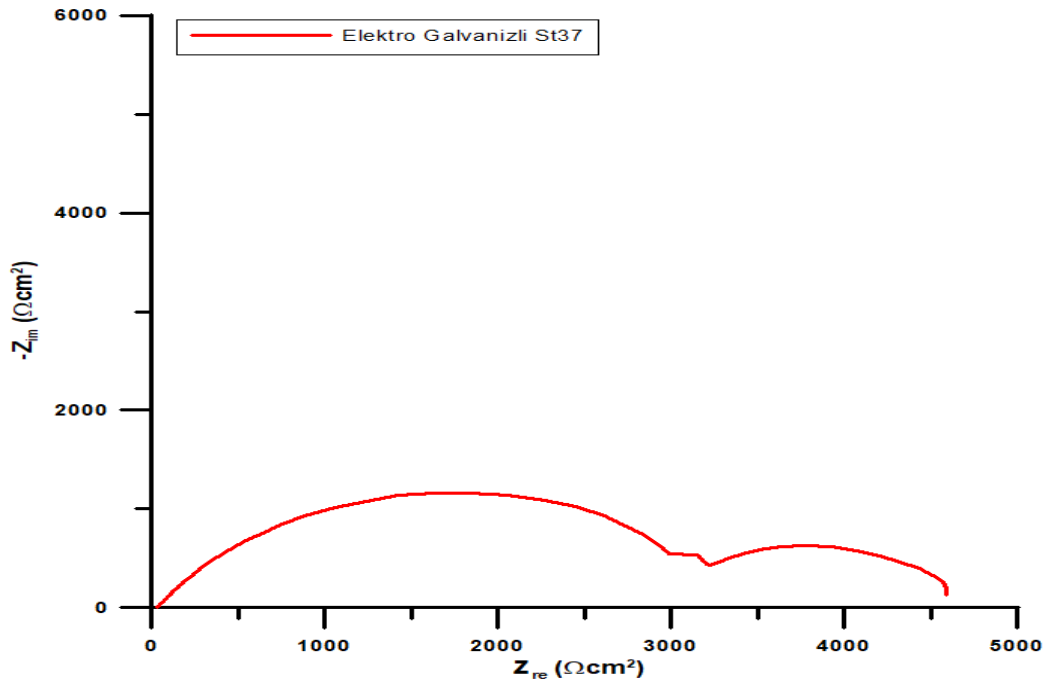
Galvanizli elektrotun potansiyeli beklendiği gibi daha katodik bölgede -1002 mV olarak ölçülmüştür. Deney bitimine kadar bu potansiyel değişimi korozyon etkisiyle sadece 9 mV değişmiştir. Bu potansiyel değişimin daha iyi gözükmesi için galvanizsiz elektrotun zamana bağlı potansiyel değişimi Şekil 6'da ayrıca gösterilmiştir.

B. EIS ANALİZİ

OCP ölçümleri sonrası EIS ölçümleri 100.000-0.01 Hz frekans aralığında yapılmıştır. EIS ölçümleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri galvanizsiz ve galvanizli numuneler için Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir.

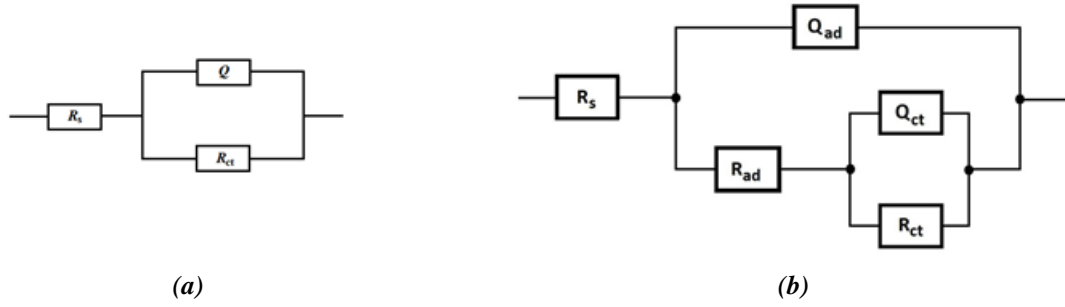


Şekil 7. Galvanizsiz numunenin EIS ölçümleri sonunda elde edilen Nyquist diyagramı.



Şekil 8. Galvanizli numunenin EIS ölçümleri sonunda elde edilen Nyquist diyagramı.

Nyquist eğrilerinin doğru analiz edilmesi için uygun devrenin belirlenmesi son derece önemlidir [19]. Bu analizler için ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır [20]. Deneysel ve devrenin öngördüğü hesaplanan verilerin uyumunun olabildiğince yüksek olması amaçlanmaktadır. Şekil 4'te belirtilen Nyquist diyagram R(QR) devresi kullanırken, galvanizli numuneye ait Nyquist diyagramı R(Q(R(QR))) devresi kullanılmıştır. Kullanılan devrelerin diyagramları Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Galvanizsiz St37 (a) ve elektro galvanizli (b) ankraj pad elemanının %3.5 NaCl ortamında korozyonunun EIS yöntemiyle elde edilen verilerin analiz edildiği devreler.

Devrede belirtilen her bir elektrokimyasal parametre bir anlam ifade etmektedir [21]. R(QR) devre modelinde sırasıyla; R_s : Çalışma ile referans elektrotlar arasındaki çözelti direncini, Q: sabit faz elemanını ve R_{ct} : Metal yüzeyindeki yük transfer direncini göstermektedir [22].

R(Q(R(QR))) devre modelinde üç tane direnç (R) değerinin olduğu görülmektedir. Bunlar sırasıyla yukarıda tanımlandığı gibi R_s , R_{ct} ve metal üzerindeki kaplamanın direncini (R_{ad}) ifade etmektedir. Kullanılan bu devrelerle elde edilen veriler Tablo 2 ve Tablo 3'te gösterilmiştir.

Tablo 2. Galvanizsiz St37 ankraj pad elemanının %3.5 NaCl ortamında korozyonunun EIS yöntemiyle elde edilen analiz sonuçları.

| Ortam | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | $Y_o \times 10^{-3}$ ($\mu\Omega s^n \text{ m}^{-2}$) | n | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|-----------|------------------------------------|--|------|---------------------------------------|
| %3.5 NaCl | 24.16 | 1.07 | 0.81 | 1169 |

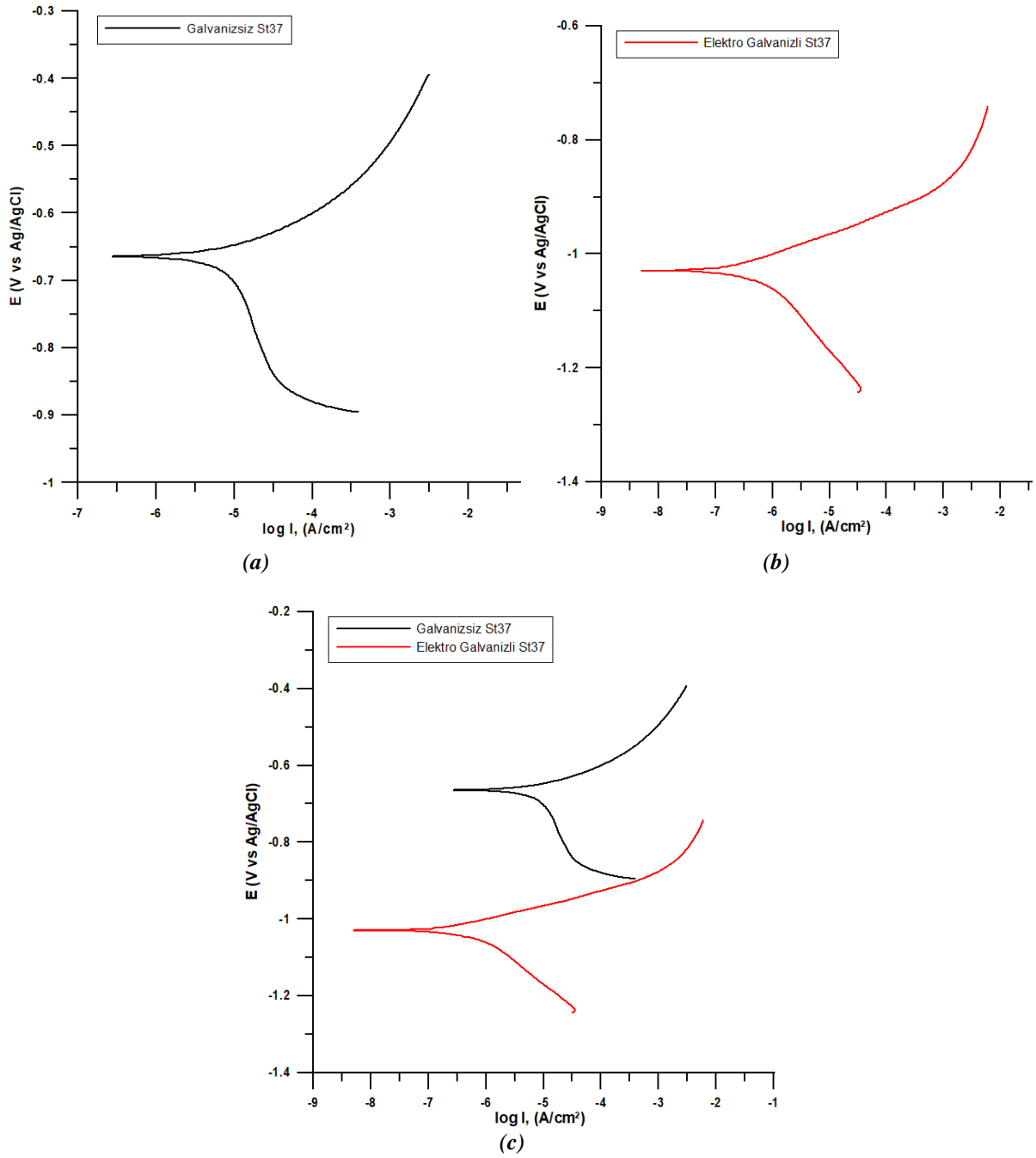
Tablo 3. Elektro galvanizli St37 ankraj pad elemanının %3.5 NaCl ortamında korozyonunun EIS yöntemiyle elde edilen analiz sonuçları.

| Ortam | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | $Y_o \times 10^{-3}$ ($\mu\Omega s^n \text{ m}^{-2}$) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | n | R_{ad} ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|-----------|------------------------------------|--|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| %3.5 NaCl | 30.31 | 1.69 | 3593 | 1 | 997 |

Tablo 2'de R_{ct} değeri $1169 \Omega \text{ cm}^2$, yüzey pürüzlülüğün bir ifadesi olan "n" değeri 0.81 olduğu görülmektedir. "n" değeri $0 < n < 1$ arasında olduğu için bu değer Tablo 3'te belirtildiği gibi 1 olması metalin korozyona karşı elektro galvaniz işlemi ile korunduğunun bir göstergesidir [23]. Elektro galvaniz ile metal yüzeyinde $997 \Omega \text{ cm}^2$ değerinde bir kaplama direnci olduğu görülmektedir. Ayrıca elektro galvaniz işlemi ile metalin R_{ct} değeri, 3.07 kat artarak $3593 \Omega \text{ cm}^2$ değerine çıkmıştır.

C. TP ANALİZİ

EIS ölçümleri sonrası hücre sökülmeden TP yapılmıştır [24]. Elde edilen Tafel diyagramları Şekil 10'da gösterilmiştir. Gamry Echem Analyst V6.33 programı kullanılarak elde edilen parametreler Tablo 4'te gösterilmiştir.



Şekil 10. Galvanizsiz St37 (a) ve elektro galvanizli (b) ankraj pad elemanının %3.5 NaCl ortamında korozyonunun TP yöntemiyle elde edilen Tafel diyagramları, (c) Elde edilen iki diyagram karşılaştırılması.

Tablo 4. Galvanizsiz ve elektro galvanizli ankraj pad elemanının %3.5 NaCl ortamında korozyonunun TP yöntemiyle elde edilen analiz sonuçları.

| Numune | E_{corr} (mV/Ag/AgCl) | i_{corr} ($\mu A/cm^2$) | β_a (mV/dec) | β_c (mV/dec) |
|--------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Galvanizsiz | -664 | 21 | 72 | 350 |
| Elektro Galvanizli | -1030 | 1.9 | 40 | 62 |

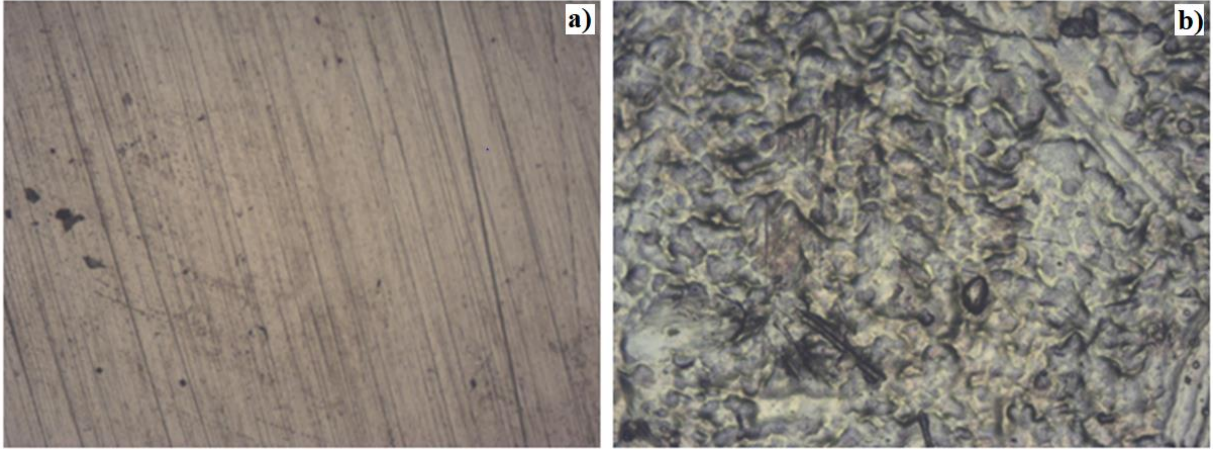
Galvaniz uygulamasının korozyon akım yoğunluğu değerinde (i_{corr}), yaklaşık 11.05 kat azalmaya neden olduğu görülmektedir. i_{corr} değerindeki azalma; çalışılan numunenin daha az korozyona uğradığını göstermektedir [24]. Galvanizsiz numunenin korozyon potansiyeli (E_{corr}) -664 mV iken galvaniz işlemi

ile bu potansiyel daha katodik yöne -1030 mV'a kaymıştır. Anodik Tafel sabiti (β_a) her iki numune için çok az değişmiştir. Bu korozyon mekanizmasının katodik mekanizma üzerinde yürüdüğünü göstermektedir. Elde edilen bu bulgular EIS verilerini desteklemektedir.

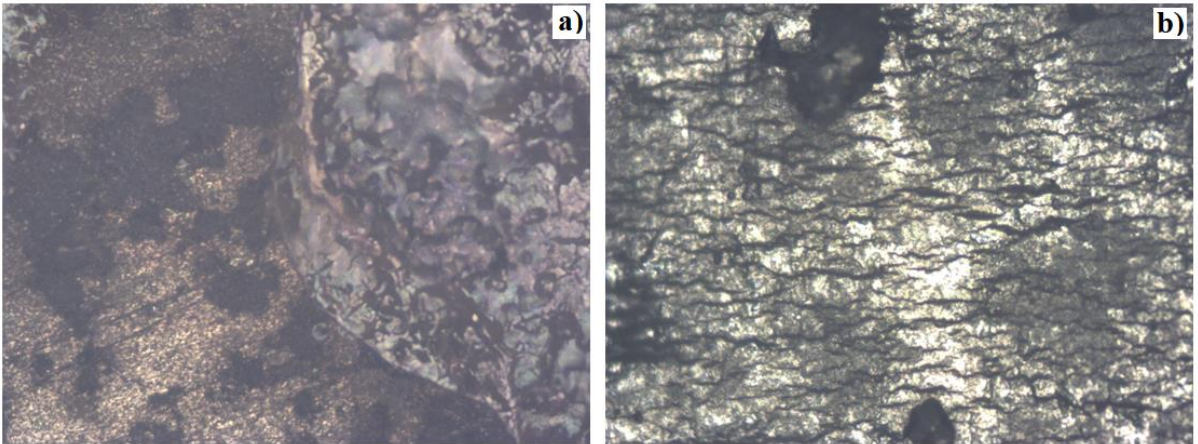
D. OPTİK GÖRÜNTÜ ANALİZİ

Optik görüntü analizleri için numunelerden alınan görüntüler Şekil 11'de deney öncesinde (a) Galvanizsiz St37 ve (b) Elektro galvanizli olarak verilmiştir. Şekil 12'de ise deney sonrası (a) Galvanizsiz St37 ve (b) Elektro galvanizli olarak sunulmuştur.

Optik görüntü analizine göre; deney öncesinde (Şekil 11) yapılan görüntü incelemesinde Galvanizsiz St37 (a) ile elektro galvanizli (b) arasında net bir şekilde galvaniz işleminin etkileri görülmektedir. Deney sonrasında (Şekil 12) yapılan görüntü analizinde; Galvanizsiz St37 (a) ile elektro galvanizli (b), deney öncesi sonuçları ile karşılaştırıldığında Galvanizsiz St37 numunesinin bariz bir şekilde daha fazla korozyona uğradığı, elektro galvanizli numunenin ise daha az korozyona uğradığı gözlenmiştir. Elektro galvaniz işleminin, ankraj pad elemanını %3.5 NaCl ortamında daha iyi koruduğu belirlenmiştir. Elektro galvaniz işlemi uygulanmamış St37 çeliğinin değişimi, elektro galvaniz işlemi uygulanmış metale göre daha fazla olmuştur. Deney öncesi ve sonrası optik görüntülere göre metal yüzeyindeki deformasyonların elektrokimyasal verileri destekler nitelikte olduğu görülmüştür.



Şekil 11. Deney öncesi; Galvanizsiz St37 (a) ve elektro galvanizli (b).



Şekil 12. Deney sonrası; Galvanizsiz St37 (a) ve elektro galvanizli (b).

IV. SONUC

EIS ve TP yöntemleriyle elde edilen elektrokimyasal verilerin birbirini destekler nitelikte olduğu ve elektro galvaniz işleminin korozyona karşı korumada etkili bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır.

- 1) Sadece OCP ölçümleri ile korozyon mekanizmasının ne ölçüde yürüdüğü hakkında bilgi edinilebilir.
- 2) TP yönteminden, elektro galvaniz işleminin anodik reaksiyonu blokladığı net bir şekilde görülmektedir.
- 3) EIS yönteminden elde edilen elektriksel parametrelerin (R_{ct} ve n) birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Elektro galvaniz işlemi uygulanmış metale ait R_{ct} ve n değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu değerlerin yüksek olması metal yüzeyinde çok daha az korozyon ürününün oluştuğunu göstermektedir.
- 4) Ters metal mikroskobu ile elde edilen görüntüler uygulanan elektrokimyasal verilerin sonuçlarını desteklemektedir. Elektro galvaniz işlemi uygulanmamış metalin yüzeyinde çok daha fazla korozyon oluştuğu görülmüştür.
- 5) Elektro galvaniz işleminde uygulanan kaplama kalınlığının korozyon mekanizmasına etkisi ayrıca araştırılması gereken bir konudur.

TEŞEKKÜR: Bu bilimsel çalışma; Fibrobeton Yapı Elemanları San. ve İnşaat A.Ş. Ar-Ge Merkezi ile Düzce Üniversitesi arasında 08.02.2021 tarih ve E-11414540-903.07.02-12299 sayılı işbirliği sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmanın hazırlanmasında değerli katkılarını esirgemeyen Volkan Özdal (Ar-Ge ve Laboratuvar Şefi) ve Berna Güneş'e teşekkür ediyoruz.

V. KAYNAKLAR

- [1] G. Altınay, "Beton esaslı prekast cephe panellerinin üretimi, uygulaması, yapısal performansının değerlendirilmesi ve bir alan araştırması ile incelenmesi," Yüksek lisans tezi, Mimarlık Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [2] DTEL. (2021, 10 Mayıs). *St37 çelik nedir?* [Online]. Erişim: <https://www.dtel.com.tr/st37>,
- [3] Uslular Hadde. (2021, 1 Mayıs). *Yapı çelikleri nedir?* [Online]. Erişim: <https://www.uslularhadde.com/yapi-celikleri-nedir>.
- [4] Kalite Metalurji. (2021, 25 Nisan). *Yapı çelikleri nedir?* [Online]. Erişim: <http://kalitemetalurji.com.tr/urunlerimiz/transmisyon-mili/st37-transmisyon-mili>
- [5] Çelik Özellikleri. (2021, 25 Nisan). *Kalite çeliklerin özellikleri* [Online]. Erişim: <https://celikfiyatları.com/st-37-s235-kalite-celiklerin-ozellikleri>.
- [6] S. Taşkaya, "St37 çeliğinin Ansys programında basınca bağlı olarak mekanik gerilmelerin incelenmesi," *The Journal of International Manufacturing and Production Technologies*, c. 1, s. 1, ss. 39-46, 2017.
- [7] R. Dubina, D., Zaharia, "Cold-formed steel trusses with semi-rigid joints," *Thin-Walled Structures*, vol. 29, no. 2, pp. 273-287, 1997.
- [8] M. Awang, "The Effects of Process Parameters on Steel Welding Response in Curved Plates," Master of Science, Collage of Engineering and Mineral Resources, West Virginia University, U. S. A., 2002.

- [9] Mono Prekast. (2021, 29 Nisan). *Grc nedir?* [Online]. Erişim: <https://www.monoprekast.com/grc-nedir>.
- [10] Fibrobeton. (2021, 29 Nisan). *Fibrobeton* [Online]. Erişim: <https://fibrobeton.com.tr/markalar-fibrobeton%C2%AE-8>.
- [11] PCI Committee on Precast Sandwich Wall Panels, State of the Art of Precast/Prestressed Sandwich Wall Panels, Precast, Prestressed Concrete Institute, Chicago, 1997.
- [12] A. Einea, "Structural and thermal efficiency of precast concrete sandwich panel systems," Ph.D. dissertation, The University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 1992.
- [13] Precast Concrete. (2021, 10 Mart). *Precast concrete lifting anchor systems* [Online]. Erişim: http://wn.com/Precast_concrete_lifting_anchor_systems__lifting_considerations.
- [14] A. J. Brookes, M. Mejis, Cladding of buildings, Florence Production Ltd., Wiltshire, Great Britain, fourth edition, 2008.
- [15] Betofiber Teknik Föyü. (2021, 29 Nisan). *Kişisel görüşmeler* [Online]. Erişim: <http://www.betofiber.com>.
- [16] Erk Demir Çelik San.ve Tic. A.Ş. (2021, 5 Nisan). *Erk Demir Çelik* [Online]. Erişim: <http://www.erkdemircelik.com>.
- [17] Ateş Galvaniz Elektro Metal Kaplama San. ve Tic. Ltd. Şti. (2021, 15 Nisan). *Ateş Galvaniz* [Online]. Erişim: <http://www.atesgalvaniz.com>.
- [18] BAB Image Analysing Systems. (2021, 15 Nisan). *Microscopy & Image Processing and Analysis System* [Online]. Erişim: <http://www.bab.com.tr>.
- [19] H.Gerengi, H. I. Uğraş ve M. Yıldız, "Bor katyonu içeren iyonik sıvıların 0.1 M HCl ortamında korozyon inhibitörü olarak kullanılması," *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, c. 6, s. 1, ss. 11-12, 2017.
- [20] J. Ryl, J. Wysocka, M. Cieslik, H. Gerengi, T. Ossowski, S. Krakowiak and P. Niedzialkowski, "Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments," *Electrochimica Acta* vol. 304, pp. 263-274, 2019.
- [21] M. Rizvi, H. Gerengi, M. Yıldız, M. Kekeçoğlu and M. M. Pehlivan, "Investigation of Propolis as a Green Inhibitor of SAE 1010 Carbon Steel Corrosion in 3.5% NaCl Environment" *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 59, no. 19, pp. 9328-9339, 2020.
- [22] H. Gerengi, "Anticorrosive Properties of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Fruit Juice on 7075 Type Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 39, pp. 12835-12843, 2012.
- [23] H. Lahbib, B. S. Hassen, H. Gerengi, M. Rizvi and Y. B. Amor "Corrosion inhibition performance of dwarf palm and *Cynara cardunculus* leaves extract for St37 steel in 15% H₂SO₄: a comparative study" *J. Adhes. Sci. Technol.* vol. 5, no. 7, pp. 691-722, 2021.
- [24] H. Gerengi, R. Cakmak, B. Dag, M. M. Solomon, H. A. Tuysuz and E. Kaya, "Synthesis and anticorrosion studies of 4-[(2-nitroacetophenonylidene)-amino]-antipyrine on SAE 1012 carbon steel in 15 wt.% HCl solution," *J. Adhes. Sci. Technol.* vol. 34, no. 20, pp. 2448-2466, 2020.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

AB Tipi Nikel(II) Ftalosiyanın Türevinin Sentezi, Agregasyon Özelliği ve Floresan Kuantum Verimi

 Ömer GÜNGÖR^{a,*}

^a Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Hereke Asım Kocabıyık Meslek Yüksek Okulu, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: omer.gungor@kocaeli.edu.tr
DOI: 10.29130/dubited.958812

Öz

Bu çalışmada amino grupları içeren asimetrik ABAB tipi nikel ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu yeni nikelftalosiyanın bileşiğinin yapısı element analizi, IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve kütle spektral verilerine göre karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenen nikel ftalosiyanın bileşiği DMF, piridin, kloroform, diklorometangibi organik çözücülerde mükemmel çözünürlük göstermiştir. Nikel ftalosiyanın türevleri mükemmel elektrokatalitik özellik göstermektedirler. Bu tür çalışmalara temel oluşturmak amacıyla yeni ftalosiyanın agregasyon özelliği ve floresan kuantum verimi incelenmiştir. Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiği agregasyon göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler: *Nikelphthalocyanine, Agregasyon, Floresan Kuantum Verimi*

Synthesis, Aggregation and Fluorescent Quantum Yield of AB Type Nickel(II) Phthalocyanine Derivative

ABSTRACT

In this study, asymmetric ABAB type nickel phthalocyanine containing amino groups was synthesized. The structure of this new nickel phthalocyanine compound was characterized by elemental analysis, IR, ¹H-NMR, UV-Vis and mass spectral data. The newly synthesized nickel phthalocyanine compound showed excellent solubility in organic solvents such as DMF, pyridine, chloroform, and dichloromethane. Nickel phthalocyanine derivatives show excellent electrocatalytic properties. In order to form a basis for such studies, the aggregation property and fluorescence quantum yield of the new phthalocyanine were investigated. The newly synthesized phthalocyanine compound did not show aggregation.

Keywords: *Nickel phthalocyanine, Aggregation, Fluorescent Quantum Yield*

I. GİRİŞ

Ftalosiyanın keşfinden beri kimyagerlerin ana odak noktası olmuştur. Yapılan çalışmalarda ana amaç hedeflenen tıbbi veya teknolojik uygulamalar için moleküler malzemeler üretmek olmuştur. Bu nedenle, olası moleküllerin aralığını artırmak için yapılan çalışmalar sentetik stratejilere yöneliktir. Ftalosiyanın yoğun mavi-yeşil rengi, 18 π elektronlarının elektronik yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı, endüstriyel olarak çeşitli alanlarda ve pigmentler olarak kullanılmıştır. ftalosiyanın (Pcs)boya, pigment ve katalizör kullanımlarının dışında kimyasal sensörler [1], sıvı kristaller [2], Langmuir-Blodgett filmleri [3], doğrusal olmayan optikler[3], fotodinamik terapi alanlarında uygulama bulmaktadır [4].Ftalosiyanın (Pc) türevleri yeni malzemeler için ilginç yapı taşları olup çok iyi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Pc'nin bu özellikleri arasında yüksek düzeyde konjuge π elektron sistemlerinin varlığı, yakın IR bölgesinde yüksek absorpsiyon ve fotokatalitik etkiler üzerine değişen iletkenlik gösterme yeteneği sayılabilir[5]. İkame edilmiş türevler, kanserin fotodinamik tedavisi ve görünür ışık tarafından yönlendirilen diğer süreçler için araştırılmaktadır[5,6]. Ek olarak, esnek yan zincirlerle ikame edilen birçok Pc türevi, moleküllerin düzenli sütunlu yapılar halinde kendi kendine bir araya geldiği mezojenik özellikler sergilemektedir. Bu özelliklerden dolayı, Pc ünitesinin polimerik gruplar, biyomalzemeler veya organik yüzeyler gibi temel malzemelerle birleştirilmesi genellikle uygundur[7]. Bu amaçla, Pc birimleri ile bazı malzemeler arasında kovalent bağlar oluşturmak için seçici fonksiyonel gruplara ihtiyaç duyulurken, supramoleküler etkiler çoğu zaman yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, sülfanil sübstitüentli ftalosiyanınler, yarı iletken lazerlerin uygulamalarında kullanılmıştır[7].

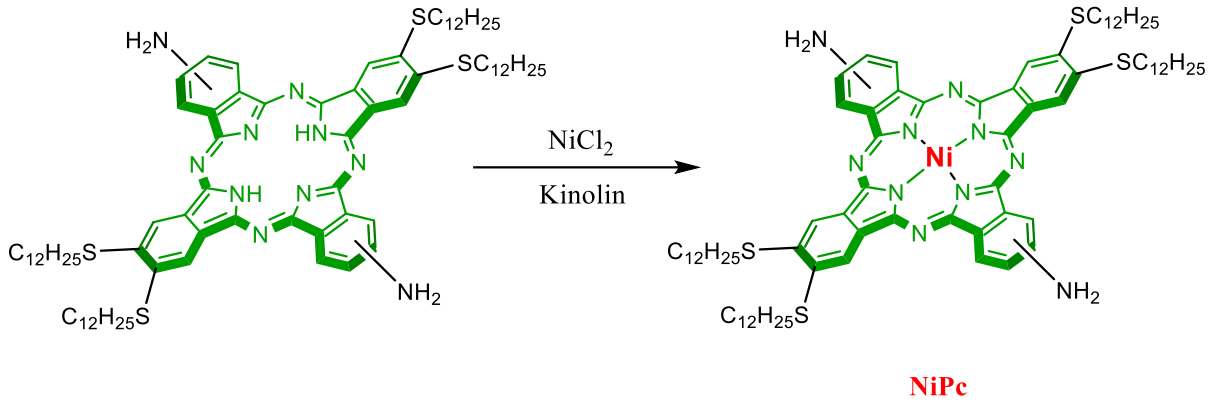
Metalloftalosiyanın kompleksleri, kimyasal kararlılıkları ve mükemmel elektrokatalitik aktiviteleri nedeniyle ince film olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle nikel ftalosiyanın türevleri supramoleküler düzenlemeleri sayesinde elektriksel özelliklerinin yanı sıra ince film algılama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar[8]. Ayrıca son zamanlarda nikel ftalosiyanın türevleri, güneş pillerinde transfer malzemeleri (solar cell) [9], kataliz [10], gaz sensörü [10] ve elektrokimyasal sensör [10] geliştirilmesinde kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada yeni AB tipi nikel ftalosiyanın türevi sentezlenmiş ve yapısı standart spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Ayrıca yeni sentezlenen AB tipi nikel ftalosiyanınin (NiPc) bileşiğinin agregasyon ve floresans özellikleri incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Metalsiz ftalosiyanın (2,3,16,17-tetra-(n-dodesilsulfonil)-9/10, 23/24-diaminoftalosiyanın) literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir [11]. Organik çözücüler (Kinolin, metanol, kloroform, DMF) merck firmasından satın alınmıştır.

2,3,16,17 – tetra - (n-dodesilsulfonil) – 9(10), 23(24)- diamino-ftalosiyanınato Nikel (II) Sentezi

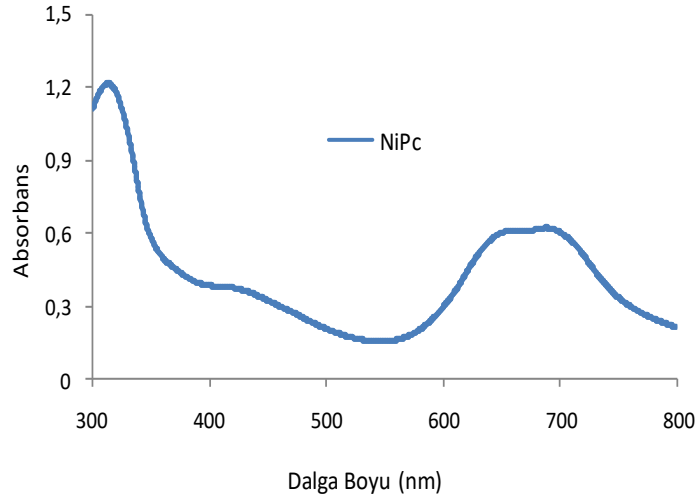
20 ml'lik reaksiyon balonu içine argon atmosferinde 178 mg (0,132mmol) 2,3,16,17-tetra-(n-dodesilsulfonil)-9(10), 23(24)-diaminoftalosiyanın alındı. Üzerine 5 ml kuru kinolin ve 300 mg susuz NiCl₂ eklendi. Karışım yağ banyosu içinde 180 °C ye ısıtıldı ve 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine bir miktar metanol eklendi. Çökme tamamlanması için biraz bekledikten sonra süzüldü. Katı madde sıcak metanol ile birkaç kez (3 x 20ml) yıkanarak temizlendi ve kurutuldu. Erişilen verim% 81. IR: 3372 (NH₂ gerilmesi), 2925, 2852 (CH₂, CH₃ gerilmesi), 1620 (NH₂ eğilmesi) 1528 (C=N gerilmesi). Hesaplanan: C₈₀H₁₁₄N₁₀S₄Ni: C, 68.54; H, 8.13%; N, 9.99% Bulunan: C, 68.31; H, 8.01 %; N, 9.21. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: C₈₀H₁₁₄N₁₀S₄Ni, 1403,1; Bulunan: 1403,7 [M+1]⁺. ¹H NMR (CDCl₃): δ =0,80 (t, CH₃, 12H), .17-1.65 (m, CH₂, 72H), 1,89-2,22 (m, S-C-CH₂, 8H), 3.57-3.98(m,S-CH₂, 8H), 5.00-5.27 (NH₂, 4H), 6.81-7.19 (Pc-H, 10H).



Şekil 1. AB Tipi Nikel(II) Ftalosiyanın Sentezi

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

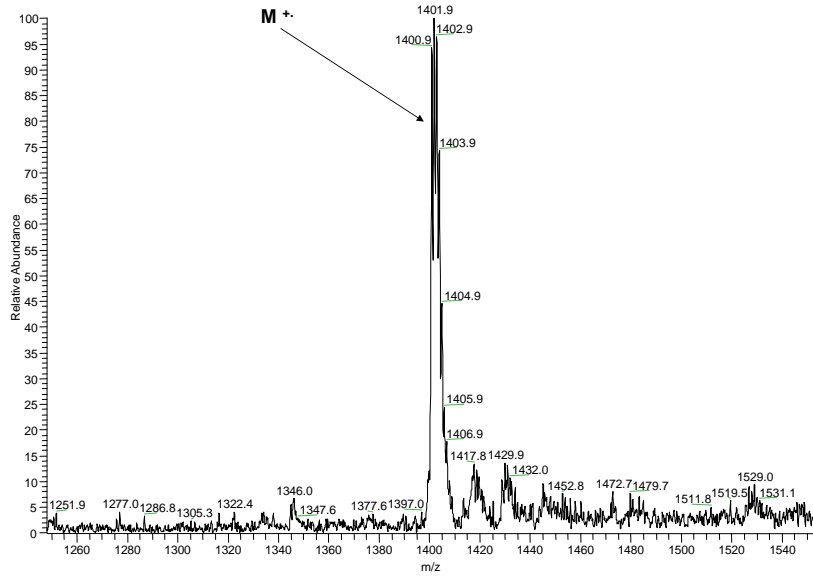
Sentezlenen nikel Ftalosiyanın (NiPc) Bileşiği standart spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Ftalosiyanın en karakteristik özelliği maviden yeşile giden bir renge sahip olmalarıdır. Ayrıca UV-Vis spektrumunda B bandı (300-360 nm civarında $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen) ve Q bandı (650-750 nm civarlarında ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen) olmak üzere iki adet karakteristik band vermektedirler. Yeni sentezlenen NiPc'e ait UV-Vis spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bantları 686nm'de, B bandı ise 310nmde gözlenmektedir.



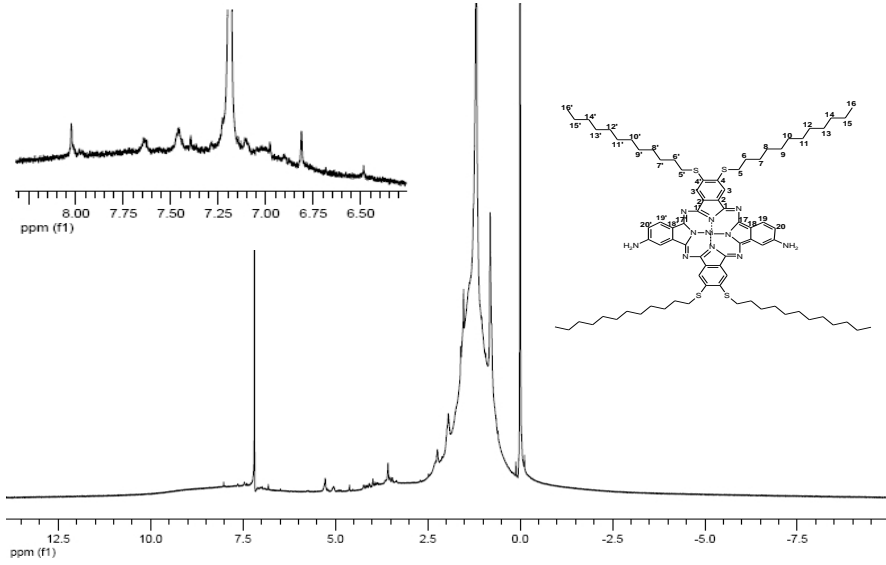
Şekil 2. NiPcBileşiğinin UV-Vis Spektrumu. ($1.0 \times 10^{-5}M$, DMSO)

NiPc bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3372 (NH_2 gerilmesi), 2925, 2852 (CH_2 , CH_3 gerilmesi), 1620 (NH_2 eğilmesi) ve 1528 ($C=N$ gerilmesi) görülmektedir. Ayrıca ftalosiyanın halkasının içindeki NH piklerinin kaybolması beklenen yapı spektrumu ile uyumludur. NiPc bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde 1403,7'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmektedir (Şekil 3).

NiPc bileşiğinin H-NMR spektrumu incelendiğinde CH_3 protonuna ait olan pikler 0.80 ppm'de, CH_2 protonlarına ait pik çoklu pik olarak 1.17-1.65 ppm'de, S-C- CH_2 protonlarına ait pikler 1,89-2,22 ppm'de, S- CH_2 protonlarına ait üçlü pik 3.57-3.98 ppm'de, NH_2 protonlarına ait pik 5.00-5.27 ppm'de brod pik olarak ve aromatik protonlara ait pikler ise 6.81-7.19 ppm'de görülmektedir (Şekil 4).



Şekil 3. NiPcBileşiğinin Bileşiğinin Kütle Spektrumu



Şekil 4. NiPcBileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

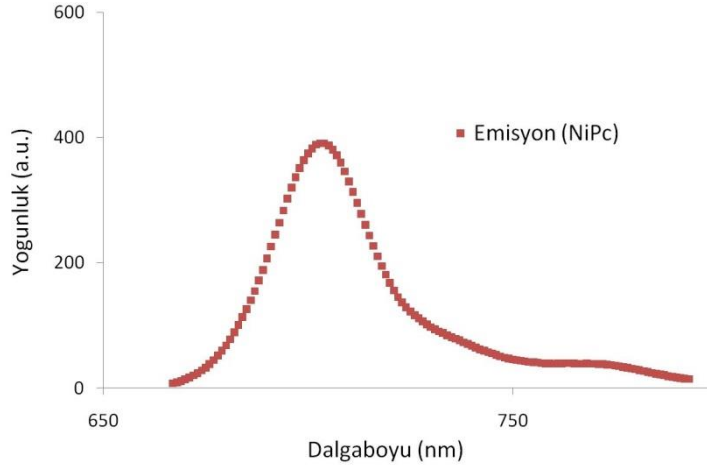
A. NiPc BİLEŞİĞİNİN AGREGASYON DAVRANIŞI

Ftalosiyanın bileşiklerinde agregasyon varlığında UV-Vis spektrum şiddetinde azalma ve hipokromizm (düşük dalga boyuna kayma) gözlenmektedir. Agregasyon metal atomuna, süstitüent türüne ve pozisyonuna, çözücüye ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Agregasyon varlığında ftalosiyanın bileşiklerinin Floresans özelliği ve singlet oksijen üretmek için gerekli olan elektron transferini söndürür. Bu nedenle agregasyon varlığı fotofiziksel ve foto kimyasal özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

Sentezlenen yeni nikel ftalosiyanın bileşiği, Beer-Lambert kanununa göre oda sıcaklığında $1,2 \times 10^{-5}$ M ile $2,0 \times 10^{-6}$ M arasında farklı konsantrasyonlarda, DMF içerisinde UV-Vis spektrumu alınmıştır. Spektrumlarda Q bandında değişim olmadığı görülmüştür. Bu bize yeni nikel ftalosiyanın bileşiğinde agregasyonun olmadığı göstermektedir.

B. FLORESANS QUANTUM VERİMİ (Φ_F)

Moleküllerin ışığı soğurması elektronlarının çekirdek etrafındaki dağılımına bağlıdır. Molekül fotonu soğurduğunda son enerji düzeyindeki elektron daha yüksek enerjili diğer orbitale geçer. Molekül böylece uyarılmış olur ve kararsız duruma geçer. Molekül tekrar kararlı hale dönmek için yüksek enerjili orbitalde bulunan elektron aldığı enerjiyi vererek düşük enerjili orbitale döner. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın nasıl sonlandığı Jablonski diyagramı kullanılarak açıklanmaktadır. Foton soğurulması sonucunda uyarılma süresi çok hızlıdır (10^{-14} – 10^{-15} s). Uyarılmış elektron farklı geçişler ile temel hale dönebilir. Bu geçişler floresans, fosforesans gibi foton yayımı ve iç dönüşüm, dış dönüşüm, titreşim geçişleri sistemler arası geçiş veya ön ayrışma gibi kinetik veya ışımsız ısı geçişler olabilir.



Şekil 5. NiPc bileşiğinin DMF içerisindeki emisyon spektrumu. ($1.0 \times 10^{-5} M$)

Ftalosiyanın bileşiklerinin büyük bir kısmı floresan özellik göstermektedir. Sentezlenen NiPc bileşiğinin floresans ölçümleri Dimetilformamid (DMF) içerisinde yapılmıştır. Standart olarak unsubstitüe çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Floresans kuantum verimi (Φ_F) literatürdeki metoda göre hesaplanmıştır[12]. NiPc'nin floresans kuantum (Φ_F) değeri ($\Phi_F = 0,13$) olarak hesaplanmıştır. Standart ZnPc'nin değerinden ($\Phi_F = 0,20$) daha düşüktür.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, AB tipi yeni nikel(II) ftalosiyanın türevi sentezlenmişti. Sentezlenen bileşiğin yapısı standart spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen nikel(II) ftalosiyanın bileşiği polimer sentezi için bir yapı taşı olarak kullanılabilir. Bundan sonraki çalışmalarımızda bu bileşiği monomer olarak kullanarak çeşitli polimerler sentezlenip özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Nikel ftalosiyanın türevleri mükemmel elektrokatalitik özellik göstermektedirler. İleride bu tür çalışmalara temel oluşturması amacıyla sentezlenen nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin agregasyon ve floresan kuantum verimi incelenmiştir. Bileşik agregasyon özelliği göstermemiştir. Bu sonuç bileşiğin fotofiziksel ve fotokimyasal yönden olumsuz etkilenmeyeceğini göstermektedir. Ayrıca bileşiğin floresans kuantum verimi $\Phi_F = 0,13$ olarak hesaplanmıştır.

V. KAYNAKLAR

- [1] C. C. Leznof and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3rd ed., vol. 1, USA: VCH Publishers, 1989, pp. 341-392.

- [2] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3rd ed., vol. 2, USA: VCH Publishers, 1993, pp. 223-297.
- [3] L. Valli, "Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 116, pp. 13-44, 2005.
- [4] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 3rd ed., vol. 4, USA: VCH Publishers, 1996, pp. 79-181.
- [5] Ö. Güngör, H. Uluşan ve Z. Yazıcıgil, "Fotodinamik terapi için OktadodesiloksiSilicon(IV) Ftalosiyanın bileşiminin sentezi ve fotofizikokimyasal özellikleri," *Journal of the Institute of Science and Technology*, c. 9,s.3, ss. 1513-1519, 2019.
- [6] Güngör, Ö. "Aksiyel (oksietil)pirolidin İkameli Silisyum(IV) Ftalosiyanın Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Agregasyon ve Fotobozunma özelliklerinin incelenmesi," *Journal of the Institute of Science and Technology*, c. 11, s. 1, ss.345-352, 2021.
- [7] A.B.P. Lever, M.R. Hempstead, C.C. Leznoff, W. Liu, M. Melnik, W.A. Nevin, and P. Seymour, "Recent studies in phthalocyanine chemistry," *Pure Appl. Chem.*, vol. 58, pp. 1467-1476, 1986.
- [8] H. Kliesch, A. Weitemeyer, S. Müller and D. Wöhrle, "Synthesis of phthalocyanines with one sulfonicacid, carboxylicacid, or amino group,"*Liebigs Ann. Chem.*, vol. 38, pp. 1269-1273, 1995.
- [9] L. N. Furini, C. S. Martin, S. A. Camacho, R. J. G. Rubira, J. D. Fernandes, E. A. Silva, T. C. Gomes, G. M. Stunges, Ca. J. L. Constantino and P. Alessio, "Electrochemical properties of nickel phthalocyanine: The effect of thin film morphologytuned by deposition techniques,"*Thin Solid Films*,vol. 699 pp.137897, 2020.
- [10] K. C. Hoand Y.H. Tsou, "Chemiresistor-typenogas sensor based on nickel phthalocyanine thin films," *SensorsActuators, B Chem. C*,vol. 77, pp. 253-259, 2001.
- [11] S.B. Ekren, F. Dumoulin, E. Musluoğlu, V. Ahsen and Ö. Güngör. "A3B and ABAB aminophthalocyanines: Building blocks for dimeri can polymeric constructs,"*Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 23, pp. 1448-1454, 2019.
- [12] Durmus M, Yaman H, Göl C, Ahsen V and Nyokong. T. "Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: Synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties," *Dyes and Pigments*,vol. 91, no. 2, pp. 153-163, 2011.



Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Application of PCR and PLS Tools for the Simultaneous Quantification of Praziquantel and Ivermectin Binary Mixtures in Veterinary Tablets

 Eda BÜKER^{a,*},  Erdal DİNÇ^b,  Nagihan YAŞAR^b

^a Department of Basic Pharmaceutical Science, Faculty of Pharmacy, Gazi University, Ankara, TURKEY

^b Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Ankara University, Ankara, TURKEY

* Corresponding author's e-mail address: edabiyik@gazi.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1051389

ABSTRACT

Two chemometric calibration methods, principal component regression (PCR) and partial least squares regression (PLS) were proposed for the simultaneous spectrophotometric determination of praziquantel (PRA) and ivermectin (IVE) in a marketed veterinary formulation without using preliminary separation step. UV spectra of calibration set and samples including PRA and IVE were recorded in the spectral region of 225-315 nm. PCR and PLS algorithms were applied to absorbance data matrix and concentration set including PRA and IVE in the linear concentration range of 20.0-160.0 µg/mL for PRA and 2.0-44.0 µg/mL for IVE. The capability of the PCR and PLS methods were validated by analyzing validation samples. Assay results showed that both PCR and PLS approaches provided an opportunity for quantifying PRA and IVE in veterinary tablet formulation.

Keywords: PCR and PLS calibrations, Simultaneous quantification, Praziquantel, Ivermectin, Veterinary tablet preparation

Veteriner Tabletlerinde Prazikuantel ve İvermektinin Eş Zamanlı Ölçümü için PCR ve PLS Yöntemlerinin Uygulanması

Öz

Ticari bir veteriner formülasyonunda ön ayırma adımı kullanılmadan prazikuantel (PRA) ve ivermektinin (IVE) eş zamanlı spektrofotometrik tayini için iki kemometrik kalibrasyon yöntemi, temel bileşen regresyonu (PCR) ve kısmi en küçük kareler regresyonu (PLS) önerilmiştir. Kalibrasyon setinin UV spektrumları ve PRA ve IVE içeren numuneler 225-315 nm spektral bölgede kaydedildi. PRA için 20.0-160.0 µg/mL ve IVE için 2.0-44.0 µg/mL lineer konsantrasyon aralığında PRA ve IVE içeren absorbanans veri matrisi ve konsantrasyon setine PCR ve PLS algoritmaları uygulandı. PCR ve PLS yöntemlerinin kapasitesi, doğrulama örnekleri analiz edilerek doğrulandı. Değerlendirme sonuçları, hem PCR hem de PLS yaklaşımlarının, veteriner tablet formülasyonunda PRA ve IVE'yi ölçmek için bir fırsat sağladığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: PCR ve PLS kalibrasyon, Eşzamanlı miktarsal ölçüm, Prazikuantel, Ivermectin, Veteriner tabletleri

I. INTRODUCTION

Praziquantel is a pyrazinoisoquinoline used versus several parasite and trematode parasites, most clearly schistosomes for veterinary and human medicine [1]. Its anthelmintic efficiency is depend on muscle spasm and tegument harm, which consist of a remained influx of divalent calcium ions, pursued by spastic paralysis. Figure 1 shows the chemical structure of praziquantel (PRA).

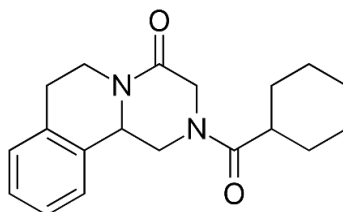


Figure 1. Chemical structure of praziquantel.

Ivermectin (IVE) has an effective macro-cyclic lactone triggering paralysis in many nematodes and arthropods through an influx of chloride ions across cell membranes. At this time, it is alternative drug for human onchocerciasis and displays forceful microfilaricidal activity contrary to the other main filarial parasites of humans (*Wuchereria bancrofti*, *Brugia malayi*, *Loa ba* and *Mansonella ozzardi*) but not against *M. perstans*. Ivermectin also has tremendous efficacy in both human strongyloidiasis and cutaneous larva migrans for which beneficial different remedies have not been accessible; and it is as useful as currently accessible drugs beside the intestinal nematodes *Ascaris lumbricoides*, *Trichuris trichiura* and *Enterobius vermicularis*; against the human hookworms it indicates merely unfinished efficacy [2]. The molecular structure of IVE was presented in Figure 2.

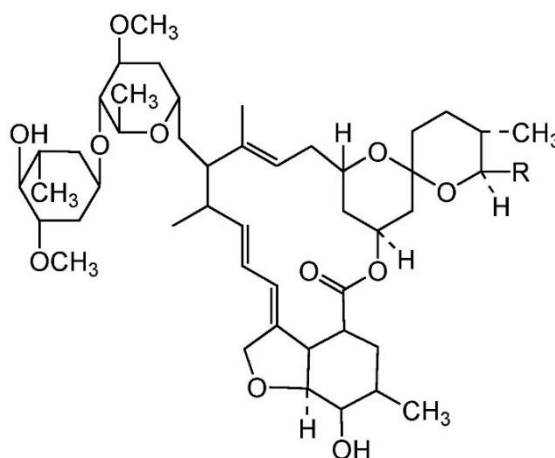


Figure 2. Chemical structure of ivermectin.

In the literature, the determination of PRA in its mixtures with the active compounds was carried out by several methods including spectrophotometry [3], HPLC [4-7]. In previous studies, ivermectin in samples with other active compounds was analyzed by using chromatography [8-14]. In the simultaneous analysis of PRA and IVE in commercial formulations, four different methods were reported, including HPLC [15, 16], LC-MSMS [17, 18]. Simultaneous determination of analytes in the same sample requires the separation procedure or pretreatment based on the use of chromatographic methods. However, the analysis with these separation methods is high cost and time consuming to find optimal experimental conditions. To overcome these drawbacks, the use of UV-Spectrophotometry combined with PCR and PLS multivariate technique is very promising approaches for solving complex mixture of two or more component systems.

Nowadays, principal component regression (PCR) and partial least squares regression (PLS) as chemometric tools are two most commonly used techniques in the quantification of active compounds in samples. Previous studies showed that the implementation of the PCR and PLS to the overlapping spectral bands or the overlapping chromatographic signals provided desirable outcomes for the quantitation of analytes in combined marketed veterinary formulation without using a preliminary separation step or requiring elution of analytes in a chromatogram [19-21].

In this paper, the multicomponent analysis of PRA and IVE in a marketed veterinary formulation was accomplished for first time by the applying PCR and PLS algorithms to UV spectral data sets. Both PCR and PLS were validated and implemented for the analysis of mixture and marketed veterinary preparation consisting of the related drugs.

II. MATERIALS AND METHODS

A. 1. Instrumentation and Software

UV Spectrophotometric analysis was made by means of a Shimadzu 2550 UV spectrophotometer. The UV spectrum of analysis samples were plotted from 225 to 315 nm. After that, the data of UV spectra were transferred into Microsoft Excel software to process. The PCR and PLS treatments of the spectral records were done by MATLAB 7.0 and Microsoft EXCEL was utilized for the traditional calibration and prediction procedures.

A. 2. Preparation of Stock and Standard Solutions

The stock solutions of ivermectin and praziquantel was prepared by dissolving 20 mg of analytes in 100 ml of methanol. A calibration series including PRA and IVE in the linear concentration range of 20.0-160.0 $\mu\text{g/mL}$ and 2.0-44.0 $\mu\text{g/mL}$ was built up from the above stock solution, respectively. By using the same stock solutions, the validation samples of PRA and IVE in the working ranges as well as calibration were prepared for the capability and validity working of the applied chemometric tools. Also, intra-day and inter-day sample sets were prepared in three concentration levels of 20, 60 and 100 $\mu\text{g/mL}$ for PRA and 2, 14 and 24 $\mu\text{g/mL}$ for IVE. Standard addition test samples were arranged four different concentrations by apposition by adding rising quantities of PRA and IVE. All concentration level was prepared in triplicates.

A. 3. Commercial Tablet Formulation

Dicromec tablets containing 10 mg ivermectin and 250 mg praziquantel (Anatolia Medicine & Chemical Industry Co., Konya, Turkey) was obtained from a local pharmacy market. Active standard compounds, PRA and IVE were friendly denominated from the national Pharm. Industry firms, Turkey. Before the analyzing commercial tablets, sample package and labelling of commercial veterinary preparation were controlled. Ten tablets were weighed and powdered on the mortar mixed. An amount equivalent one tablet accurately was weighed and transferred into 100 mL calibrated flask. Then the volume was made up to the mark with methanol. Afterword, the sample solution in the calibrated flask was sonicated for 25 min. For the spectral registration, the resulting solution was diluted with methanol into working concentration range of PRA and IVE.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In this work, the UV spectrum of PRA and IVE and binary mixtures were recorded in the spectral region of 225-315 nm as shown in Figure 3. As seen in the Figure 3, the simultaneous analysis of PRA and IVE was impossible by direct spectrophotometric measurements due to the overlapping spectral bands of the

analytes in the identical spectral area. In order to eliminate the mentioned trouble, we deduced that PCR and PLS methods were suitable tools for the quantification of PRA and IVE in marketed veterinary tablets.

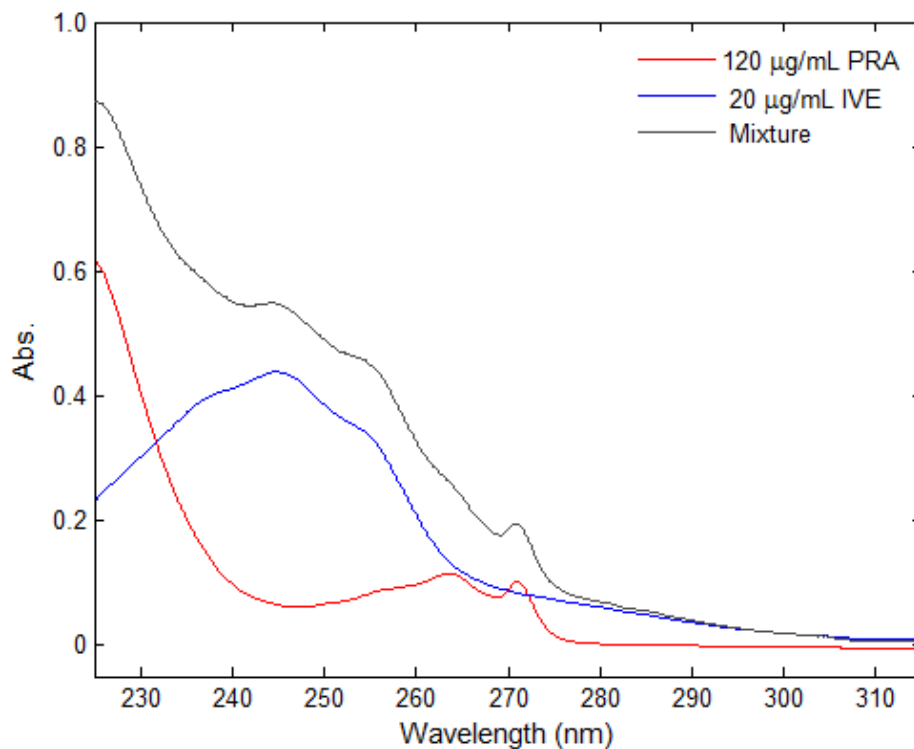
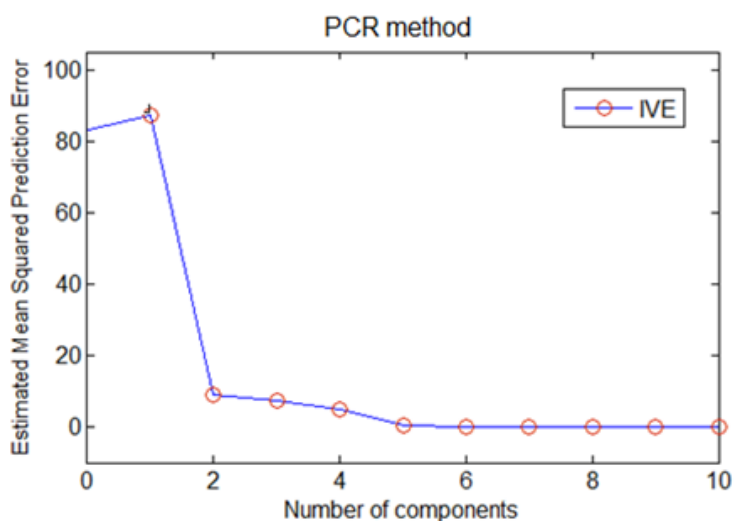


Figure 3. UV absorption spectra of the PRA and IVE substances, and their binary mixture.

B.1 PLS and PCR Applications

The PCR and PLS models were built up by using mathematical relationship between independent variable (concentration set) and dependent variable (absorbance data set). The applied PCR and PLS tools were validated by analyzing the independent validation samples. When first four factors were taken into account the calibration process, the minimum root mean square error of cross-validation was reported for both PCR and PLS models (Figure 4a-b and Figure 5a-b, respectively).



(a)

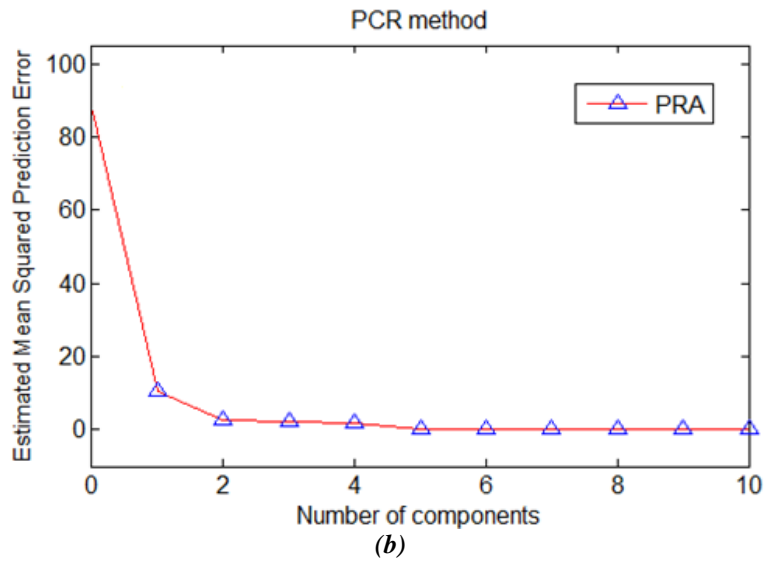


Figure 4. Estimated mean squared prediction error of PCR method for IVE (a) and PRA (b)

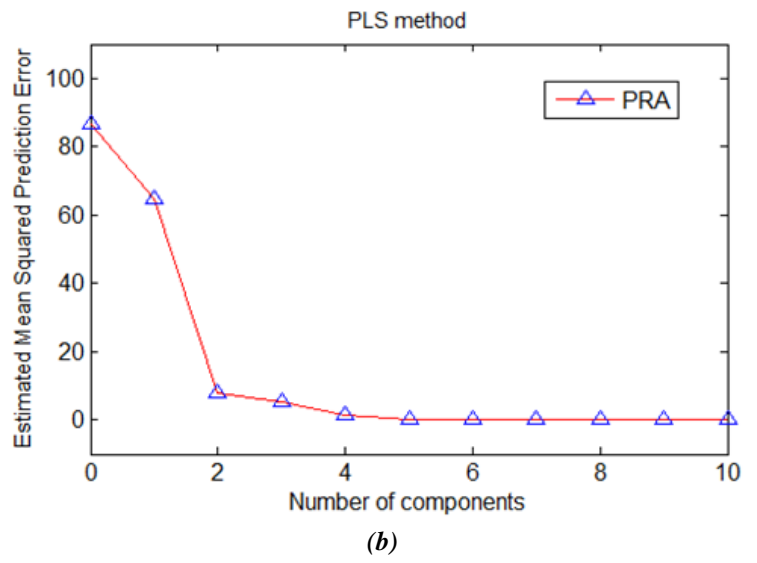
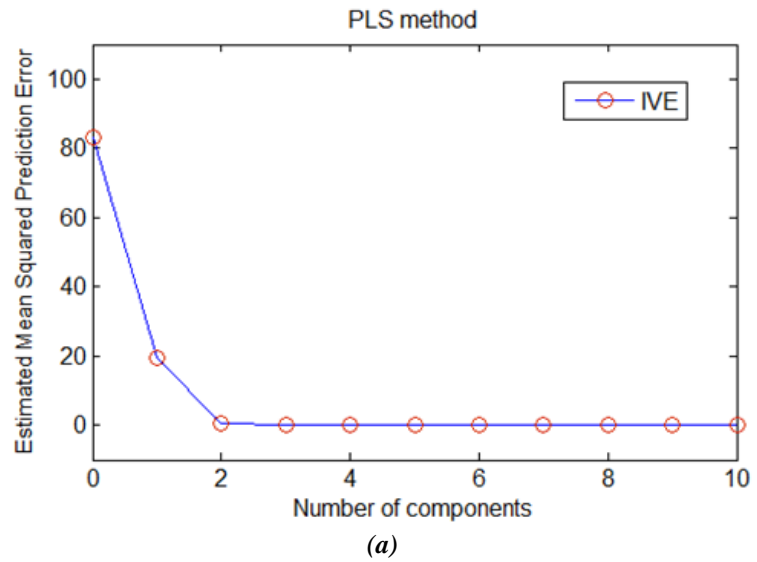


Figure 5. Estimated mean squared prediction error of PLS method for IVE (a) and PRA (b)

A calibration set of the mixtures containing PRA and IVE in the calibration range of 20.0-160.0 $\mu\text{g/mL}$ and 2.0-44.0 $\mu\text{g/mL}$ was made ready and presented in Table 1, respectively. The calibration set was used as y-block, which was named as the concentration matrix. The UV spectra of the concentration set were registered in the spectral region 225-315 nm (0.1 nm release). The spectral data matrix of the concentration set was arranged as x-block, which named as the absorbance data matrix. In the calibration step, the algorithms of PLS and PCR models were applied to the relationship between the calibration data matrix and the absorbance data matrix. In the following step, the content of PRA and IVE in the marketed veterinary tablets and related samples was estimated by using building PCR and PLS tools. In a condition of the PLS calibrations, the actual and predicted concentrations for PRA and IVE were plotted and shown in Figure 7. In a similar manner, for the PCR calibration, actual and predicted concentrations for PRA and IVE were graphically given in Figure 6. As can be seen in the mentioned figures, good correlation coefficients were stated. In the prediction steps of the applied PLS and PCR methods, Figure 7 and 6, respectively indicates the plots of the actual and predicted concentrations in the implementation of PLS and PCR, respectively.

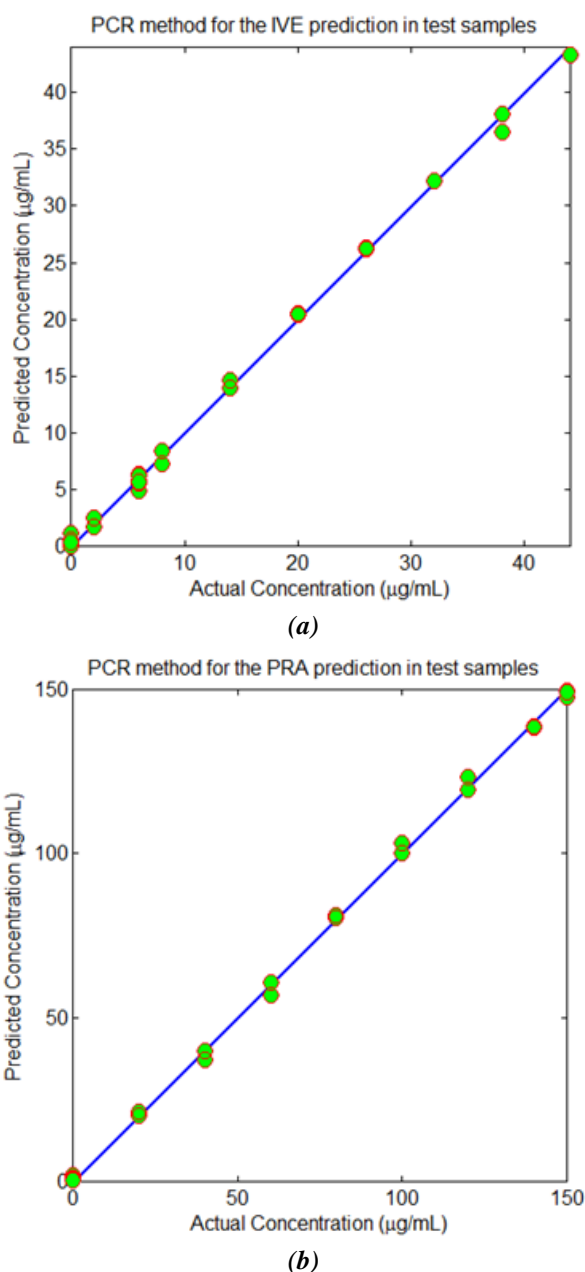
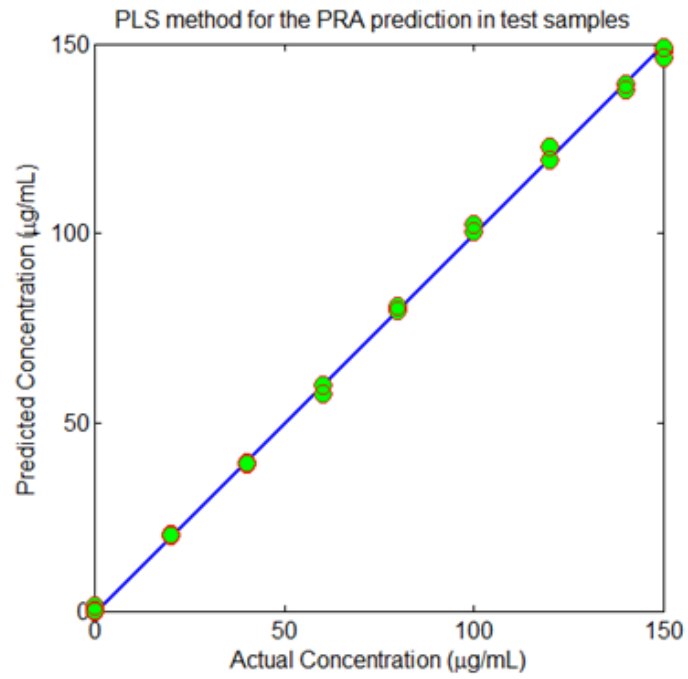
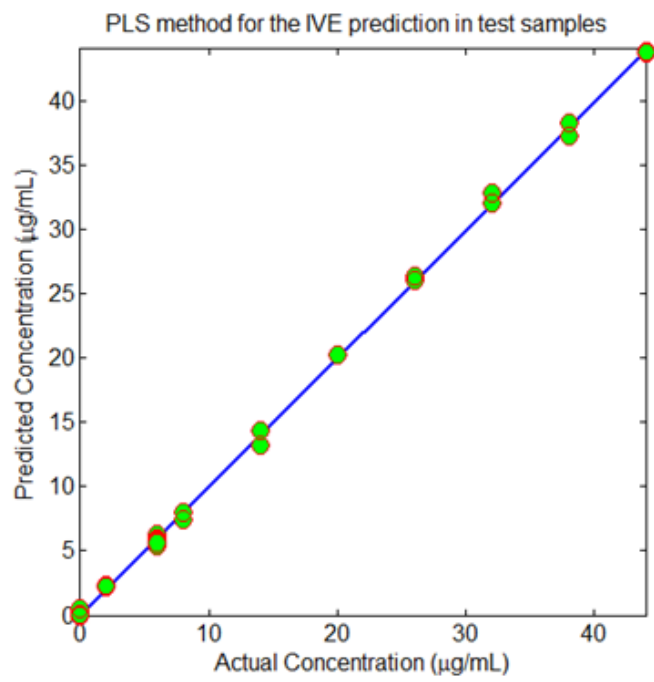


Figure 6. Plot of the actual and predicted concentrations in the calibration step by using the PCR method with four components for (a) IVE and (b) PRA drugs



(a)



(b)

Figure 7. Plot of the actual and predicted concentrations in the calibration step by using the PLS method with four components for (a) PRA and (b) IVE drugs

Table 1. Calibration set model for the Uv-Vis spectrophotometric analysis of PRA and IVE.

| Set No. | PRA ($\mu\text{g/mL}$) | IVE | Set No. | PRA ($\mu\text{g/mL}$) | IVE |
|---------|-----------------------------|-----|---------|-----------------------------|------|
| 1 | 20.0 | 0.0 | 17 | 0.0 | 2.0 |
| 2 | 20.0 | 6.0 | 18 | 150.0 | 2.0 |
| 3 | 40.0 | 0.0 | 19 | 0.0 | 8.0 |
| 4 | 40.0 | 6.0 | 20 | 150.0 | 8.0 |
| 5 | 60.0 | 0.0 | 21 | 0.0 | 14.0 |
| 6 | 60.0 | 6.0 | 22 | 150.0 | 14.0 |
| 7 | 80.0 | 0.0 | 23 | 0.0 | 20.0 |
| 8 | 80.0 | 6.0 | 24 | 150.0 | 20.0 |
| 9 | 100.0 | 0.0 | 25 | 0.0 | 26.0 |
| 10 | 100.0 | 6.0 | 26 | 150.0 | 26.0 |
| 11 | 120.0 | 0.0 | 27 | 0.0 | 32.0 |
| 12 | 120.0 | 6.0 | 28 | 150.0 | 32.0 |
| 13 | 140.0 | 0.0 | 29 | 0.0 | 38.0 |
| 14 | 140.0 | 6.0 | 30 | 150.0 | 38.0 |
| 15 | 160.0 | 0.0 | 31 | 0.0 | 44.0 |
| 16 | 160.0 | 6.0 | 32 | 150.0 | 44.0 |

B. 2. Validation of Chemometric Calibration Methods

The validation samples, synthetic mixtures, intra-day, inter-day, and standard addition samples were studied for the validation of the applied PCR and PLS methods. The recovery results were obtained from the implementation of the PCR and PLS methods for the analysis of synthetic mixtures were listed in Table 2 with standard deviation (SD) and relative standard deviation (RSD). Recovery results obtained by PCR method were get to be 100.1 % and 100.8 % for PRA and IVE, respectively. In case of PLS method, the recoveries were computed as 100.0 % and 99.8 % for PRA and IVE, respectively. From the recovery results in Table 2, it was observed the low amounts of SD and RSD. This showed that the methods provided acceptable accuracy and precision for the analysis. For the accuracy and precision of PCR and PLS methods, the intra-day and inter-day samples were analyzed. The obtained results were indicated in Table 3. Successful results were reported for the PCR and PLS methods with high recoveries, low amount of RSD, and relative standard error (RSE). To determine the presence and absence of the excipient effect on the quantitation of the PRA and IVE in commercial veterinary tablet samples, the standard addition method was implemented. The results of these experiments were presented in Table 4. As it can be understood from Table 4, no interference was reported. After method validation processes, these proposed PLS and PCR approaches were attentively validated and implemented to the analysis of the real marketed veterinary tablet samples including PRA and IVE substances.

Table 2. The Uv-Vis spectrophotometric analysis results of calibration set.

| Mix | Added | | Found | | Recovery | | Found | | Recovery | |
|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|------|----------|-------|-----------------------------|------|----------|-------|
| | PRA | IVE | PRA | IVE | PRA | IVE | PRA | IVE | PRA | IVE |
| No. | $(\mu\text{g}/\mu\text{L})$ | | $(\mu\text{g}/\mu\text{L})$ | | $(\%)$ | | $(\mu\text{g}/\mu\text{L})$ | | $(\%)$ | |
| M1 | 20 | 6 | 20.2 | 6.2 | 100.8 | 102.5 | 20.1 | 6.2 | 100.6 | 102.8 |
| M2 | 40 | 6 | 39.7 | 5.9 | 99.2 | 98.1 | 39.5 | 5.9 | 98.9 | 98.3 |
| M3 | 60 | 6 | 60.6 | 6.1 | 101.0 | 101.0 | 60.1 | 6.1 | 100.1 | 102.0 |
| M4 | 80 | 6 | 80.3 | 5.8 | 100.4 | 97.4 | 79.7 | 6.1 | 99.6 | 101.8 |
| M5 | 100 | 6 | 103.4 | 5.9 | 103.4 | 98.1 | 102.3 | 6.1 | 102.3 | 101.5 |
| M6 | 120 | 6 | 119.4 | 5.9 | 99.5 | 98.2 | 119.4 | 5.9 | 99.5 | 98.0 |
| M7 | 140 | 6 | 138.7 | 6.2 | 99.1 | 103.9 | 139.8 | 5.9 | 99.8 | 97.8 |
| M8 | 160 | 6 | 158.6 | 6.0 | 99.1 | 99.2 | 158.7 | 5.9 | 99.2 | 98.5 |
| M9 | 150 | 2 | 151.3 | 2.1 | 100.9 | 103.6 | 151.7 | 1.9 | 101.1 | 96.5 |
| M10 | 150 | 8 | 149.5 | 8.2 | 99.7 | 102.2 | 150.4 | 7.8 | 100.3 | 97.2 |
| M11 | 150 | 14 | 147.5 | 14.7 | 98.4 | 104.7 | 148.1 | 14.4 | 98.7 | 102.8 |
| M12 | 150 | 20 | 22.3 | 20.4 | 14.9 | 102.2 | 24.1 | 20.2 | 16.1 | 101.1 |
| M13 | 150 | 26 | 17.9 | 26.2 | 11.9 | 100.8 | 21.7 | 26.4 | 14.5 | 101.4 |
| M14 | 150 | 32 | 18.6 | 32.2 | 12.4 | 100.7 | 22.2 | 32.9 | 14.8 | 102.7 |
| M15 | 150 | 38 | 45.7 | 37.4 | 30.5 | 98.4 | 48.9 | 38.2 | 32.6 | 100.4 |
| M16 | 150 | 44 | 47.3 | 44.7 | 31.5 | 101.6 | 49.9 | 43.7 | 33.3 | 99.3 |
| M17 | 150 | 6 | 47.7 | 6.0 | 31.8 | 99.7 | 50.3 | 6.2 | 33.5 | 103.8 |
| | | | | Mean | 100.1 | 100.8 | | | 100.0 | 99.8 |
| | | | | SD | 1.38 | 2.70 | | | 1.04 | 2.41 |
| | | | | RSD | 1.38 | 2.68 | | | 1.04 | 2.41 |

SD: Standard deviation

RSD: Relative standard deviation

Table 3. Analysis result acquired from Inter-day and intra-day samples with PCR and PLS.

| | Added | | Found | | | |
|-----------|-----------------------------|-----|-----------------------------|-------|--------|-------|
| | PRA | IVE | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | $(\mu\text{g}/\mu\text{L})$ | | $(\mu\text{g}/\mu\text{L})$ | | | |
| Inter-day | 20 | 2 | 19.95 | 2.03 | 20.45 | 1.98 |
| | 60 | 14 | 60.87 | 14.20 | 61.37 | 14.00 |
| | 100 | 24 | 103.61 | 26.54 | 100.48 | 27.95 |
| Intra-day | 20 | 2 | 19.62 | 2.03 | 21.02 | 2.00 |
| | 60 | 14 | 60.87 | 14.20 | 62.37 | 13.90 |
| | 100 | 24 | 103.61 | 26.54 | 103.81 | 26.75 |
| Recovery | | | | | | |
| | | | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | | | $(\%)$ | | | |
| Inter-day | | | 99.7 | 101.7 | 102.2 | 99.0 |
| | | | 101.4 | 101.4 | 102.3 | 100.0 |
| | | | 103.6 | 102.1 | 100.5 | 107.5 |
| Intra-day | | | 98.1 | 101.7 | 105.1 | 99.9 |
| | | | 101.4 | 101.4 | 103.9 | 99.3 |
| | | | 103.6 | 102.1 | 103.8 | 102.9 |
| RSD | | | | | | |
| | | | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | | | $(\%)$ | | | |
| Inter-day | | | 1.77 | 1.91 | 1.58 | 1.77 |
| | | | 1.71 | 0.69 | 2.29 | 0.68 |
| | | | 0.97 | 0.75 | 1.03 | 0.63 |
| Intra-day | | | 12.17 | 1.91 | 5.08 | 3.73 |
| | | | 1.71 | 0.69 | 3.00 | 0.68 |
| | | | 0.97 | 0.75 | 1.39 | 2.05 |
| RSE | | | | | | |
| | | | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | | | $(\%)$ | | | |
| Inter-day | | | -0.25 | 1.68 | 2.25 | -0.98 |
| | | | 1.45 | 1.41 | 2.28 | 0.00 |
| | | | 3.61 | 2.09 | 0.48 | 7.50 |
| Intra-day | | | -1.92 | 1.68 | 5.08 | -0.15 |
| | | | 1.45 | 1.41 | 3.94 | -0.71 |
| | | | 3.61 | 2.09 | 3.81 | 2.89 |

RSD = Relative standard deviation

RSE = Relative standard error

Table 4. Assay results of standard addition samples with PCR and PLS methods.

| | Added | | Found | | | |
|-------------|---------|-----|---------|-------|-------|-------|
| | PRA | IVE | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | (µg/µL) | | (µg/µL) | | | |
| Formulation | 20 | 5 | 20.33 | 4.99 | 20.90 | 4.73 |
| Formulation | 40 | 10 | 40.91 | 10.28 | 41.70 | 10.01 |
| Formulation | 60 | 20 | 60.49 | 20.78 | 60.87 | 20.95 |
| Formulation | 80 | 30 | 80.34 | 30.66 | 81.00 | 29.31 |
| Recovery | | | | | | |
| | PRA | IVE | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | (%) | | | | | |
| | | | 101.6 | 99.7 | 104.5 | 94.5 |
| | | | 102.3 | 102.8 | 104.2 | 100.1 |
| | | | 100.8 | 103.9 | 101.5 | 104.7 |
| | | | 100.4 | 102.2 | 101.3 | 97.7 |
| RSD | | | | | | |
| | PRA | IVE | PCR | | PLS | |
| | | | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | (%) | | | | | |
| | | | 0.16 | 0.06 | 0.40 | 0.18 |
| | | | 1.27 | 0.33 | 0.88 | 0.36 |
| | | | 0.56 | 0.17 | 0.52 | 0.42 |
| | | | 1.16 | 0.95 | 1.81 | 0.64 |

RSD = Relative standard deviation

B. 3. Commercial Veterinary Tablet Analysis

In the analysis of the marketed veterinary tablets including of PRA and IVE, the sample solutions were prepared as described in the A.3. sub-section "Commercial Tablet Formulation". Marketed veterinary tablet samples were quantified in ten times with the PCR and PLS methods. Basically, the UV spectra of the analyzed samples were processed by using the proposed PCR and PLS methods to obtain the simultaneous quantification of PRA and IVE in marketed veterinary tablets. The Assay results of marketed veterinary tablets were listed in Table 5.

Table 5. Quantitation estimation of commercial veterinary tablet by PCR and PLS methods.

| ExpNo. | PCR | | PLS | |
|--------|---------|------|---------|------|
| | PRA | IVE | PRA | IVE |
| | (mg/mL) | | (mg/mL) | |
| 1 | 248.2 | 10.4 | 247.2 | 9.9 |
| 2 | 245.3 | 10.4 | 241.2 | 10.0 |
| 3 | 249.3 | 10.1 | 249.9 | 9.7 |
| 4 | 249.2 | 10.4 | 249.7 | 10.3 |
| 5 | 249.9 | 9.8 | 250.2 | 10.3 |
| 6 | 245.2 | 10.3 | 248.8 | 10.0 |
| 7 | 249.1 | 10.3 | 247.8 | 10.6 |
| 8 | 249.1 | 10.2 | 249.2 | 10.0 |
| 9 | 246.0 | 10.3 | 243.8 | 9.9 |
| 10 | 247.1 | 10.3 | 247.6 | 10.0 |
| Mean | 247.8 | 10.2 | 247.5 | 10.1 |
| SD | 1.78 | 0.20 | 2.90 | 0.26 |
| RSD | 0.72 | 1.91 | 1.17 | 2.57 |

SD : Standard deviation

RSD : Relative standard deviation

Label claim: 250.0 mg PRA and 10.0 mg IVE / per tablet.

IV. CONCLUSION

In this investigation, new implementation of PLS and PCR tools were proposed for simultaneous quantitative resolution of binary mixtures and marketed veterinary samples containing PRA and IVE substances. In order to get rapid and inexpensive spectral simultaneous analysis of commercial veterinary tablets containing the studied drugs, PCR and PLS methodologies were applied to UV spectra data set of the calibration samples. Then these two chemometric calibrations were used for the estimation of the content of PRA and IVE in samples without using preliminary separation step. Assay results showed that the PCR and PLS applications to the UV spectral data were provided successful results for the quality control protocols and research test of the marketed veterinary formulation including of the studied compounds.

V. REFERENCES

- [1] A. Dayan, "Albendazole, mebendazole and praziquantel. Review of non-clinical toxicity and pharmacokinetics," *Acta Tropica*, vol. 86, pp. 141–159, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0001-706X\(03\)00031-7](https://doi.org/10.1016/S0001-706X(03)00031-7)
- [2] Eric A. Ottesen, and W. Campbell, "Ivermectin in human medicine," *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, vol. 34, no. 2, pp. 195–203, 1994.
- [3]. M. S. Piantavini, F. L. Pontes, L. X. Weiss, M. M. Senab, and R. Pontarolo, "Comparison between ultraviolet and infrared spectroscopies for the simultaneous multivariate determination of pyrantel and praziquantel," *J Braz Chem Soc.*, vol. 26, pp. 1387-95, 2015. doi:10.5935/0103-5053.20150107
- [4] H. M. Phatak, V. V. Vaidya, M. S. Phatak, and D. Rajeghade, "A rapid high performance liquid chromatography method for simultaneous quantification of praziquantel, ivermectin and abamectin from veterinary formulations: Development, validation and application," *Int J Pharm Res Scholars*, vol. 5, pp. 57-65, 2016.
- [5] S. Rupali, B. Shyamala, K. Kulesh, and K. J. Shailendra, "Simultaneous estimation of pyrantel pamoate, praziquantel & febantel by high performance liquid chromatography using dual wavelength," *J Appl Pharm Res.*, vol. 2, pp. 32-43, 2014.
- [6] R. Rajesh, and J. J. Jithu, "A validated RP-HPLC method for simultaneous estimation of pyrantel pamoate and praziquantel in bulk and pharmaceutical dosage form," *Int J Pharm Pharm Sci*, vol. 11, pp. 62-67, 2019. doi:10.22159/ijpps.2019v11i5.30488
- [7] W. Hanpitakpong, V. Banmairuroi, B. Kamanikom, A. Choemung, and K. Na-Bangchang, "A high-performance liquid chromatographic method for determination of praziquantel in plasma," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 36, pp. 871–876, 2004.
- [8] G. Vijay Kumar, B. Sravanthi, and A. Praveen, "Analytical method development and validation for ivermectin and albendazole in combine dosage form by RP-HPLC," *Int J Curr Trends Pharma Res.*, vol. 7, pp. 7-12, 2019.
- [9] B. Bhavya, P. Nagaraju, V. Mounika, and G. I. Priyadarshini, "Stability indicating RP-HPLC method development and validation for simultaneous estimation of albendazole and ivermectin in pharmaceutical dosage form," *Asian J Pharm Anal.*, vol. 7, pp. 6-14, 2017. doi:10.5958/2231-5675.2017.00002.3

- [10] A.K. Patel, H.V. Joshi, and J.K. Patel, "Development and validation of stability indicating RP-HPLC method for estimation of ivermectin and albendazole in pharmaceutical dosage form," *Indian J. Drugs*, vol. 3, pp. 57–70, 2015.
- [11] L. K. Vegad, B. D. Paranjape, A. D. Shah, D. E. Patel, K. Y. Patel, and R. K. Patel, "Development and validation of RP-HPLC method for simultaneous estimation of ivermectin and clorsulon in ivercam injection," *Indo Am. J. Pharm. Res.*, vol. 7, pp. 523–531, 2017.
- [12] M. Shurbaji, M. H. Abu Al Rub, M. M. Saket, A. M. Qaisi, M. L. Salim, and E. S. Abu-Nameh, "Development and validation of a new HPLC-UV method for the simultaneous determination of triclabendazole and ivermectin B1a in a pharmaceutical formulation," *J. AOAC Int.*, vol. 93, pp. 1868–1873, 2010.
- [13] N. Salem Rasheda, S. Zayedb, A. Abdelazeema, and F. Fouada, "Development and validation of a green HPLC method for the analysis of clorsulon, albendazole, triclabendazole and ivermectin using monolithic column: Assessment of the greenness of the proposed method," *Microchemical Journal*, vol. 157, no. 105069, pp. 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105069>
- [14] E. Felici, C. Casado, C.C. Wang, J. Raba, and M.R. Gomez, "A green alternative method for analysis of ivermectin and moxidectin in environmental water samples using automatized preconcentration previous MEEKC," *Electrophoresis*, vol. 37, pp. 2977–2985, 2016.
- [15] N. V. Suresh Kumar Devaka, and V. Madhusudhan Rao, "Chromatographic Quantification of Ivermectin and Pranziquantel in the Tablets Using Stability Indicating RP-HPLC Method," *Pharmaceutical Sciences*, vol. 25, pp. 254-261, 2019. doi: 10.15171/PS.2019.41
- [16] A. Kulik, A. Szczotkowska, W. BiaŁEcka, M. Podolska, B. Kwiatkowska-Puchniarz and A. Mazurek, "Determination of Active Substances in Binary Mixture Antiparasitic Veterinary Formulations By Hplc," *Acta Poloniae Pharmaceutica in Drug Research*, vol. 68, no. 4, pp. 467-472, 2011.
- [17] F. L. Degaut Pontes, R. Pontarolo, F. R. Campos, J. C. Gasparetto, M. A. Cardoso, M. S. Piantavini, and A. C. Leal Badaró Trindade, "Development And Validation of An Hplc-Ms/Ms Method For Simultaneous Determination of Ivermectin, Febantel, Praziquantel, Pyrantel Pamoate And Related Compounds in Fixed Dose Combination for Veterinary Use," *Asian J Pharm Clin Res*, vol. 6, no. 2, pp. 191-200, 2013.
- [18] F. L. Pontes, R. O. Pontarolo, F. R. Campos, J. C. Gasparetto, M. A. Cardoso, M. S. Piantavini, et al., "Development and validation of an HPLC-MS/MS method for simultaneous determination of ivermectin, febantel, praziquantel, pyrantel pamoate and related compounds in fixed dose combination for veterinary use," *Asian J Pharm Clin Res.*, vol. 6, pp. 191-9, 2013.
- [19] E. Dinç, A. Ozdemir, H. Aksoy, and Ö. Üstündağ, "Chemometric Determination of Naproxen Sodium and Pseudoephedrine Hydrochloride in Tablets by HPLC," *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 54, pp. 415-421, 2006.
- [20] E. Dinç, Ö. Üstündağ, and D. Baleanu, "Simultaneous chemometric determination of pyridoxine hydrochloride and isoniazid in tablets by multivariate regression methods," *Drug Testing and Analysis*, vol. 2, pp. 383-387, 2010.
- [21] E. Dinç, and D. Baleanu, "Chemometric Simultaneous Determination of Atorvastatin and Amlodipine in Tablets by PCR and PLS Calibrations," *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition*, vol. 2, pp. 127-130, 2009.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin Monomerlerinin Ultrases Destekli Sentezi, İletken Polimerlerinin Hazırlanması ve Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi

 Deniz YİĞİT^{a,*}

^a Eczacılık Temel Bilimleri Ana Bilim Dalı, Eczacılık Fakültesi, Lokman Hekim Üniversitesi, Ankara, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: deniz.yigit@lokmanhekim.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.944357

ÖZ

Bu çalışmada, 2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin esaslı iletken polimer türevlerinin elektrokimyasal yük depolama özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, ilk önce, ultrases destekli bir yöntem kullanılarak 2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin halka sistemine sahip yeni elektroaktif monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. 2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin monomerleri elektrokimyasal olarak paslanmaz çelik substrat yüzeylerinde polimerleştirilmiş ve poli(2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin (PTTP) ve poli(2,3-di(tiyofen-3-il)dekahidrokinoksalin (PTTQ) esaslı redoks aktif elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. PTTP ve PTTQ redoks aktif malzemelerinin kapasitif performansları dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. PTTP ve PTTQ esaslı elektrot malzemeleri 2,5 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda 175 Fg⁻¹ ve 198 Fg⁻¹ spesifik kapasitans değerlerine ulaşmıştır. Ayrıca, PTTP ve PTTQ, sırasıyla, 70,2 Whkg⁻¹ ve 87,1 Whkg⁻¹ enerji yoğunluğu değerleri ile 7 kWkg⁻¹ ve 6,2 kWkg⁻¹ güç yoğunluğu değerleri sergilemiştir. Bunun yanı sıra, PTTP ve PTTQ elektrot malzemeleri 10 000 şarj-deşarj döngüsü sonunda %80 ve %87,5 gibi oldukça yüksek uzun döngü ömrü kararlılıkları göstermiştir. Kapasitif performans test sonuçları PTTP ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin yüksek performanslı pratik süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilir potansiyele sahip ümit vaat eden elektrot malzemeleri olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Ultrases destekli sentez, Poli(2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin türevleri, İletken polimerler, Redoks aktif elektrot malzemeleri, Süperkapasitörler

Ultrasound Assisted Synthesis of 2,3-di(thiophene-3-yl)piperazine Monomers, Preparation of Their Conducting Polymers and Investigation of Their Supercapacitor Behaviors

ABSTRACT

In this study, the electrochemical charge storage properties of poly(2,3-di(thiophene-3-yl)piperazine)-based conducting polymer derivatives were investigated for supercapacitor applications. For this purpose, novel 2,3-di(thiophene-3-yl)piperazine electroactive monomers were sonochemically synthesized and they were electrochemically polymerized on stainless steel substrates to prepare poly(2,3-di(thiophene-3-yl)piperazine (PTTP) and poly(2,3-di(thiophene-3-yl)decahydroquinoxaline (PTTQ)-based redox-active electrode materials. The capacitive performances of PTTP and PTTQ were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. PTTP and PTTQ redox-active electrode materials achieved the specific capacitances of 175 Fg⁻¹ and 198 Fg⁻¹ at a constant current density of 2.5 mAcm⁻². PTTP and PTTQ electrodes also delivered the energy densities of 70,2 Whkg⁻¹ and 87,1 Whkg⁻¹ and the power densities of 7 kWkg⁻¹ and 6,2 kWkg⁻¹. Besides, PTTP and PTTQ exhibited high long-term cycling stabilities (80% and 87,5% capacitance retentions). The results of capacitive performance tests reveal that PTTP and PTTQ electrode materials are promising redox-active materials for high-performance practical supercapacitor applications.

Keywords: Ultrasound-assisted synthesis, Poly(2,3-di(thiophene-3-yl)piperazine) derivatives, Conducting polymers, Redox-active electrode materials, supercapacitors

I. GİRİŞ

π -Konjuge organik iletken polimerler sahip oldukları iyi elektriksel iletkenlik, yüksek yük transfer kabiliyeti, kolay işlenebilirlik ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı günümüz plastik elektronik teknolojisinde sıklıkla tercih edilen önemli bir elektroaktif malzeme sınıfıdır. Organik iletken polimer türevleri son yirmi yıllık süreçte, elektrokromik cihazlar [1,2], organik fotovoltaiik hücreler [3,4], organik ışık saçan diyotlar [5,6], transistörler [7,8] ve sensörler [9,10] başta olmak üzere farklı birçok teknolojide kendisine uygulama alanı bulmuştur. Son zamanlarda, π -konjuge organik iletken polimerlerin kullanıldığı bir diğer alan ise süperkapasitörlerdir. Süperkapasitörler klasik dielektrik kapasitörlerine ve pillere alternatif olarak geliştirilmiş yeni nesil elektrokimyasal enerji depolama sistemleri tanımlanmaktadır [11]. Süperkapasitörlerin güç yoğunlukları pillerden, enerji yoğunlukları ise dielektrik kapasitörlerinden daha yüksektir [12]. Akademik ve ticari nitelikteki süperkapasitör araştırmaları genel olarak değerlendirildiğinde, çalışmaların ağırlıklı bir bölümünün süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarını artırabilecek yeni elektrot malzemelerinin üretilmesi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

Karbon esaslı malzemeler (karbon nanotüpler, karbon nanofiberler ve grafenler) [13-15], geçiş metal oksitleri (TiO_2 , SnO_2 , NiO , RuO_2 , V_2O_5 ve MnO_2) [16-21] ve π -konjuge organik iletken polimer türevleri [22] süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılan önemli elektroaktif türlerdir. Farklı elektrokimyasal süreçler üzerinden yük depolayan bu üç ana malzeme sınıfı içerisinde, iletken polimerler, yüksek yük depolama kapasiteleri, iyi elektriksel iletkenlikleri, yüksek enerji yoğunlukları, uzun kimyasal kararlılıkları, kolay üretim süreçleri, iyi esneklik özellikleri gibi önemli avantajlarından dolayı ön plana çıkmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektroaktif malzeme türleri ve özellikleri

| Kapasitif Performans Parametresi | Karbon esaslı elektroaktif malzemeler | Geçiş Metal Oksit Türevleri | İletken Polimer Türevleri |
|---|--|------------------------------------|----------------------------------|
| Redoks kapasitansı | Düşük | Yüksek | Yüksek |
| Enerji yoğunluğu | Düşük | Orta | Orta |
| Güç yoğunluğu | Yüksek | Düşük | Orta |
| Elektriksel iletkenlik | Yüksek | Düşük | Yüksek |
| Kimyasal kararlılık | Yüksek | Düşük | Yüksek |
| Döngü ömrü | Yüksek | Orta | Orta |
| Esneklik | Orta | Düşük | Yüksek |
| Maliyet | Düşük | Yüksek | Düşük |
| Üretim kolaylığı | Orta | Düşük | Yüksek |

Süperkapasitör uygulamalarında, bugüne kadar, polianilin [23,24], polipirol [25,26], politiyofen [27,28] ve polikarbozol [29,30] gibi farklı iletken polimer türevleri elektroaktif malzeme olarak kullanılmıştır. Bu tür elektroaktif malzemeler ile $110 - 640 \text{ Fg}^{-1}$ arasındaki yük depolama kapasitelerine (spesifik kapasitans, C_{spec}) erişilmiştir. Bu iletken polimer türevleri arasında, politiyofenler, akım toplayıcı substratlar ile güçlü ve kararlı etkileşim kurabilme, uygun morfolojik yapı, hızlı yükleme/boşalma oranı, geniş potansiyel aralıklarında işlevsellik gösterebilme ve hem anot (p-doping) hem de katot (n-doping) malzemesi olarak kullanılabilme gibi özellikleri sayesinde süperkapasitör uygulamalarında en sık tercih edilen elektroaktif malzeme sınıfı haline gelmiştir [31]. Diğer taraftan, hızla gelişen yeni nesil elektronik teknolojilerinin enerji gereksinimlerinin karşılanabilmesi için yüksek yük depolama kapasitesi, güç ve enerji yoğunluklarına erişebilecek potansiyele sahip yeni elektroaktif malzemelerin üretilmesi ve süperkapasitör özelliklerinin incelenmesi bu alandaki en önemli ihtiyaçlardan birisidir. Bu bağlamda, literatürde bilinen örneklerden farklı kimyasal yapılara sahip yeni iletken polimer türevlerinin tasarımının ve sentezinin, süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak nitelikteki elektroaktif malzeme çeşitliliğine büyük ölçüde katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, ultrases destekli basit ve etkili bir yöntem kullanılarak 2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin yapısındaki elektroaktif monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen monomerlerin kimyasal yapıları FTIR, ¹H- ve ¹³C-NMR, MS ve element analizi teknikleri ile aydınlatılmıştır. 2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin halka yapısına sahip monomerler elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinin ardından sabit potansiyel elektroliz tekniği ile paslanmaz çelik substrat yüzeylerinde doğrudan polimerleştirilerek iletken polimer esaslı yeni elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Söz konusu elektroaktif yüzeylerin kimyasal yapıları ve morfolojik özellikleri FTIR, element analizi ve taramalı elektron mikroskopi (SEM) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Poli(2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin) esaslı redoks aktif elektrot malzemelerinin yük depolama kapasiteleri, enerji ve güç yoğunluğu gibi süperkapasitif davranışlarını yansıtan elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MALZEME VE CİHAZLAR

3-Tiyofenkarboksaldehit (%98), 1,2-diaminoetan (ReagentPlus ≥%99.0), 1,2-sikloheksandiamin, çinko tozu ve trifloroasetik asit Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Ticari olarak temin edilen tüm kimyasallar herhangi bir ön saflaştırma aşamasından geçirilmeden direkt olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda çözücü olarak kullanılan asetonitril (ACN) 4 saat boyunca P₂O₅ varlığında geri soğutucu altında kaynatılmış ve daha sonrasında fraksiyonel damıtma tekniği ile damıtılmıştır. Saflaştırılan ACN azot atmosferi altında ve 4A moleküler elek varlığında muhafaza edilmiştir. LiClO₄ destek elektroliti her elektrokimyasal çalışma öncesinde 80°C' ye ayarlanmış etüvde 8 saat boyunca bekletilerek muhtemel nemden arındırılmıştır. Yerel bir üreticiden temin edilen paslanmaz çelik levha (Type 316 Stainless Steel, 0,5 mm kalınlık) lazer kesim tekniği kullanılarak uygun boyutlardaki (1 cm en, 1 cm boy) akım toplayıcı substratlar haline dönüştürülmüştür.

Ultrases destekli sentez çalışmalarında Sonic Ultrasonic Processors VCX Series/VCX 750 ultrases probu kullanılmıştır. Ara ürünlerin ve hedef monomerlerin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 spektrometre, kütle spektrumları Agilent Technologies 6890N GC System/Agilent Technologies 5975B VLMSD kütle spektrometre, ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ise Varian-Mercury 400 MHz Digital Fourier-Transform (FT) NMR spektrometre ile kaydedilmiştir. Element analizleri Eurovector CHNS Elemental Analyser kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çelik substrat yüzeylerine kaplanmış olan iletken polimer filmlerin morfolojik özellikleri Zeiss Ultra Plus FE-SEM/EVO 40 500 V taramalı elektron mikroskopi ile incelenmiştir. Tüm elektrokimyasal çalışmalar Radiometer VoltaLab PST50 Potentiostat/Galvanostat-High Voltage Booster 100 V ve Princeton Applied Reserach PAR-2273 Potentiostat/Galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

B. MONOMER SENTEZİ

A. 1. N,N-Bis(tiyofen-3-ilmtilen)-1,2-diamin Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi

50 mL'lik bir balona 3-tiyofenkarboksaldehit (0.4578 g, 4 mmol, %98 saflık) konularak 25 mL metanol içerisinde tamamen çözülmüştür. Daha sonra, bir damlatma hunisi yardımıyla diamin bileşiği (1,2-diaminoetan veya 1,2-sikloheksandiamin, 2 mmol) metanol çözeltisi üzerinde parça parça ilave edilmiştir. Elde edilen sarı renkli metanol çözeltisi 8 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra metanol indirgen basınç altında damıtılarak geri kazanılmıştır. Bu işlemlerin ardından elde edilen katı ham ürün etanol-su (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

(*N*¹,*E*, *N*²,*E*)-Bis(tiyofen-3-ilmtilen)etan-1,2-diamin (3a): Açık sarı renkli katı ürün (0.49 g, 1.96 mmol, %98, e.n.= 97°C). MS (EI) m/z (%) C₁₂H₁₂N₂S₂ için hesaplanan: 286.36; bulunan 248 (M⁺, 5), 219 (5),

190 (5), 139 (100), 124 (60), 110 (50), 97 (70), 45 (10). FTIR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3101 (oş, aromatik C-H gerilmesi), 3084 (oş, imin C-H gerilmesi), 2920, 2829 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1640 (g, imin C=N gerilmesi), 1425, 1354, 1332 (oş, alifatik C-H eğilmeleri). Element analizi: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan C %58,03; H %4,87; N %11,28, bulunan: C %57,89; H %4,72; N %11,01.

(*N*¹,*E*, *N*²,*E*)-Bis(tiyofen-3-ilmetlen)sikloheksan-1,2-diamin (3b): Bej renkli katı ürün (0.53 g, 1.74 mmol, %87, e.n.= 170-175°C). MS (EI) m/z (%) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan: 302,45; bulunan 302 (M+, 7), 259 (5), 205 (5), 193 (90), 162 (10), 136 (10), 112 (100), 97 (30). FTIR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3108 (oş, aromatik C-H gerilmesi), 3093 (oş, imin C-H gerilmesi), 2924, 2851 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1637 (g, imin C=N gerilmesi), 1451, 1402, 1338, 1300 (oş, alifatik C-H eğilmeleri). Element analizi: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan C %63,54; H %6,00; N %9,26, bulunan: C %63,69; H %5,88; N %9,56.

A. 2. 2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi

N,N-bis(tiyofen-3-ilmetlen)-1,2-diamin türevi (3a veya 3b, 1,53 mmol) ve çinko tozu (0,2 g, 3,054 mmol) karışımı 50 mL'lik bir ultrasonikasyon kabına konularak üzerine taze damıtılmış 20 mL diklorometan ilave edilmiştir. Elde edilen süspansiyon azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında 15 dakika boyunca şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından, reaksiyon kabı buz banyosuna yerleştirilerek süspansiyon içerisine damla damla trifloroasetik asit (0,34 g, 3,064 mmol) ilavesi yapılmıştır. Elde edilen karışım, 50°C sıcaklıkta Sonic VCX Series/VCX 750 ultrasonik prob kullanılarak 30 dakika boyunca ultrases dalgalarına maruz bırakılmıştır (500 W, 20 kHz). Reaksiyonun tamamlanmasının ardından çinko kalıntıları süzülerek organik fazdan ayrılmıştır. Diklorometan döner buharlaştırıcıdan geri kazanılmış ve elde edilen yağimsı kalıntı buzlu suya (20 mL) dökülmüştür. Doygun NaHCO_3 çözeltisi ile sulu fazın pH değeri 9-10 arasına ayarlanmıştır. Son olarak, bazik çözelti kloroform (4 x 20 mL) ile ekstrakte edilerek Na_2SO_4 üzerinden kurutulmuştur. Çözücünün indirgen basınç altında geri kazanılmasının ardından elde edilen yağimsı ham ürün hekzan/etil asetat (4:1, v/v) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır.

2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin (TTP): Açık kahverengi katı ürün (0,36 g, 1,42 mmol, %93, e.n.= 76-78°C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 2,0 (y, 2H, Piperazin N-H), 3,0 (pç, 4H, Piperazin, $-\text{CH}_2-$), 3,75 (t, 2H, Piperazin, $-\text{CH}-$), 6,65 (ii, 2H, $J=4,6$ Hz ve $J=1,2$ Hz, Tiyofen-H), 6,9 (ii, 2H, $J=4$ Hz ve $J=1,2$ Hz, Tiyofen-H), 7,05 (ii, 2H, $J=5$ Hz ve $J=2,8$ Hz, Tiyofen-H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 45,3 (Piperazin- CH_2-), 74,8 (Piperazin- $\text{CH}-$), 120,7 (Tiyofen-C2), 125,6 (Tiyofen-C5), 127,2 (Tiyofen-C4), 140,6 (Tiyofen-C3). MS (EI) m/z (%) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan: 250,4; bulunan 250,1 (M+, 40), 138,1 (40), 125,1 (50), 110,1 (100), 97 (60), 80,1 (15). FTIR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3243 (oş, piperazin N-H gerilmesi), 3102 (oş, aromatik C-H gerilmeleri), 2946, 2906 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1625 (ş, piperazin N-H eğilmesi), 1451, 1402, 1338, 1300 (o, alifatik C-H eğilmeleri), 1268 (oş, piperazin -C-N-C- gerilmesi). Element analizi: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan C %57,56; H %5,64; N %11,19, bulunan: C %57,24; H %5,38; N %10,87.

2,3-Di(tiyofen-3-il)dekahidrokinoksalin (TTQ): Kahverengi katı ürün (0,39 g, 1,29 mmol, %84, e.n.= 120-123°C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 1,4 (pç, 4H, Sikloheksil $-\text{CH}_2-$), 1,68 (pç, 4H, Sikloheksil $-\text{CH}_2-$), 2,4 (y, 2H, Piperazin N-H), 2,6 (pç, 2H, Sikloheksil $-\text{CH}-$), 4,0 (t, 2H, Piperazin, $-\text{CH}-$), 6,8 (i, 2H, $J=4,8$ Hz, Tiyofen-H), 7,12 (i, 2H, $J=1,6$ Hz, Tiyofen-H), 7,18 (ii, 2H, $J=4,6$ Hz ve $J=2,8$ Hz, Tiyofen-H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 24,4 (Sikloheksil- CH_2-), 31,5 (Sikloheksil- CH_2-), 58,4 (Sikloheksil- $\text{CH}-$), 72,6 (Piperazin- $\text{CH}-$), 121,2 (Tiyofen-C2), 125 (Tiyofen-C5), 129,2 (Tiyofen-C4), 139,6 (Tiyofen-C3). MS (EI) m/z (%) $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan: 304,5; bulunan 304,1 (M+, 60), 207,1 (10), 193,1 (60), 165 (10), 112 (100), 96,1 (25). FTIR (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3273 (oş, piperazin N-H gerilmesi), 3104 (oş, aromatik C-H gerilmeleri), 2950, 2808 (z, alifatik C-H gerilmeleri), 1620 (ş, piperazin N-H eğilmesi), 1451, 1425, 1366, 1290 (g, alifatik C-H eğilmeleri), 1256 (oş, piperazin -C-N-C- gerilmesi). Element analizi: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ için hesaplanan C %63,12; H %6,62; N %9,20, bulunan: C %63,47; H %6,47; N %8,85.

C. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

TTP ve TTQ monomerlerinin elektrokimyasal redoks özellikleri CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Monomerlerin dönüşümlü voltamogramları, platin disk çalışma elektrotu, platin disk karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrottan oluşan üç elektrot sistemi ile 0,1 N LiClO₄/ACN destek elektroliti içerisinde 0 – 2 V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Platin disk çalışma elektrot yüzeyine kaplanan poli(2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin (PTTP) ve poli(2,3-di(tiyofen-3-il)dekahidrokinoksalin (PTTQ) esaslı iletken polimer filmlerin elektrokimyasal özellikleri ise tek taramalı dönüşümlü voltametri çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmalarda platin disk elektrot karşıt elektrot, Ag/AgCl elektrot referans elektrot olarak kullanılmıştır. İletken polimer filmlerin anodik bölgedeki redoks davranışları 0 – 2 V, katodik bölgedeki redoks davranışları 0 – -2,0 V potansiyel aralıklarında 100 mVs⁻¹ tarama hızında incelenmiştir.

D. ELEKTROT MAZLEMELERİNİN HAZIRLANMASI

PTTP ve PTTQ esaslı redoks aktif elektrot malzemeleri sabit potansiyel elektrolizi tekniği ile hazırlanmıştır. 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektroliti içerisinde 0,05 M monomer konsantrasyonunda 200 mCcm⁻² yük yoğunluğunda gerçekleştirilen elektroliz işlemleri sonucunda paslanmaz çelik çalışma elektrotlarının yüzeyleri PTTP ve PTTQ iletken polimer filmlerle kaplanmıştır. Sabit potansiyel elektroliz çalışmalarında paslanmaz çelik substratlara 115 saniye boyunca 1,72 V (PTTP film kaplaması için) ve 1,77 V (PTTQ film kaplaması için) monomer yükseltgenme potansiyelleri uygulanmıştır. Elektroliz işlemlerinin ardından PTTP ve PTTQ polimerik yüzeylere monomer bulunmayan destek elektroliti çözeltisi içerisinde 1 dakika boyunca – 0,5 V sabit negatif potansiyel uygulanmıştır. Son olarak, iletken polimer esaslı elektrot malzemeleri asetonitril/diklorometan karışımı birkaç kez yıkandıktan sonra 80°C'deki etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur. Paslanmaz çelik substratların yüzeylerine kaplanmış PTTP ve PTTQ polimerik filmlerin kütlesi mikroanalitik terazi ($\Delta m = \pm 0,001$ mg) yardımıyla belirlenmiştir. Polimerik filmlerin yapısal karakterizasyonu FTIR, morfolojik incelemeleri ise SEM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Poli(2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin) (PTTP): FTIR (ATR) v_{max}/cm^{-1} 3310-3256 (y, piperazin N-H gerilmesi), 3108 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2946-2906 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1634 (oş, polikonjugasyon aromatik –C=C- gerilmesi), 1480-1290 (g, alifatik C-H eğilmesi).

Poli(2,3-di(tiyofen-3-il)dekahidrokinoksalin) (PTTQ): FTIR (ATR) v_{max}/cm^{-1} 3338-3274 (y, piperazin N-H gerilmesi), 3100 (z, aromatik C-H gerilmesi), 2986-2864 (z, alifatik C-H gerilmesi), 1642 (oş, polikonjugasyon aromatik –C=C- gerilmesi), 1447-1285 (g, alifatik C-H eğilmesi).

E. KAPASİTİF PERFORMANS TESTLERİ

PTTP ve PTTQ esaslı redoks aktif polimerik malzemelerin süperkapasitör özellikleri 0,5 M LiClO₄/ACN sıvı destek elektroliti ortamında iki elektrot konfigürasyonuna sahip simetrik bir elektrokimyasal test hücresi kullanılarak incelenmiştir. Bu test hücresinde iletken polimer kaplı redoks aktif malzemeler hem çalışma hem de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrot bağlantısı ise karşıt elektrot üzerinden gerçekleştirilmiştir. PTTP ve PTTQ esaslı elektrot malzemelerinin kapasitif özellikleri CV, GCD ve EIS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar 0 – 1,85 V potansiyel aralığında 10 mVs⁻¹ ile 250 mVs⁻¹ arasındaki farklı tarama hızlarında kaydedilmiştir. GCD testleri ise yine aynı potansiyel skalasında 2,5 mAcm⁻²' den 12,5 mAcm⁻²' ye artan akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. EIS çalışmaları 5 mV rms amplitüd değerinde 10 kHz ile 0,01 Hz frekans aralığında 0 V uygulama potansiyeli altında yürütülmüştür. PTTP ve PTTQ esaslı redoks aktif elektrotların simetrik süperkapasitör test hücrelerinde sergiledikleri yük depolama kapasiteleri (C_{spec} , Fg⁻¹), enerji (SE, Whkg⁻¹) ve güç (SP, Wkg⁻¹) yoğunlukları aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

$$C_{spec} = \frac{(I \times td)}{\Delta V \times mac} \quad (1)$$

$$SE = \frac{[C_{spec} \times (\Delta V)^2]}{7,2} \quad (2)$$

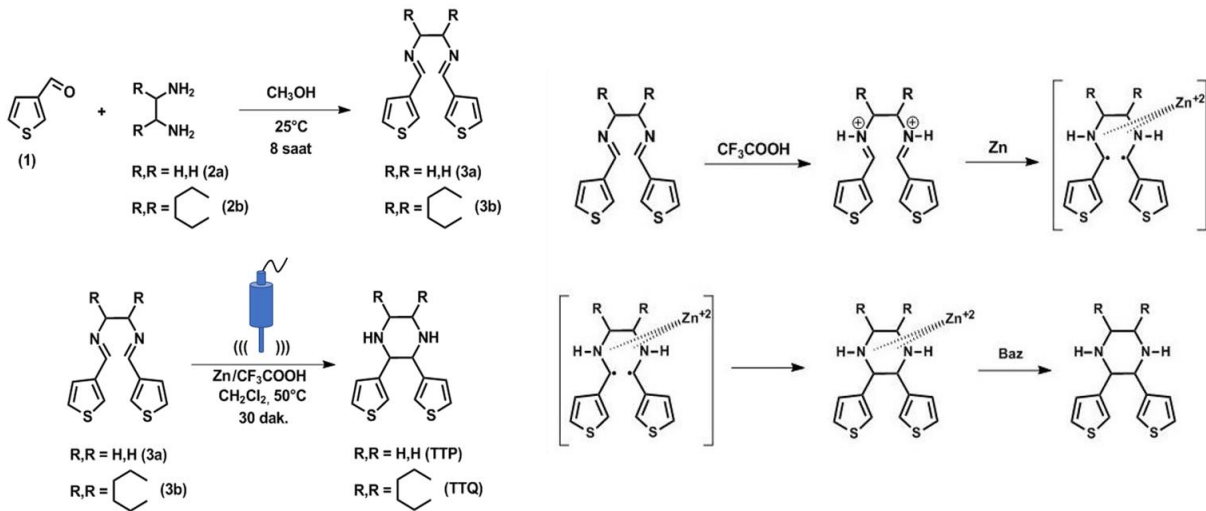
$$SP = \frac{(3600 \times SE)}{td} \quad (3)$$

Eşitliklerdeki I deşarj akım yoğunluğuna (mAcm^{-2}), ΔV deşarj işlemi sırasındaki potansiyel farkına (V), td deşarj zamanına (s) ve mac hem çalışma hem de karşıt elektrottaki toplam iletken polimer kütlesine (mg) karşılık gelmektedir.

Simetrik süperkapasitör hücrelerine ait teorik eşdeğer devre modelleri ZSimpWin 3.50 yazılımı kullanılarak kompleks doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemi ile oluşturulmuştur.

III. BULGULAR VE TARTIşMA

İletken polimer esaslı redoks aktif elektrot malzemelerinin hazırlanmasında kullanılacak olan TTP ve TTQ monomerlerinin sentezi basit ve etkili bir yöntem kullanılarak, ilk defa bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Hedef monomerlerin sentezi için geçiş metali varlığındaki klasik dimin hidrodimerleşme reaksiyonunu temel alan ultrases destekli alternatif bir sentetik yöntem uygulanmıştır (şekil 1). Ultrases dalgalarının metal reaktiflerin yüzeyini etkinleştirerek katalitik aktiviteyi artırdığı bilindiği için, klasik hidrodimerleşme yöntemi yerine sonokimyasal bir sentetik prosedür tercih edilerek hem reaksiyon verimlerinin artırılması hem de reaksiyon sürelerinin kısaltılması hedeflenmiştir [32]. Asit türü ve reaksiyon süresi gibi farklı reaksiyon parametrelerin incelendiği optimizasyon çalışmalarının sonuçları Tablo 2' de özetlenmiştir. Bu sonuçlar ultrases destekli hidrodimerleşme reaksiyonlarının güçlü bir organik asit olan trifloroasetik asit varlığında en yüksek ürün verimiyle gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Diğer taraftan, reaksiyon sürelerinin 30 dakikanın üzerine çıkarıldığı denemelerde hidrodimerleşme ürünü oranının azaldığı, bununla birlikte imin indirgenme ürünlerinin meydana geldiği de tespit edilmiştir. Sentezlenen TTP ve TTQ monomerlerinin kimyasal yapıları FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS ve element analizi ile aydınlatılmıştır. Model bileşik olarak seçilen TTQ'nun ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 2'de detaylı olarak incelenmiştir.



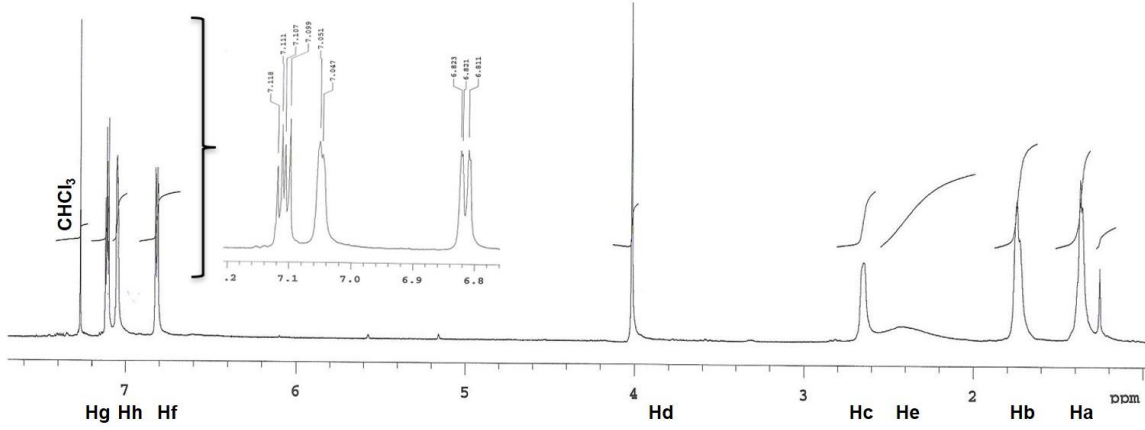
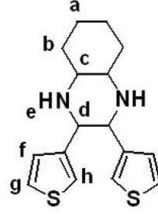
şekil 1. 2,3-Di(tiyofen-3-il)piperazin türevi monomerlerin (TTP ve TTQ) sentez yöntemi ve metal katalizli indirgen hidrodimerleşme reaksiyonu mekanizması

Tablo 2. TTP ve TTQ elektroaktif monomerlerinin sentezi için optimize edilen reaksiyon koşulları

| Monomer | Klasik Hidrodimerleşme Yöntemi | | | Sonokimyasal Hidrodimerleşme Yöntemi | | |
|---------|--|------------|-----------|--|-------------|-----------|
| | Asit | Süre (sa.) | Verim (%) | Asit | Süre (dak.) | Verim (%) |
| TTP | CH ₃ COOH | 4 | 22 | CH ₃ COOH | 5 | 26 |
| TTP | CH ₃ COOH | 6 | 42 | CH ₃ COOH | 10 | 44 |
| TTP | CH ₃ COOH | 8 | 56 | CH ₃ COOH | 15 | 53 |
| TTP | CH ₃ COOH | 10 | 62 | CH ₃ COOH | 30 | 61 |
| TTP | CH ₃ COOH | 12 | 70 | CH ₃ COOH | 45 | 61 |
| TTP | CH ₃ SOOH | 4 | 38 | CH ₃ SOOH | 5 | 53 |
| TTP | CH ₃ SOOH | 6 | 51 | CH ₃ SOOH | 10 | 61 |
| TTP | CH ₃ SOOH | 8 | 63 | CH ₃ SOOH | 15 | 72 |
| TTP | CH ₃ SOOH | 10 | 72 | CH ₃ SOOH | 30 | 78 |
| TTP | CH ₃ SOOH | 12 | 78 | CH ₃ SOOH | 45 | 76 |
| TTP | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 4 | 41 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 5 | 42 |
| TTP | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 6 | 49 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 10 | 55 |
| TTP | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 8 | 56 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 15 | 68 |
| TTP | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 10 | 64 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 30 | 80 |
| TTP | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 12 | 71 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 45 | 74 |
| TTP | CF ₃ COOH | 4 | 32 | CF ₃ COOH | 5 | 30 |
| TTP | CF ₃ COOH | 6 | 46 | CF ₃ COOH | 10 | 48 |
| TTP | CF ₃ COOH | 8 | 66 | CF ₃ COOH | 15 | 74 |
| TTP | CF ₃ COOH | 10 | 70 | CF₃COOH | 30 | 93 |
| TTP | CF₃COOH | 12 | 82 | CF ₃ COOH | 45 | 90 |
| TTQ | CH ₃ COOH | 4 | 31 | CH ₃ COOH | 5 | 30 |
| TTQ | CH ₃ COOH | 6 | 38 | CH ₃ COOH | 10 | 42 |
| TTQ | CH ₃ COOH | 8 | 46 | CH ₃ COOH | 15 | 50 |
| TTQ | CH ₃ COOH | 10 | 52 | CH ₃ COOH | 30 | 56 |
| TTQ | CH ₃ COOH | 12 | 59 | CH ₃ COOH | 45 | 54 |
| TTQ | CH ₃ SOOH | 4 | 36 | CH ₃ SOOH | 5 | 44 |
| TTQ | CH ₃ SOOH | 6 | 43 | CH ₃ SOOH | 10 | 52 |
| TTQ | CH ₃ SOOH | 8 | 54 | CH ₃ SOOH | 15 | 63 |
| TTQ | CH ₃ SOOH | 10 | 60 | CH ₃ SOOH | 30 | 70 |
| TTQ | CH ₃ SOOH | 12 | 64 | CH ₃ SOOH | 45 | 68 |
| TTQ | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 4 | 40 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 5 | 38 |
| TTQ | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 6 | 52 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 10 | 46 |
| TTQ | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 8 | 58 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 15 | 57 |
| TTQ | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 10 | 66 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 30 | 69 |
| TTQ | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 12 | 70 | 4-CH ₃ C ₆ H ₆ SOOH | 45 | 67 |
| TTQ | CF ₃ COOH | 4 | 36 | CF ₃ COOH | 5 | 33 |
| TTQ | CF ₃ COOH | 6 | 44 | CF ₃ COOH | 10 | 47 |
| TTQ | CF ₃ COOH | 8 | 57 | CF ₃ COOH | 15 | 65 |
| TTQ | CF ₃ COOH | 10 | 65 | CF₃COOH | 30 | 84 |
| TTQ | CF₃COOH | 12 | 74 | CF ₃ COOH | 45 | 79 |

*Klasik hidrodimerleşme reaksiyonları 50°C sıcaklıkta çinko tozu varlığında ultrases dalgaları olmadan gerçekleştirilmiştir.

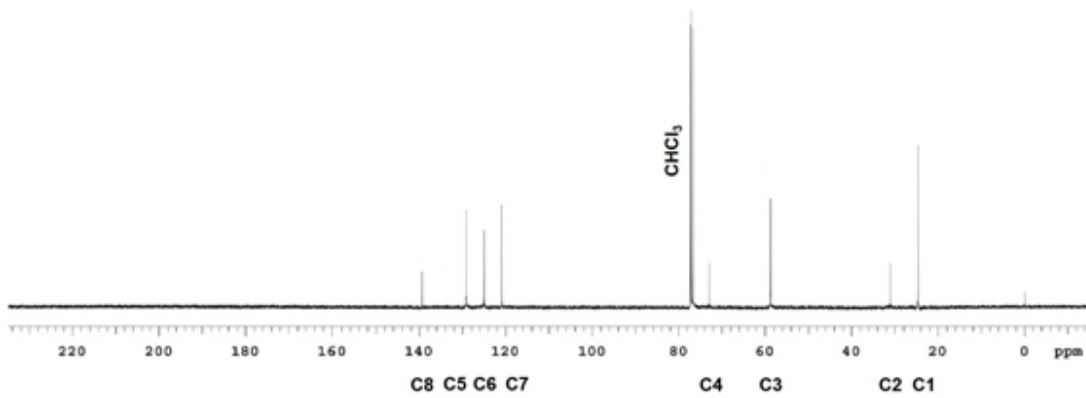
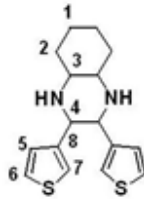
Pulse Sequence: #2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient temperature
 Mercury-400BB "mercury400"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 1.992 sec
 Width 6402.0 Hz
 8 repetitions
 OBSERVE H1, 400.1740728 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 32768
 Total time 0 min, 25 sec



(a)

Agilent Technologies

Temp. 30.0 C / 299.1 K
 Operator: YMSZ
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 1.384 sec
 Width 23125.4 Hz
 3284 repetitions
 OBSERVE C13, 100.6218013 MHz
 DECOUPLE H1, 400.1740947 MHz
 Power 38 dB
 Continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 0.5 Hz
 FT size 65536
 Total time 2 hr, 10 min

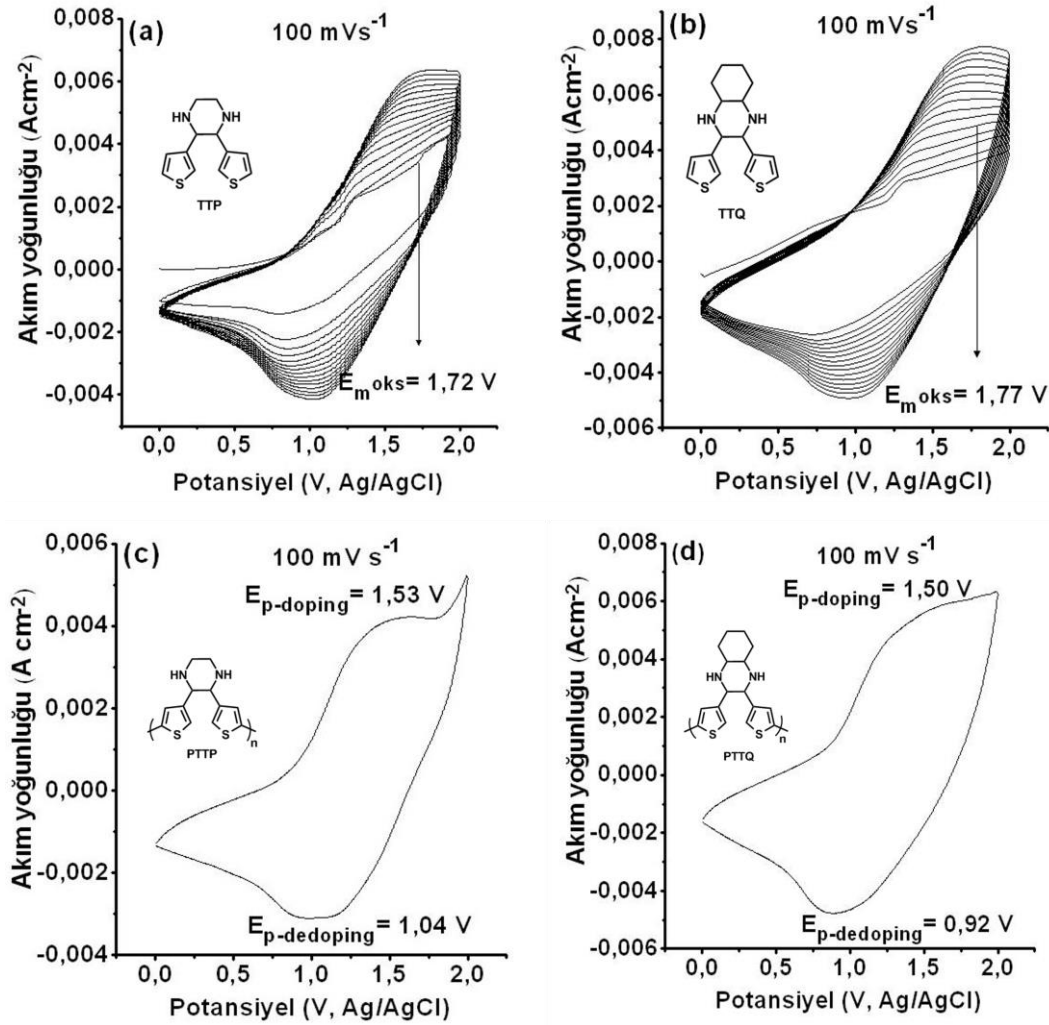


(b)

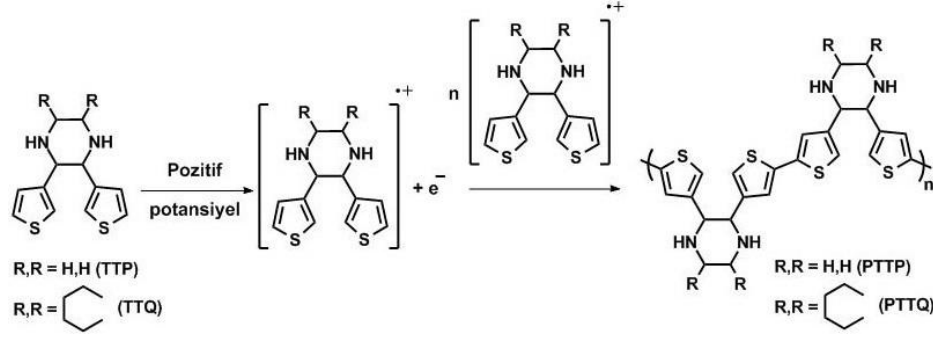
Şekil 2. (a) TTQ monomerinin ^1H NMR spektrumu ve (b) TTQ monomerinin ^{13}C NMR spektrumu

TTP ve TTQ monomerlerinin elektrokimyasal redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. 100 mVs^{-1} tarama hızı kullanılarak $0 - 2,0 \text{ V}$ potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3’de gösterilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda görüleceği üzere, TTP ve TTQ

monomerleri sırasıyla 1,72 V ve 1,77 V potansiyel değerlerinde tersinmez yükseltgenme davranışları sergilemiştir (Şekil 3 (a) ve (b)). Monomer yükseltgenmelerinin ardından, her yükseltgenme/indirgenme döngüsü ile birlikte akım yoğunluğu değerlerinde düzgün bir artış gözlenmiştir. Bu durum platin disk çalışma elektrotlarının yüzeylerinde polimerik filmlerin meydana geldiğini ve bu filmlerin iletken özelliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır. İletken polimer filmlerin redoks özellikleri, monomer içermeyen destek elektroliti çözeltisinde PTTP ve PTTQ kaplanmış platin disk elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen tek tarama dönüşümlü voltametri çalışmaları ile incelenmiştir. Anodik bölgede yapılan potansiyel taramalarında PTTP ve PTTQ için tersinir redoks pikleri gözlenmiştir (Şekil 3 (c) ve (d)). İletken polimerler için karakteristik olan bu elektrokimyasal redoks davranışı PTTP ve PTTQ iletken polimer filmlerin pozitif katkılanabilme (p-doping) özelliğine sahip olduğunu anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, negatif potansiyel bölgesinde yapılan taramalarda her iki iletken polimer türü için benzer bir redoks davranışı (negatif katkılanma, n-doping) tespit edilememiştir. TTP ve TTQ monomerlerine ait elektropolimerizasyon mekanizması Şekil 4'te yer almaktadır.

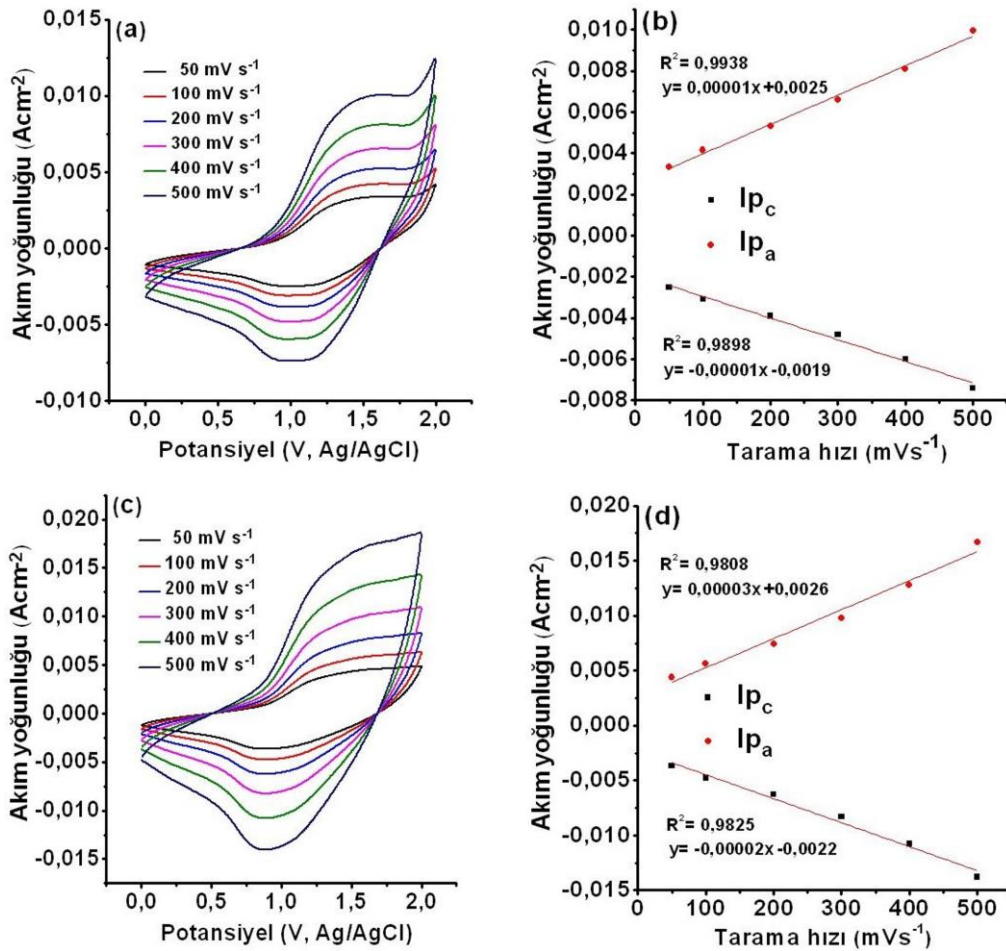


Şekil 3. (a) TTP monomerinin dönüşümlü voltamogramı (b) TTQ monomerinin dönüşümlü voltamogramı (c) PTTP iletken polimer filminin tek taramalı dönüşümlü voltamogramı ve (d) PTTQ iletken polimer filminin tek taramalı dönüşümlü voltamogramı monomerinin dönüşümlü voltamogramı



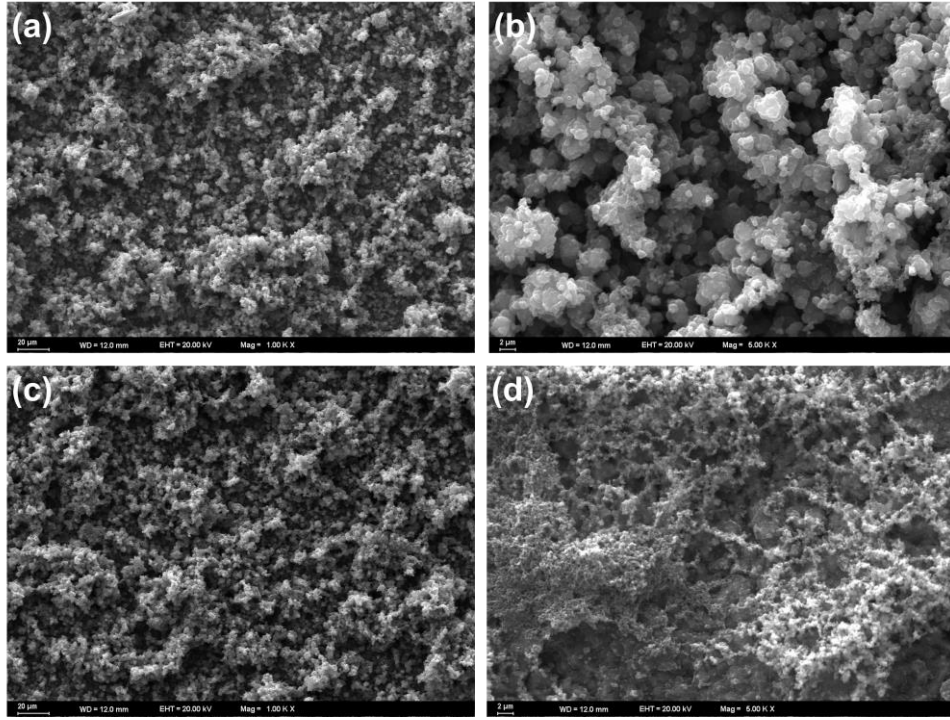
Şekil 4. TTP ve TTQ monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyon mekanizması

İletken polimer türevlerinin tersinir redoks özelliklerinin yanı sıra, tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu değerlerindeki değişimler de incelenmiştir. Bu amaçla, platin disk elektrot yüzeylerine kaplanmış olan PTTP ve PTTQ iletken polimer filmlere 50 mVs^{-1} ' den 500 mVs^{-1} ' ye kadar farklı tarama hızları uygulanmıştır. Şekil 5'te gösterildiği gibi, PTTP ve PTTQ iletken polimerlerin anodik ve katodik pik akım yoğunlukları tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal bir değişim göstermiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, iletken polimer filmler ile metal elektrot yüzeyleri arasında güçlü etkileşimler kurulduğunu ve PTTP ve PTTQ' de meydana gelen redoks süreçlerinin difüzyon kontrollü olmadığını ortaya koymaktadır.



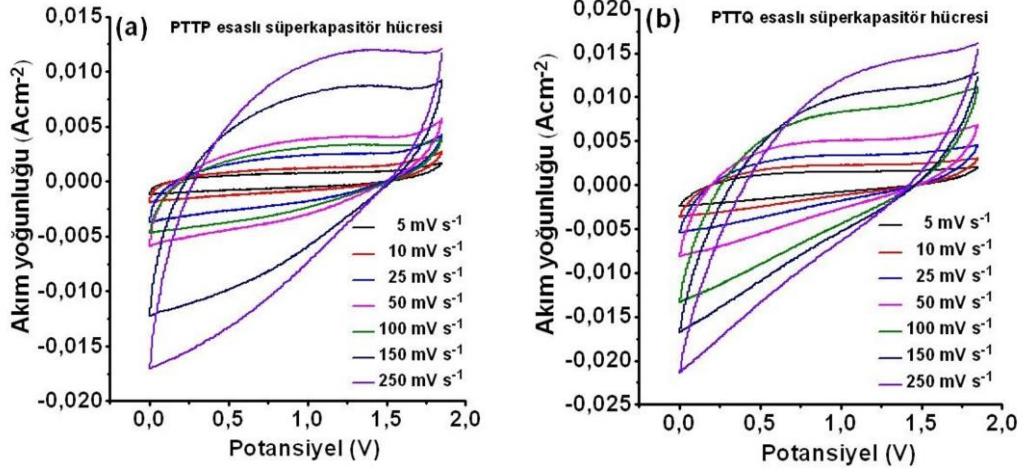
Şekil 5. (a) PTTP iletken polimer filminin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (b) PTTP' ye ait tarama hızına karşı pik akım yoğunluğu değişim grafiği (c) PTTQ iletken polimer filminin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (d) PTTQ' ya ait tarama hızına karşı pik akım yoğunluğu değişim grafiği

Monomerlerin ve iletken polimerlerin elektrokimyasal davranışlarının karakterize edilmesinden sonra, PTTP ve PTTQ kaplı paslanmaz çelik redoks elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik levhalar üzerinde biriktirilen iletken polimer film kütlelerinin hassas bir biçimde kontrol edilebilmesi ve homojen bir kaplama sağlanabilmesi amacıyla, elektrot malzemelerinin hazırlanması için sabit potansiyel elektroliz tekniği tercih edilmiştir. Monomer yükseltgenme potansiyellerinde gerçekleştirilen sabit potansiyel elektroliz çalışmaları ile paslanmaz çelik substratlar $0,15 \text{ mgcm}^{-2}$ PTTP ve $0,18 \text{ mgcm}^{-2}$ PTTQ esaslı elektroaktif maddeler ile kaplanmıştır. PTTP ve PTTQ iletken polimer yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilirken, morfolojik özellikleri ise SEM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 6' daki SEM fotoğrafları PTTP ve PTTQ iletken polimer filmlerin paslanmaz çelik substratların yüzeyine düzgün ve homojen bir biçimde kaplandığını göstermektedir. Ayrıca, SEM analizleri PTTP ve PTTQ polimerik yüzeylerin iyon hareketliliğini kolaylaştırabilecek nitelikteki gözenekli bir yapıya sahip olduğunu da ortaya koymaktadır.



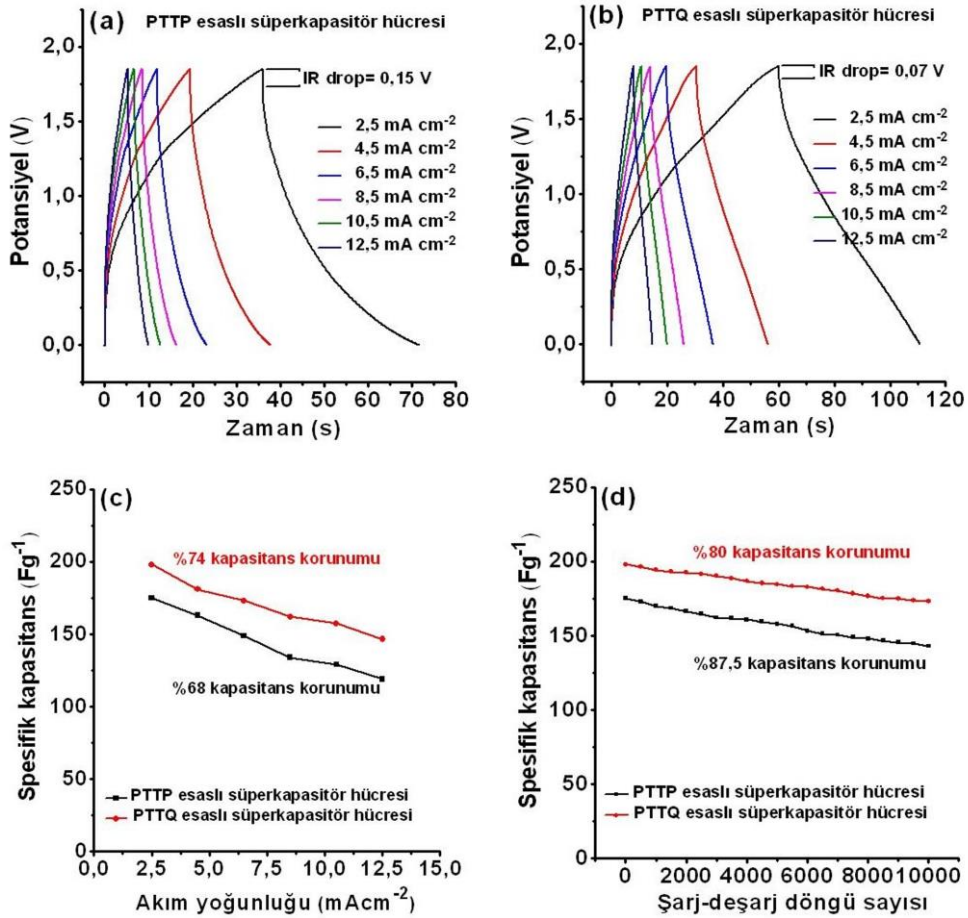
Şekil 6. (a) PTTP iletken polimer filminin 1 KX büyütme oranındaki (b) PTTP iletken polimer filminin 5 KX büyütme oranındaki (c) PTTQ iletken polimer filminin 1 KX büyütme oranındaki (d) PTTQ iletken polimer filminin 5 KX büyütme oranındaki SEM görüntüleri

Hazırlanan PTTP ve PTTQ esaslı redoks aktif malzemelerinin süperkapasitör özellikleri CV, GCD ve EIS teknikleriyle araştırılmıştır. Kapasitif performans değerlendirmeleri için daha kesin sonuçların elde edilmesine olanak sağlayan iki elektrot konfigürasyonuna sahip bir test hücresi kullanılmıştır. İlk olarak, polimerik redoks aktif elektrot malzemelerinin 0 – 1,85 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. CV çalışmalarında, PTTP ve PTTQ elektrotlar, iletken polimer esaslı kapasitif malzemeler için karakteristik olan mekik benzeri akım-potansiyel profilleri ortaya koymuşlardır (Şekil 7). Bu akım-potansiyel profilleri, şarj-deşarj süreçleri sırasında PTTP ve PTTQ elektrotlarında yoğun redoks proseslerinin meydana geldiğini göstermektedir. Diğer taraftan, artan tarama hızlarına ($10 \text{ mVs}^{-1} \rightarrow 250 \text{ mVs}^{-1}$) karşı PTTP ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin akım-potansiyel profillerinde herhangi bir şekil değişikliği oluşmamıştır. Bu gözlem, çalışma kapsamında hazırlanan yeni PTTP ve PTTQ elektrot malzemelerinin çok hızlı ve tersinir bir redoks özelliğine sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 7. (a) PTPP esaslı süperkapasitör hücresinin ve (b) PTTQ esaslı süperkapasitör hücresinin farklı tarama hızlarındaki (5 – 250 mVs⁻¹) dönüşümlü voltamogramları

PTTP ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin sabit akım altındaki şarj-deşarj davranışları ise GCD çalışmaları ile test edilmiştir. Şekil 8 (a) ve (b)' de görüleceği üzere, PTPP ve PTTQ elektrot malzemeleri 2,5 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda oldukça düşük IR (ohmic drop) değerlerine sahip simetrik şekle yakın GCD eğrileri oluşturmuşlardır. Bu profil şekilleri polimerik elektrot malzemelerinin düşük iç dirençlere sahip olduğunu ve bu sayede dengeli bir şarj-deşarj döngüsü sergileyebildiklerini göstermektedir.



Şekil 8. (a) PTPP esaslı süperkapasitör hücresinin farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (b) PTTQ esaslı süperkapasitör hücresinin farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri (c) PTPP ve PTTQ esaslı süperkapasitör hücrelerinin artan akım yoğunluklarına karşı spesifik kapasitans değişimleri (d) PTPP ve PTTQ esaslı süperkapasitör hücrelerinin uzun şarj-deşarj döngü ömürleri (10 000 döngü)

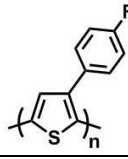
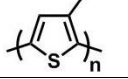
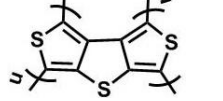
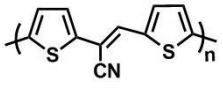
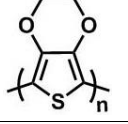
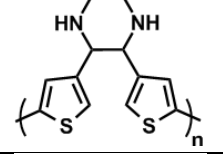
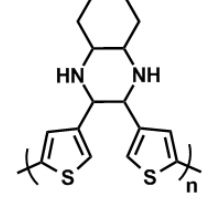
2,5 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda kaydedilen GCD eğrileri kullanılarak PTTT ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin spesifik kapasitans (C_{spec}), enerji (SE) ve güç yoğunluğu (SP) değerleri eşitlik (1), (2) ve (3) uyarınca hesaplanmış ve Tablo 3’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar PTTQ esaslı redoks aktif elektrot malzemesinin ($C_{spec}= 198 \text{ Fg}^{-1}$) PTTT’ ye göre ($C_{spec}= 175 \text{ Fg}^{-1}$) daha iyi bir yük depolama performans sergilediğini ortaya koymaktadır. Elektrot malzemelerinin birbirlerine çok yakın elektroaktif madde miktarları içerdiği göz önüne alındığında, PTTQ’ nin üstün kapasitif performansının doğrudan morfolojik özellikleri ile ilişkilendirilmesi mümkündür. PTTT polimerik filmlere kıyasla, PTTQ’ nin morfolojik yapısının şarj-deşarj süreçlerinde daha fazla elektrolit iyonunun depolanabilmesine olanak sağlayan gözenekli bir karaktere sahip olduğu söylenebilir. Diğer taraftan, PTTT ve PTTQ polimerik redoks aktif elektrot malzemelerinin sahip olduğu bu kapasitif performans değerleri literatürde yer alan ve farklı kimyasal yapılara sahip politiyofen türevlerinin kapasitif özellikleri ile kıyaslanabilir düzeydedir (Tablo 4).

Tablo 3. PTTT ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin kapasitif performans değerleri

| Elektrot malzemesi | Spesifik kapasitans (C_{spec}, Fg^{-1}) | Enerji yoğunluğu (SE, Whkg ⁻¹) | Güç yoğunluğu (SP, kWkg ⁻¹) |
|--------------------|---|---|--|
| PTTT | 175 | 70,2 | 7 |
| PTTQ | 198 | 87,1 | 6,2 |

GCD analizleri ile PTTT ve PTTQ esaslı elektrot malzemelerinin redoks kapasiteleri ve uzun süreli şarj-deşarj döngü ömürleri de incelenmiştir. Redoks kapasitesi ve uzun süreli şarj-deşarj döngü kararlılığı pratik süperkapasitör uygulamaları açısından oldukça önemli kapasitif performans parametreleridir. İletken polimer esaslı elektrot malzemelerinden yüksek redoks reaksiyonu kapasitelerine ve oldukça uzun döngü ömrü kararlılıklarına sahip olmaları beklenmektedir. Bu doğrultuda, PTTT ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin 2,5, 4,5, 6,5, 10,5 ve 12,5 mAcm⁻² akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri kaydedilmiştir. Bu akım yoğunlukları kullanılarak yapılan spesifik kapasitans hesaplamaları PTTT (175 Fg⁻¹’ dan 119 Fg⁻¹’a düşüş) ve PTTQ (198 Fg⁻¹’ dan 146,5 Fg⁻¹’a düşüş) elektrot malzemelerinin sırasıyla %68 ve %74 kapasitans korunum değerlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 8 (c)). Bu sonuçlar PTTT ve PTTQ elektrot malzemelerinin yüksek akım yoğunluğu değerlerinde bile oldukça iyi redoks reaksiyonu oranlarına sahip olduğunu göstermektedir. GCD analizlerinden elde edilen bu veriler CV çalışmalarından elde edilen verileri bütünüyle desteklemektedir. Diğer taraftan, PTTT ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemeleri 2,5 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda 10 000 şarj-deşarj döngüsü için kaydedilen GCD testlerinde 10 000 döngünün sonunda başlangıç spesifik kapasitans değerlerinin %80 ve %87,5’ni korumayı başarmıştır (Şekil 8 (d)). PTTT ve PTTQ iletken polimer filmlerin sergilemiş oldukları bu yüksek döngü kararlılıkları, şarj-deşarj işlemleri sırasında polimer yüzeylerinde meydana gelen şişme ve büzüşme hareketlerine dayalı olarak gözlenebilecek fiziksel deformasyonların kabul edilebilir düzeyde olduğu anlamına gelmektedir.

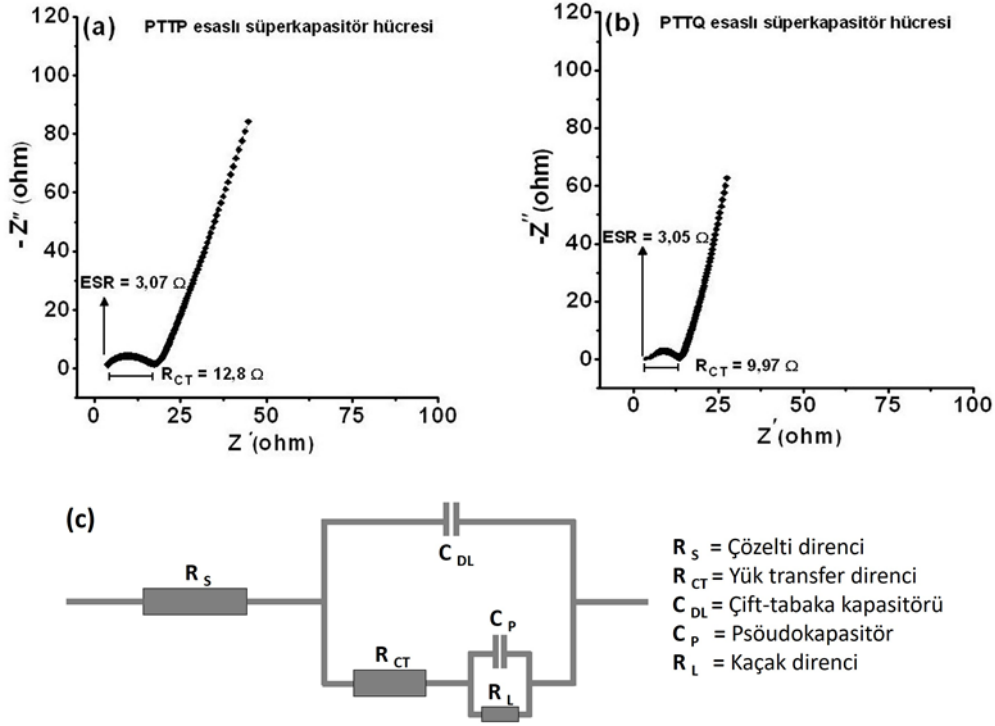
Tablo 4. Politiyofen türevi farklı redoks aktif elektrot malzemelerinin kapasitif performans değerleri

| Redoks aktif malzeme | Çalışma potansiyel aralığı | Elektrolitik ortam koşulları | Spesifik kapasitans (C_{spec}) | Referans |
|---|----------------------------|---|------------------------------------|------------|
|  | -2 V – 1 V | Et ₄ NCF ₃ SO ₃ /asetonitril | 45 Fg ⁻¹ | 33 |
|  | -0,2 V – 1,9 V | LiClO ₄ /asetonitril | 212 Fg ⁻¹ | 34 |
|  | -0,2 V – 1,0 V | Et ₄ NBF ₄ /propilen karbonat | 110 Fg ⁻¹ | 36 |
|  | 0,0 V – 2,9 V | Et ₄ NBF ₄ /asetonitril | 170 Fg ⁻¹ | 37 |
|  | 0,0 V – 3,0 V | LiPF ₆ /etilen karbonat/dimetil karbonat | 56 Fg ⁻¹ | 38 |
|  | 0,0 V – 1,85 V | LiClO ₄ /asetonitril | 175 Fg ⁻¹ | Bu çalışma |
|  | 0,0 V – 1,85 V | LiClO ₄ /asetonitril | 198 Fg ⁻¹ | Bu çalışma |

PTTP ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin kapasitif özelliklerinin incelenmesine yönelik çalışmaların son aşamasında ise EIS analizleri gerçekleştirilmiştir. EIS sonuçlarından yararlanarak PTTP ve PTTQ elektrot malzemeleri için eşdeğer seri direnç (equivalent series resistance, ESR) ve yük transfer direnci (charge transfer resistance, R_{CT}) gibi süperkapasitör uygulamaları açısından oldukça önemli olan elektronik değerler belirlenmiştir. Şekil 9' da görüleceği üzere, PTTP ve PTTQ elektrot malzemeleri yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise bir lineer bileşenden oluşan için Nyquist eğri desenleri sergilemiştir. Bu impedans deseni iletken polimer esaslı kapasitif elektroaktif malzemeler için karakteristik bir davranış olup, PTTP ve PTTQ elektrot malzemelerinin ideal süperkapasitör özellikleri sergilediğini göstermektedir. Diğer taraftan, Nyquist eğrilerinin yüksek frekans bölgelerinden elde edilen veriler PTTP ve PTTQ redoks aktif elektrot malzemelerinin düşük ESR (PTTP için ESR= 3,07 Ω ve PTTQ için ESR= 3,05 Ω) ve R_{CT} (PTTP için R_{CT} = 12,8 Ω ve PTTQ için R_{CT} = 9,97 Ω) değerlerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu düşük ESR ve R_{CT} değerleri PTTP ve PTTQ iletken polimer filmlerin, kolay iyon hareketliliğine ve hızlı yük transfer süreçlerine olanak sağlayabilen uygun üç boyutlu morfolojik yapılaraya sahip olduğunu ifade etmektedir.

İmpedans temelli deneysel çalışmalarının yanı sıra, Nyquist eğrilerinden elde edilen veriler doğrultusunda PTTP ve PTTQ esaslı simetrik süperkapasitör hücrelerine ait teorik eşdeğer devre modelleri de oluşturulmuştur. Bu eşdeğer devre modellerinde iletken polimer film

yüzeylerinde meydana gelen Faradayik süreçlerden kaynaklanan pseudokapasitans eşdeğer devre elemanlarının yer alması deneysel verilerden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



Şekil 9. (a) PTPP esaslı süperkapasitör hücresinin (b) PTTQ esaslı süperkapasitör hücresinin Nyquist impedans eğrileri (10 kHz – 0,01 Hz) ve (c) PTPP ve PTTQ esaslı simetrik süperkapasitör hücrelerine ait eşdeğer elektronik devre modeli ve devre elemanları

IV. SONUC

Bu çalışma kapsamında, 2,3-di(tiyofen-3-il)piperazin yapısına sahip yeni elektroaktif monomer türevlerinin (TTP ve TTQ) sentezi gerçekleştirilmiş, elektropolimerizasyon tekniği ile iletken polimerleri (PTTP ve PTTQ) hazırlanmış ve iletken polimer esaslı malzemelerin süperkapasitör özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Paslanmaz çelik akım toplayıcı substratlar üzerinde polimerleştirilen PTPP ve PTTQ iletken polimer filmlerin kapasitif performansları CV, GCD ve EIS teknikleri yardımıyla iki elektrot konfigürasyonuna sahip bir hücre kullanılarak test edilmiştir. PTPP ve PTTQ esaslı redoks aktif elektrot malzemeleri 0 – 1,85 V potansiyel aralığında oldukça tatmin edici yük depolama kapasiteleri ($C_{spec} = 175 \text{ Fg}^{-1}$ ve $C_{spec} = 198 \text{ Fg}^{-1}$), enerji yoğunluğu ($SE = 70,2 \text{ Whkg}^{-1}$ ve $SE = 87,1 \text{ Whkg}^{-1}$) ve güç yoğunluğu ($SP = 7 \text{ kWkg}^{-1}$ ve $SP = 6,2 \text{ kWkg}^{-1}$) değerlerine ulaşmıştır. Daha da önemlisi, PTPP ve PTTQ redoks aktif elektrotları $2,5 \text{ mAcm}^{-2}$ sabit akım yoğunluğu altında 10 000 şarj-deşarj döngüsü için yüksek döngü kararlılıkları (%80 ve %87,5 kapasitans korunum değerleri) sergilemiştir. Elde edilen bu kapasitif performans değerleri, literatürde yer alan farklı kimyasal yapılar sahip tiyofen esaslı iletken polimer türevlerinin kapasitif performansları ile kıyaslanabilir düzeydedir [33-38]. Ayrıca, elektrokimyasal performans testleri PTPP ve PTTQ iletken polimer filmlerin iyon hareketlerini kolaylaştıran ve hızlı yük transfer süreçlerine olanak sağlayan uygun morfolojik özelliklere sahip olduğunu da ortaya koymuştur. Bu bağlamda, PTPP ve PTTQ esaslı polimerik yapılar, bu tür elektrokimyasal ve morfolojik özellikleri sergilemiş olmaları bakımından, yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinde kullanılabilme potansiyeline sahip uygun redoks aktif elektrot malzemeleri olarak değerlendirilmektedir. Sonuç olarak, bu çalışma ile farklı kimyasal yapılarıdaki yeni iletken polimer türevlerinin sentezlenmesinin üstün kapasitif performanslar sergileyebilecek redoks aktif elektrot malzemelerinin hazırlanmasında etkin bir yöntem olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR: Yazar, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) KBAG-114Z167 nolu proje kapsamında sağlamış olduğu doktora sonrası araştırmacı bursu için teşekkür eder. Ayrıca, yazar, Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ' ye (Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) araştırma için sunmuş olduğu imkanlardan dolayı teşekkür eder.

V. KAYNAKLAR

- [1] D. Yiğit, Ş.O. Hacıoğlu, M. Güllü, L. Toppare, "Novel poly(2,5-dithienylpyrrole) (PSNS) derivatives functionalized with azobenzene, coumarin and fluorescein chromophore units: spectroelectrochemical properties and electrochromic device applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 5, pp 3371-3379, 2015.
- [2] A. Chaudhary, D.K. Pathak, M. Tanwar, P. Yogi, P.R. Sagdeo, R. Kumar, "Polythiophene-PCBM-based all-organic electrochromic device: fast and flexible," *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 1, no.1, pp. 58-63, 2019.
- [3] M. Caliskan, M.C. Erer, S.T. Aslan, Y.A. Udum, L. Toppare, A. Cirpan, "Narrow band gap benzodithiophene and quinoxaline bearing conjugated polymers for organic photovoltaic applications," *Dyes and Pigments*, vol. 180, pp. 108479, 2020.
- [4] T.M. Clarke, A.M. Ballantyne, J. Nelson, D.D. Bradley, J.R. Durrant, (2008), "Free energy control of charge photogeneration in polythiophene/fullerene solar cells: the influence of thermal annealing on P3HT/PCBM blends," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 24, pp. 4029-4035, 2008.
- [5] C. Kok, C. Doyranli, B. Canımkuşbey, S.P. Mucur, S. Koyuncu, "Effect of thiophene linker addition to fluorene-benzotriazole polymers with the purpose of achieving white emission in OLEDs," *RSC Advances*, vol. 10, no. 32, pp. 18639-18647, 2020.
- [6] J. Ohshita, Y. Tada, A. Kunai, Y. Harima, Y. Kunugi, "Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT-PSS in multilayered OLED systems," *Synthetic Metals*, vol. 159, no. 3-4, pp. 214-217, 2009.
- [7] B. Li, D.N. Lambeth, "Chemical sensing using nanostructured polythiophene transistors," *Nano Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 3563-3567, 2008.
- [8] T. Minamiki, Y. Hashima, Y. Sasaki, T. Minami, "An electrolyte-gated polythiophene transistor for the detection of biogenic amines in water," *Chemical Communications*, vol. 54, no. 50, pp. 6907-6910, 2018.
- [9] C. Li, G. Shi, "Polythiophene-based optical sensors for small molecules," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 11, pp. 4503-4510, 2013.
- [10] L. Torsi, A. Tafuri, N. Cioffi, M.C. Gallazzi, A. Sassella, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, "Regioregular polythiophene field-effect transistors employed as chemical sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1-3, pp. 257-262, 2003.
- [11] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, D.G. Dorrell, "A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 1868-1878, 2018.

- [12] J.G. Ibanez, M.E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M.H. Chahma, O.A. Jaramillo-Quintero, B.A. Frontana-Uribe, "Conducting polymers in the fields of energy, environmental remediation, and chemical–chiral sensors," *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 9, pp. 4731-4816, 2018.
- [13] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, Y.C. Choi, S.M. Lee, D.C. Chung, Y.H. Lee, "Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 7, pp. 497-500, 2001.
- [14] J.R. McDonough, J.W. Choi, Y. Yang, F. La Mantia, Y. Zhang, Y. Cui, "Carbon nanofiber supercapacitors with large areal capacitances," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 24, pp. 243109, 2009.
- [15] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, "Supercapacitor devices based on graphene materials," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 30, pp. 13103-13107, 2009.
- [16] X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, Y. Tong, Y. Li, "Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors," *Nano Letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1690-1696, 2012.
- [17] S.N. Pusawale, P.R. Deshmukh, C.D. Lokhande, "Chemical synthesis of nanocrystalline SnO₂ thin films for supercapacitor application," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 22, pp. 9498-9502, 2011.
- [18] J.W. Lee, T. Ahn, J.H. Kim, J.M. Ko, J.D. Kim, "Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and template-free method for high performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 13, pp. 4849-4857, 2011.
- [19] K.M. Lin, K.H. Chang, C.C. Hu, Y.Y. Li, "Mesoporous RuO₂ for the next generation supercapacitors with an ultrahigh power density," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 19, pp. 4574-4581, 2009.
- [20] B. Saravanakumar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, "Interconnected V₂O₅ nanoporous network for high-performance supercapacitors," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no.9, pp. 4484-4490, 2012.
- [21] J.G. Wang, F. Kang, B. Wei, "Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors," *Progress in Materials Science*, vol. 74, pp. 51-124, 2015.
- [22] T.O. Magu, A.U. Agobi, L. Hitler, P.M. Dass, "A review on conducting polymers-based composites for energy storage application," *Journal of Chemical Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 19-34, 2019.
- [23] A. Eftekhari, L. Li, Y. Yang, "Polyaniline supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 347, pp. 86-107, 2017.
- [24] X. Wang, M. Xu, Y. Fu, S. Wang, T. Yang, K. Jiao, "A highly conductive and hierarchical PANI micro/nanostructure and its supercapacitor application," *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 701-708, 2016.
- [25] Y. Huang, H. Li, Z. Wang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, C. Zhi, "Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor," *Nano Energy*, vol. 22, pp. 422-438, 2016.
- [26] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S.B. Desu, "Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 2, pp. 268-272, 2008.
- [27] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.F. Fauvarque, "Polythiophene-based supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 80, no. 1-2, pp. 142-148, 1999.

- [28] R.B. Ambade, S.B. Ambade, R.R. Salunkhe, V. Malgras, S.H. Jin, Y. Yamauchi, S.H. Lee, "Flexible-wire shaped all-solid-state supercapacitors based on facile electropolymerization of polythiophene with ultra-high energy density," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 19, pp. 7406-7415, 2016.
- [29] D. Yiğit, M. Güllü, "Capacitive properties of novel N-alkyl substituted poly (3, 6-dithienyl-9H-carbazole) s as redox electrode materials and their symmetric micro-supercapacitor applications," *Electrochimica Acta*, vol. 282, pp. 64-80, 2018.
- [30] D. Yiğit, M. Güllü, "N-Substituted poly (3, 6-dithienylcarbazole) derivatives: a new class of redox-active electrode materials for high-performance flexible solid-state pseudocapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 2, pp. 609-618, 2017.
- [31] I. Shown, A. Ganguly, L.C. Chen, K.H. Chen, "Conducting polymer-based flexible supercapacitor," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, no.1, pp. 2-26, 2015.
- [32] M. Lupacchini, A. Mascitti, G. Giachi, L. Tonucci, N. d'Alessandro, J. Martinez, E. Colacino, "Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions," *Tetrahedron*, vol. 73, no. 6, pp. 609-653, 2017.
- [33] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.F. Fauvarque, "Polythiophene-based supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 80, no. 1-2, pp. 142-148, 1999.
- [34] E. Hür, G.A. Varol, A. Arslan, "The study of polythiophene, poly (3-methylthiophene) and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on pencil graphite electrode as an electrode active material for supercapacitor applications," *Synthetic Metals*, vol. 184, pp 16-22, 2013.
- [35] J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D.C. Loveday, "Performance evaluation of poly 3-(phenylthiophene) derivatives as active materials for electrochemical capacitor applications," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 11, pp. 3528-3535, 1998.
- [36] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, "Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors," *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 493– 498, 2002.
- [37] P. Soudan, H.A. Ho, L. Breau, D. Belanger, "Chemical Synthesis and Electrochemical Properties of Poly(cyano-substituted-diheteroareneethylene) as Conducting Polymers for Electrochemical Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 7, pp. A775, 2001.
- [38] K.S. Ryu, Y.G. Lee, Y.S. Hang, Y.J. Park, X. Wu, K. Wu, M.K. Kim, M.G. Kang, N.G. Park, S.H. Chang, "Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2-3, pp. 843-847, 2004.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Kızılcasu (Kastamonu) Orman Planlama Birimi'nin Floristik Kompozisyonu, Hayat Formu ve Korotip Özellikleri

 Mustafa KARAKÖSE^{a,*}

^a Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Espiye Meslek Yüksekokulu, Giresun Üniversitesi, Giresun, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: mustafa.karakose@giresun.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.926823

ÖZ

Bu çalışma 2008-2009 yılları arasında Kızılcasu Orman Planlama Birimi'nin florasını tespit etmek amacı ile yapılmıştır. Çalışma alanı Kastamonu ili A4 karesinde ve Avrupa-Sibirya floristik bölgesi içerisinde yer almaktadır. Çalışma sonucunda 64 familyaya ait 233 vasküler bitki taksonu tespit edilmiştir. Tespit edilen bitki taksonlarından 3'ü Pteridophyta bölümüne, 230'u ise Magnoliophyta bölümüne aittir. Magnoliophyta bölümüne ait bitki taksonlarından 5 (%2,1)'i Pinidae alt-sınıfına, 225 (%96,6)'i ise Magnoliidae alt-sınıfı içerisinde kalmaktadır. Çalışma alanında 8'i endemik ve 2'si nadir bitki taksonu tespit edilmiş olup, endemizm oranı ise %3,4 olarak hesaplanmıştır. Takson zenginliği dikkate alındığında en zengin familya Asteraceae (26 bitki taksonu)'dir. Bu familyayı sırası ile Rosaceae, Lamiaceae ve Fabaceae takip etmektedir. Çalışma alanında saptanan 233 taksonun 126'sının (%54,1) fitocoğrafik bölgesi belirlenebilmiştir. Bu taksonlardan 82'si (%35,2) Avrupa-Sibirya, 26 (%11,2)'si Öksin, 6 (%2,6)'sı Akdeniz, 6 (%2,6)'sı İran-Turan, 3 (%1,3)'ü Hirkan-Öksin, 2 (%0,9)'si Doğu Akdeniz ve 1 (%0,4)'i ise Öksin (Dağ) elementidir. Kızılcasu'da Hemicryptophyte karakterde 115 (%50) taksonların dominantlığı bulunmaktadır. Bu hayat formunu 59 (%25,3) taksonla Phanerophyte ve 24 (%10,3) taksonla da Cryptophyte karaktere sahip taksonlar takip etmektedir. Bu çalışma sonucunda nadir bir takson olan *Leonurus cardiaca* L. için yeni bir yayılış alanı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel Biyoçeşitlilik, Endemik, Flora, Türkiye

Floristic Composition, Life Form and Chorotype Features of Kızılcasu (Kastamonu) Forest Planning Unit

ABSTRACT

This study was carried out between 2008-2009 in order to determine the flora of Kızılcasu Forest Planning Unit. The study area is located in the A4 square of Kastamonu province and within the Euro-Siberian floristic region. As a result of the study, 233 vascular plant taxa belonging to 64 families were determined. 3 of the plant taxa identified belong to the Pteridophyta section and 230 to the Magnoliophyta section. Of the plant taxa belonging to the Magnoliophyta section, 5 (2.1%) are within the Pinidae sub-class and 225 (96.6%) are within the Magnoliidae sub-class. 8 of them are endemic and 2 of them are rare plant taxa in the study area, and the rate of endemism has been calculated as 3.4%. Considering the richness of taxa, the richest family is Asteraceae (26 plant taxa). This family is followed by Rosaceae, Lamiaceae and Fabaceae, respectively. The phytogeographic regions of 126 taxa represented in the study area are as follows: Euro-Siberian 112 (48.1%), Mediterranean 8 (3.4%), and Irano-Turanian 6 (2.6%). Hemicryptophytes are dominant in Kızılcasu with 115 (50%) taxa. This life form is followed by Phanerophytes with 59 (25.3%) taxa and Cryptophytes with 24 (10.3%) taxa. As a result of this study, a new distribution area for *Leonurus cardiaca* L., which is a rare taxon, has been determined.

Keywords: Plant Biodiversity, Endemic, Flora, Turkey

I. GİRİŞ

Türkiye, sahip olduğu 4157'si endemik 12975 bitki taksonu [1-5] ile dünyada önemli biyolojik çeşitlilik merkezlerinden bir tanesidir. Bu zenginliğin kaynakları arasında farklı toprak tiplerine ve topografyaya sahip olması yanında üç farklı floristik coğrafyaya ev sahipliği yapması ve farklı mikro-makro iklim yapılarının hissedilmesi yer almaktadır [6]. Bu özellikler deniz seviyesinden yaklaşık 5500 m'ye kadar olan yükselti farklılığı ile çeşitli habitat yapılarının ortaya çıkmasına ve de biyolojik çeşitliliğin artmasına büyük katkı sağlamıştır [7].

Türkiye, farklı iklim koşulları altında üç farklı floristik bölgenin keşişim yerindedir. Akdeniz, İran-Turan ve Avrupa-Sibirya floristik bölgelerinde bu iklim koşulları altında farklı topluluklar yaşam olanağı bulmakta ve her bir topluluğun kendine has karakteristikleri bulunmaktadır [8]. Avrupa-Sibirya floristik bölgesi, Türkiye'nin kuzeyinde Karadeniz bölgesinde Euxine (Öksin) provens ile temsil edilmektedir [9]. Öksin provens iklime bağlı farklı alt bölgelere ayrılmıştır [10]. Farklı araştırmacılar Öksin kesimi (Öksin ve Kolşik olarak) ikiye ayırmaktadır. Halbuki, bu durum hatalı olup [11], Kolşik sektör, Öksin provens içerisinde bir alt bölüm olarak kabul edilmektedir [6, 9]. İklim, bu oluşumda kendisini göstermektedir. Nitekim, Ordu-Melet ırmağının batısında yağış miktarı, doğusuna kıyasla, azalmaktadır. Batı Karadeniz, üç iklim (Akdeniz, okyanusal ve yarı-karasal) tipinin de etkisini gösterdiği bir alandır [12]. Bu etki ile birlikte gerek odunsu flora gerekse de otsu tabaka oldukça çeşitlilik arz etmektedir [13, 14].

Kastamonu ili de Batı Karadeniz bölgesinde yer alan önemli dağ silsilesi gruplarına ve bitkisel tür çeşitliliğine ev sahipliği yapmaktadır. Bu floristik çeşitliliği ortaya çıkarmak için fazla miktarda çalışma bulunmaktadır. Fakat bunlardan Karaköse ve Terzioğlu [15], Tuttu vd. [16], Özen vd. [17], Ketenoğlu ve Güney [18], Özbek ve Vural [19] çalışmaları haricindekiler şu hali ile rapor ya da lisansüstü çalışmalar olarak kalmışlardır.

Bu çalışma ile Kastamonu ili sınırları içerisinde yer alan Kızılcasu Orman Planlama Birimi'nin florası çıkartılmaya çalışılmıştır. Elde edilen veriler ilgili planlama biriminin ormancılık çalışmalarında ve yönetim planlarının oluşturulmasına katkı sağlayacaktır.

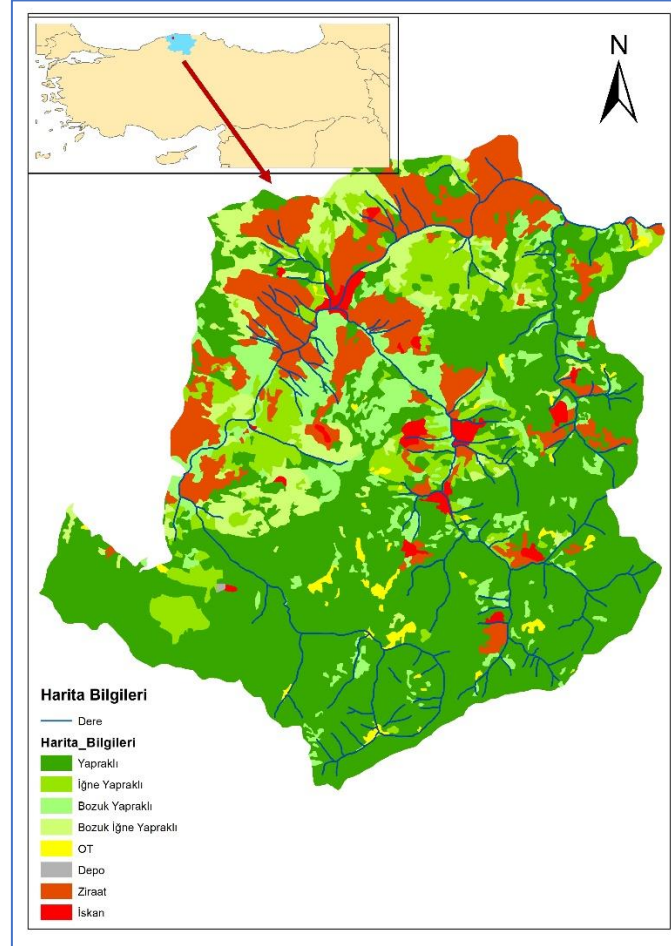
II. MATERYAL VE METOT

A. ÇALIŞMA ALANININ COĞRAFİ KONUMU VE ÖZELLİKLERİ

Kızılcasu Orman Planlama Birimi (OPB), mülki bakımdan Kastamonu ili, Şenpazar ilçesi sınırları içerisinde olup, idari bakımdan Kastamonu Orman Bölge Müdürlüğü, Cide Orman İşletme Müdürlüğü, Kızılcasu Orman İşletme Şefliği sorumluluğundadır. Planlama birimi, Greenwich başlangıç meridyenine göre: 33°13'55"-33°25'50" doğu boylamları ile ekvatora göre 41°46'23"-41°45'45" kuzey enlemleri arasındadır (Şekil 1). Kızılcasu OPB'nin merkezi olan Şenpazar ilçesi, karayolu ile bağlı olduğu Cide Orman İşletme Müdürlüğü'nün bulunduğu Cide ilçesine 37 km, Kastamonu iline ise 100 km mesafededir. Planlama birimi 300 m ile 1450 m yükseltiler arasındadır. Çalışma alanının kuzey ve güney hudutlarında yayvan sırtlar bulunmasına karşılık, arazi genelde oldukça sarp ve meyillidir. Kızılcasu Planlama Birimi, bitki coğrafyası yönünden Avrupa-Sibirya flora alanının Öksin provens ve A4 karesi içerisinde yer almaktadır [20]. Bununla birlikte, planlama birimi Batı Küre Dağları önemli bitki alanı içerisinde yer almaktadır [14].

Kızılcasu OPB, Batı Karadeniz bölgesinde yer almaktadır. Araştırma alanında, iklim özelliklerinin yükselti ve bakı farklarına göre incelenmesini sağlayacak uygun bir meteoroloji ağı mevcut değildir. Çalışma alanına en yakın olarak, uzun süreli gözlem ve ölçümlerin yapıldığı Cide (36 m.), Azdavay (800 m.), Kastamonu (800 m.) ve İnebolu (167 m.) meteoroloji istasyonları bulunmaktadır. Çalışma

alanı bu dört meteoroloji istasyonunun kapsamı içerisinde kalmaktadır. Bu kapsamda iklim verileri incelendiğinde yıllık ortalama sıcaklık değerleri Cide’de 14 °C, Azdavay’da 8.4 °C, Kastamonu’da 9.7 °C ve İnebolu’da ise 13 °C olarak belirlenmiştir. Kızılcaşu OPB için ortalama yıllık yağış değerleri ise sırasıyla 1181 mm, 598.3 mm, 517 mm ve 1039.4 mm’dir. Cide, Azdavay, Kastamonu ve İnebolu verilerine göre yağış rejimleri sırasıyla KSYİ (okyanusal), KİSY (Doğu Akdeniz), İYSK (yarı-karasal) ve SKİY (Sub-Akdeniz) olarak hesaplanmıştır [12]. Çalışma alanına yakın meteorolojik verilerin yorumlanması ile Cide ve İnebolu için yağışlı-kışı serin Akdeniz, Azdavay için az yağışlı-kışı çok soğuk Akdeniz ve Kastamonu için ise yarı kurak-kışı çok soğuk Akdeniz karakterli iklim tiplerinin varlığı tespit edilmiştir [12, 21].



Şekil 1. Kızılcaşu OPB'nin lokasyonu

Kızılcaşu OPB’nde, genel olarak orman ve çalı formasyonları yayılış yapmaktadır. Ekosistem çeşitliliğinin bir parçası olan bitki toplulukları farklılaşması da alanda belirgin özelliğe sahiptir. Alanın vejetasyon tipleri ve her birinin belirgin bitkileri şunlardır: Orman vejetasyonu, bu vejetasyon tipinin asli ağaçları olarak Kazdağı Göknaarı (*Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani* (Asc. & Sint. ex Boiss.) Coode & Cullen), Doğu Kayını (*Fagus orientalis* Lipsky), Karaçam (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) ve Sarıçam (*Pinus sylvestris* var. *hamata* Steven) türlerinden oluşan ormanlar bu vejetasyon tipini oluşturur. Bu türler yükselti ve bakıya bağlı olarak gerek saf gerekse karışık meşcereler kurmaktadır. Bu hâkim türlere ayrıca Adi Gürgen (*Carpinus betulus* L.), Bazı Akçağaç (*Acer heldreichii* subsp. *trautvetteri* (Medw.) A.E.Murray, *Acer platanoides* L., *Acer campestre* L. subsp. *campestre* ve *Acer hyrcanum* Fisch. & C.A.Mey. subsp. *hyrcanum*) türleri eşlik ederken, orman altı florasında (ara ve alt tabakada) da Mor Çiçekli Orman Gülü (*Rhododendron ponticum* L.), Sarı Çiçekli Orman Gülü (*Rhododendron luteum* Sweet), Karayemiş (*Laurocerasus officinalis* M.Roem.), Çoban Püskülü (*Ilex colchica* Pojark.) ve Likarpa (*Vaccinium arctostaphylos* L.) türleri yoğun populasyonlar

halinde yayılmaktadır. Kimi alanlarda Kara Kavak (*Populus nigra* L. subsp. *nigra*) ve Sapsız Meşe (*Quercus petraea* subsp. *iberica* (Steven ex M.Bieb.) Krassiln.) hâkimiyetinde meşcereler yer almaktadır. Planlama birimi oldukça heterojen bir yapıya sahip olup, belirli bir zonlama yapmaya uygun değildir. Planlama Birimi Şenpazar’a yakın kısımlarda aşırı otlatma ve faydalanmalarla önemli ölçüde zarar görmüş ve alan kaybına uğramıştır. Bu tür alanlarda tek tek bireyler halinde Ahlat (*Pyrus elaeagnifolia* Pall. subsp. *elaagnifolia*), Armut (*Pyrus communis* L. subsp. *communis*), Çakal Eriği (*Prunus spinosa* L.), Muşmula (*Mespilus germanica* L.), bireylerine rastlanmaktadır ki bu durumda alanda mevcut olan Yaban Hayatı için yeterli bir besin kaynağının varlığını göstermektedir. Nemli dere vejetasyonu, Araştırma alanında özellikle Şenpazar ilçesini ikiye bölen Şehribani Çayı boyunca yayılış gösteren Doğu Çınarı (*Platanus orientalis* L.) ile Ak Söğüt (*Salix alba* L. subsp. *alba*) ve Salman Köyü civarlarında bulunan İmamoğlu Deresi ve Koçal Çayı boyunca yayılış gösteren, Söğüt spp. (*Salix alba*, *Salix elaeagnos* Scop. ve *Salix amplexicaulis* Bory & Chaub.) ve Kızılağaç (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. subsp. *glutinosa*) hâkimiyetindeki vejetasyon tipidir. Çalı formasyonu, bu formasyon tipi ise alan içerisinde bulunan milli park dahilinde yayılışının büyük bir çoğunluğunu yapmaktadır. Odunsu türlerin çok dar alanda yoğun olarak bulunduğu bu tür alanlar adeta doğal bir arboretum niteliğindedir. Genel olarak yaprağını döken çalı ve ağaçlık türlerinden oluşmuşsa da içerisinde Dağ Karaağacı (*Ulmus glabra* Huds.), Kafkas İhlamuru (*Tilia rubra* subsp. *caucasica* (Rupr.) V.Engl.), Akçaağaç spp., Türk Fındığı (*Corylus colurna* L.), Kayacık (*Ostrya carpinifolia* Scop.), Dişbudak (*Fraxinus excelsior* L. subsp. *excelsior*) gibi ağaç türleri de yayılış yapmaktadır. Bu vejetasyon tipinde genel olarak; Patlangaç (*Staphylea pinnata* L.), Adi fındık (*Corylus avellana* L. var. *avellana*), Papaz külâhı (*Euonymus latifolius* Mill. subsp. *latifolius*), Adi şimşir (*Buxus sempervirens* L. subsp. *sempervirens*) türlerini görmek mümkündür.

B. BİTKİ ÖRNEKLERİNİN TOPLANMASI VE İNCELENMESİ

Bu floristik araştırma, 2008–2009 yılları içerisinde planlama biriminin florasının belirlenebilmesi için çeşitli vejetasyon dönemlerinde yöntemine uygun olarak toplanmış üzerinde çiçek, meyve, tomurcuk ve vejetatif organları taşıyan Pteridophyta ve Magnoliophyta bölümlerine ait bitki örnekleri toplanmıştır. Toplanan bitki örneklerinin teşhisleri KATO herbaryumunda (Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Herbaryumu) yapılmıştır. Teşhisleri tamamlanan materyaller Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Herbaryumu (KATO)’nda muhafaza altına alınmıştır. Arazi çalışmaları sırasında toplanan örneklerin bulunış yeri, yetişme yeri özellikleri, yükselti ve toplanma tarihleri kaydedilmiştir. Teşhisleri sonucu saptanan Türkiye’nin taraf olduğu uluslararası sözleşmeler (CITES, IUCN, Bern) ile koruma altına alınmış bitki türleri de belirlenmiştir.

Herbaryum örneği haline getirilen taksonların teşhisinde temel eser olarak “Flora of Turkey and the East Aegean Islands” [20, 22, 23] kullanılmıştır. Çalışma sonucu saptanan vasküler bitkilerin taksonomik birimlere göre listesi Pteridosperm Phylogeny Group PPG I [24]’ya, Gymnospermae; Christenhusz vd. [25]’e, Angiospermae taksonları ise Angiosperm Phylogeny Group (APG) IV, Chase vd. [26]’ya göre sistematik bir dizin halinde hazırlanmıştır. Teşhisleri yapılan bitki taksonlarının güncel durumları ve korotipleri Güner vd. [5]’ten yararlanılarak kontrol edilmiştir. Bitkilerin hayat formları ise Raunkiaer [27]’e göre düzenlenmiştir.

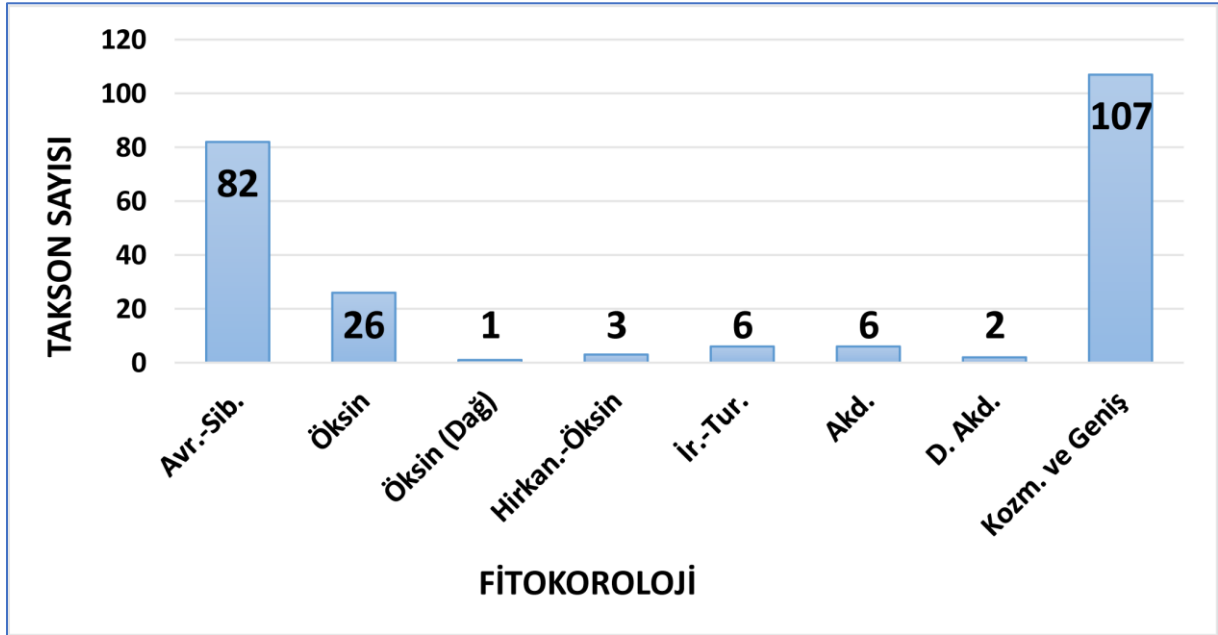
C. KISALTMALAR VE SİMGELER

Metin içerisinde kullanılan simge ve kısaltmalar şöyledir: Akd: Akdeniz; Avr–Sib: Avrupa–Sibirya; Bern: Berne Convention on the Conservation of European Wildlife and Natural Habitats, Ch: Chamaephyte, CITES: Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Flora and Fauna, CR: Critically Endangered; D. Akd: Doğu Akdeniz; EN: Endangered; EUNIS: The European Nature Information System, H: Hemicryptophyte, ha: hektar, Hir–Öksin: Hirkan–Öksin; IUCN: International Union for the Conservation of Nature and Natural Resources; İr–Tur: İran–Turan; km: Kilometre; LC: Least Concern; m: metre; NT: Near Threatened, Ph: Phanerophyte, Th: Therophyte, VP: Vasküler Parazit, VU: Vulnerable.

III. BULGULAR

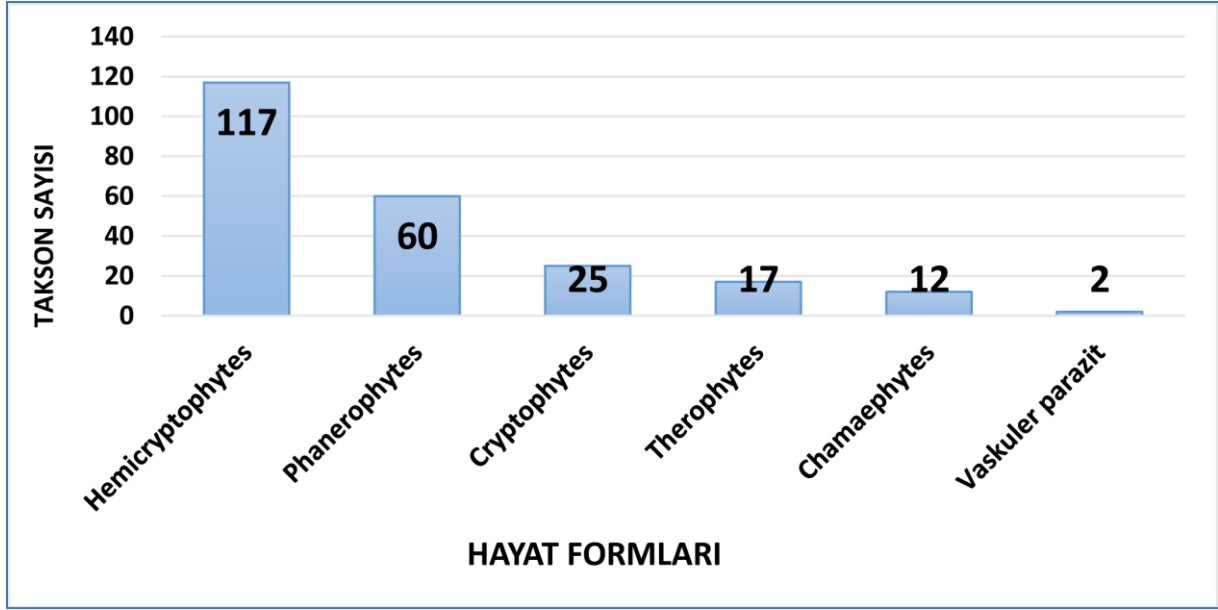
Araştırma alanında, Eğreltiler (Pteridophyta) ve Tohumlu Bitkiler (Magnoliophyta) bölümleri dahilinde 64 familya ve 165 cinse ait toplam 233 bitki taksonu saptanmıştır (Tablo 1). Bunlardan Pteridophyta bölümü 3 takson ile %1,3'lük, Magnoliophyta bölümü ise 230 taksonla %98,7'lik orana sahiptir. Pteridophyta bölümü dahilinde 1 takson Equisetidae, 2 takson ise Polypodiidae alt-sınıfları bünyesinde. Magnoliophyta bölümü ise Pinidae [5 takson (%2,1)] ve Magnoliidae [225 takson (%96,6)] alt-sınıfları ile temsil edilmektedir. Planlama biriminde sınırları dahilinde tespit edilen 65 familyadan en fazla takson sayısına sahip olan familya 26 takson ile (%11,2) Asteraceae (Compositae) olmuştur. Bu familyayı Rosaceae 23 taksonla (%9,9), Lamiaceae 19 taksonla (%8,2) ve Fabaceae 16 taksonla (%6,8) takip etmektedir. Buna ek olarak, en zengin cins ise *Campanula* (5-%3,3) olup, bu cinsin ardından *Ranunculus* (4-%2), *Galium* (4-%2), *Salix* (4-%2), *Salvia* (4-%2) ve *Acer* (4-%2) cinsleri gelmektedir.

Kızılcasu OPB'nde tespit edilen 233 bitki taksonununun 126'sının (%54,1) bitki coğrafya (koroloji) bölgesi belirlenmiştir. Bu taksonlardan 82'si (%35,2) Avrupa-Sibirya, 26 (%11,2)'si Öksin, 6 (%2,6)'sı Akdeniz, 6 (%2,6)'sı İran-Turan, 3 (%1,3)'ü Hirkan-Öksin, 2 (%0,9)'si Doğu Akdeniz ve 1 (%0,4)'i ise Öksin (Dağ) elementidir. Kozmopolitan ve çok bölgeli-bilinmeyen taksonların oranı ise %45,9 (107 takson) olmuştur. Saptanan taksonların fitocoğrafik bölgelere göre oransal dağılımı Şekil 2'de verilmiştir. Planlama biriminde yayılış yapan bitki taksonlarının hayat formları spektrası Şekil 3'tedir. Şekil 3'ten izlenildiği gibi Kızılcasu'da Hemicryptophyte karakterde 115 takson (%50) ile dominantlığı bulunmaktadır. Hemikriptofitleri daha sonra sırası ile 59 (%25,3) taksonla Phanerophyte, 24 (%10,3) taksonla Cryptophyte, 17 (%7,3) taksonla Therophyte, 16 (%6,9) taksonla Chamaephyte ve 2 (%0,9) taksonla da vasküler parazitler takip etmektedirler (Şekil 3).



Şekil 2. Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonların korolojik dağılımı

Çalışma alanında tespit edilen bitkilerin endemiklik veya ender olma ya da diğer koruma statüleri de incelenmiştir. Çalışma alanı içerisinde 8 endemik ve 2 nadir bitki taksonu tespit edilmiştir. Endemizm oranı ise %3,4 olarak hesaplanmıştır. Alanda tespit edilen endemik bitkilerin IUCN kategorilerindeki durumları incelendiğinde, Kızılcasu OPB'nde, CR, EN ve NT kategorilerine ait bitki taksonuna rastlanmamıştır.



Şekil 3. Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonların hayat formları dağılımı

Tablo 1. Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| Takson | Koroloji | Hayat Formu |
|---|-----------|-------------|
| Equisetaceae | | |
| 1 <i>Equisetum arvense</i> L. | Çok Bölge | Cr |
| Dennstaedtiaceae | | |
| 2 <i>Pteridium aquilinum</i> (L.) Kuhn | Çok Bölge | Cr |
| Dryopteridaceae | | |
| 3 <i>Dryopteris filix-mas</i> (L.) Schott | Çok Bölge | Cr |
| Cupressaceae | | |
| 4 <i>Juniperus oxycedrus</i> L. subsp. <i>oxycedrus</i> | Çok Bölge | Ph |
| Pinaceae | | |
| 5 <i>Abies nordmanniana</i> (Steven) Spach subsp. <i>equi-trojani</i> (Asc. & Sint. ex Boiss.) Coode & Cullen | Öksin | Ph |
| 6 <i>Pinus nigra</i> J.F.Arnold subsp. <i>pallasiana</i> (Lamb.) Holmboe | Çok Bölge | Ph |
| 7 <i>Pinus sylvestris</i> L. var. <i>hamata</i> Steven | Avr-Sib | Ph |
| Adoxaceae | | |
| 8 <i>Sambucus ebulus</i> L. | Avr-Sib | H |
| 9 <i>Sambucus nigra</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| Amaryllidaceae | | |
| 10 <i>Galanthus plicatus</i> M.Bieb. subsp. <i>plicatus</i> | Öksin | Cr |
| Anacardiaceae | | |
| 11 <i>Rhus coriaria</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Aquifoliaceae | | |
| 12 <i>Ilex colchica</i> Pojark. | Öksin | Ph |
| Araliaceae | | |
| 13 <i>Hedera helix</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Asparagaceae | | |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| | | | |
|---------------------|--|-----------|----|
| 14 | <i>Muscari armeniacum</i> Leichtlin ex Baker | Çok Bölge | Cr |
| 15 | <i>Polygonatum orientale</i> Desf. | Öksin | H |
| 16 | <i>Ruscus hypoglossum</i> L. | Avr-Sib | H |
| 17 | <i>Scilla bifolia</i> L. | Akd | Cr |
| Asteraceae | | | |
| 18 | <i>Achillea biserrata</i> M.Bieb. | Öksin | H |
| 19 | <i>Achillea millefolium</i> L. subsp. <i>millefolium</i> | Avr-Sib | H |
| 20 | <i>Arctium minus</i> (Hill) Bernh. | Avr-Sib | H |
| 21 | <i>Bellis perennis</i> L. | Avr-Sib | H |
| 22 | <i>Centaurea phrygia</i> L. subsp. <i>stenolepis</i> (Kerner) Gugler | Avr-Sib | H |
| 23 | <i>Cichorium intybus</i> L. | Çok Bölge | H |
| 24 | <i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop. | Çok Bölge | H |
| 25 | <i>Cirsium hypoleucum</i> DC. | Öksin | H |
| 26 | <i>Cirsium vulgare</i> (Savi) Ten. | Çok Bölge | H |
| 27 | <i>Cota tinctoria</i> (L.) J.Gay var. <i>pallida</i> (DC.) Özbek & Vural | Çok Bölge | H |
| 28 | <i>Doronicum orientale</i> Hoffm. | Çok Bölge | Cr |
| 29 | <i>Eupatorium cannabinum</i> L. | Avr-Sib | H |
| 30 | <i>Filago germanica</i> (L.) L. | Çok Bölge | Th |
| 31 | <i>Helichrysum arenarium</i> (L.) Moench subsp. <i>aucheri</i> (Boiss.) P.H.Davis & Kupicha | İr-Tur | Ch |
| 32 | <i>Lapsana communis</i> L. subsp. <i>intermedia</i> (M.Bieb.) Hayek | Çok Bölge | H |
| 33 | <i>Leontodon hispidus</i> L. subsp. <i>hastilis</i> (L.) Corb. | Avr-Sib | H |
| 34 | <i>Petasites hybridus</i> (L.) G.Gaertn., B.Mey. & Scherb. | Avr-Sib | H |
| 35 | <i>Pilosella hoppeana</i> (Schult.) F.W.Schultz & Sch.Bip. subsp. <i>hoppeana</i> | Çok Bölge | H |
| 36 | <i>Pilosella hoppeana</i> subsp. <i>testimonialis</i> (Nägeli ex Peter) P.D.Sell & C.West | Çok Bölge | H |
| 37 | <i>Pilosella piloselloides</i> (Vill.) Soják subsp. <i>piloselloides</i> | Çok Bölge | H |
| 38 | <i>Pulicaria dysenterica</i> (L.) Bernh. subsp. <i>dysenterica</i> | Çok Bölge | H |
| 39 | <i>Tanacetum parthenium</i> (L.) Sch.Bip. | Çok Bölge | H |
| 40 | <i>Tanacetum poterifolium</i> (Ledeb.) Grierson | Öksin | H |
| 41 | <i>Telekia speciosa</i> (Schreb.) Baumg. | Avr-Sib | H |
| 42 | <i>Tragopogon porrifolius</i> L. subsp. <i>abbreviatus</i> (Boiss.) Coşkunçelebi & M.Gultepe | Çok Bölge | H |
| 43 | <i>Tussilago farfara</i> L. | Avr-Sib | Cr |
| Apiaceae | | | |
| 44 | <i>Daucus carota</i> L. | Çok Bölge | H |
| 45 | <i>Peucedanum aegopodioides</i> (Boiss.) Vandas | Avr-Sib | H |
| 46 | <i>Sanicula europaea</i> L. | Avr-Sib | H |
| Betulaceae | | | |
| 47 | <i>Alnus glutinosa</i> (L.) Gaertn. subsp. <i>glutinosa</i> | Avr-Sib | Ph |
| 48 | <i>Carpinus betulus</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 49 | <i>Corylus avellana</i> L. var. <i>avellana</i> | Avr-Sib | Ph |
| 50 | <i>Corylus colurna</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 51 | <i>Ostrya carpinifolia</i> Scop. | Akd | Ph |
| Boraginaceae | | | |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| | | | |
|------------------------|---|-----------|----|
| 52 | <i>Aegonychon purpurocaeruleum</i> (L.) Holub | Avr-Sib | H |
| 53 | <i>Cynoglossum creticum</i> Mill. | Çok Bölge | H |
| 54 | <i>Echium vulgare</i> L. subsp. <i>vulgare</i> | Avr-Sib | H |
| 55 | <i>Myosotis lithospermifolia</i> Hornem. | Çok Bölge | H |
| 56 | <i>Trachystemon orientalis</i> (L.) G.Don | Öksin | Cr |
| Brassicaceae | | | |
| 57 | <i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik. | Çok Bölge | Th |
| 58 | <i>Cardamine impatiens</i> L. subsp. <i>pectinata</i> (Pall. ex DC.) Stoj. & Stef. | Avr-Sib | Th |
| 59 | <i>Cardamine quinquefolia</i> (M.Bieb.) Schmalh. | Avr-Sib | H |
| Buxaceae | | | |
| 60 | <i>Buxus sempervirens</i> L. subsp. <i>sempervirens</i> | Avr-Sib | Ph |
| Campanulaceae | | | |
| 61 | <i>Campanula glomerata</i> L. subsp. <i>hispida</i> (Witasek) Hayek | Avr-Sib | H |
| 62 | <i>Campanula latifolia</i> L. subsp. <i>latifolia</i> | Avr-Sib | H |
| 63 | <i>Campanula olympica</i> Boiss. | Öksin | H |
| 64 | <i>Campanula rapunculoides</i> L. | Avr-Sib | H |
| 65 | <i>Campanula rapunculus</i> L. subsp. <i>lambertiana</i> (A.DC.) Rech.f. | Çok Bölge | H |
| Caryophyllaceae | | | |
| 66 | <i>Dianthus calocephalus</i> Boiss. | Çok Bölge | H |
| 67 | <i>Silene compacta</i> Fisch. ex Hornem. | Çok Bölge | H |
| 68 | <i>Silene vulgaris</i> (Moench) Garcke var. <i>vulgaris</i> | Çok Bölge | H |
| 69 | <i>Stellaria holostea</i> L. | Avr-Sib | Ch |
| Celastraceae | | | |
| 70 | <i>Euonymus latifolius</i> Mill. subsp. <i>latifolius</i> | Avr-Sib | Ph |
| Cistaceae | | | |
| 71 | <i>Helianthemum nummularium</i> (L.) Mill. subsp. <i>nummularium</i> | Çok Bölge | Ch |
| Convolvulaceae | | | |
| 72 | <i>Convolvulus arvensis</i> L. | Çok Bölge | H |
| 73 | <i>Convolvulus scammonia</i> L. | D. Akd | H |
| Cornaceae | | | |
| 74 | <i>Cornus mas</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 75 | <i>Cornus sanguinea</i> L. subsp. <i>australis</i> (C.A.Mey.) Jáv. | Avr-Sib | Ph |
| Crassulaceae | | | |
| 76 | <i>Sedum pallidum</i> M.Bieb. | Öksin | H |
| Caprifoliaceae | | | |
| 77 | <i>Dipsacus laciniatus</i> L. | Çok Bölge | H |
| 78 | <i>Scabiosa columbaria</i> L. subsp. <i>columbaria</i> var. <i>columbaria</i> | Çok Bölge | H |
| 79 | <i>Scabiosa columbaria</i> L. subsp. <i>ochroleuca</i> (L.) Čelak. var. <i>ochroleuca</i> | Çok Bölge | H |
| 80 | <i>Valeriana alliariifolia</i> Adams | Çok Bölge | H |
| Dioscoreaceae | | | |
| 81 | <i>Dioscorea communis</i> (L.) Caddick & Wilkin | Çok Bölge | Cr |
| Ericaceae | | | |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| | | | |
|----------------------|---|-----------|--------------|
| 82 | <i>Erica arborea</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| 83 | <i>Monotropa hypopithys</i> L. | Çok Bölge | Vas. Parazit |
| 84 | <i>Pyrola media</i> Sw. | Avr-Sib | H |
| 85 | <i>Rhododendron luteum</i> Sweet | Öksin | Ph |
| 86 | <i>Rhododendron ponticum</i> L. | Öksin | Ph |
| 87 | <i>Vaccinium arctostaphylos</i> L. | Öksin | Ph |
| Euphorbiaceae | | | |
| 88 | <i>Euphorbia amygdaloides</i> L. subsp. <i>amygdaloides</i> | Avr-Sib | H |
| 89 | <i>Euphorbia stricta</i> L. | Avr-Sib | Th |
| Fabaceae | | | |
| 90 | <i>Dorycnium pentaphyllum</i> Scop. subsp. <i>anatolicum</i> (Boiss.) Gams | Çok Bölge | Ch |
| 91 | <i>Astragalus glycyphylloides</i> DC. | Avr-Sib | H |
| 92 | <i>Bituminaria bituminosa</i> (L.) C.H.Stirt. | Akd | H |
| 93 | <i>Genista tinctoria</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 94 | <i>Lathyrus laxiflorus</i> (Desf.) O.Kuntze subsp. <i>laxiflorus</i> | Çok Bölge | H |
| 95 | <i>Lathyrus pratensis</i> L. | Avr-Sib | H |
| 96 | <i>Lotus corniculatus</i> L. var. <i>corniculatus</i> | Çok Bölge | H |
| 97 | <i>Melilotus officinalis</i> (L.) Desr. | Çok Bölge | Th |
| 98 | <i>Securigera varia</i> (L.) Lassen | Çok Bölge | H |
| 99 | <i>Sophora alopecuroides</i> L. var. <i>alopecuroides</i> | Çok Bölge | Cr |
| 100 | <i>Trifolium arvense</i> L. var. <i>arvense</i> | Çok Bölge | H |
| 101 | <i>Trifolium pratense</i> L. var. <i>pratense</i> | Çok Bölge | H |
| 102 | <i>Trifolium repens</i> L. var. <i>repens</i> | Çok Bölge | Th |
| 103 | <i>Vicia cracca</i> L. subsp. <i>stenophylla</i> Vel. | Çok Bölge | H |
| 104 | <i>Vicia freyniana</i> Bornm. | Öksin | H |
| 105 | <i>Vicia villosa</i> Roth subsp. <i>villosa</i> | Çok Bölge | Th |
| Fagaceae | | | |
| 106 | <i>Castanea sativa</i> Mill. | Avr-Sib | Ph |
| 107 | <i>Fagus orientalis</i> Lipsky | Avr-Sib | Ph |
| 108 | <i>Quercus petraea</i> (Matt.) Liebl. subsp. <i>iberica</i> (Steven ex M.Bieb.) Krassiln. | Çok Bölge | Ph |
| 109 | <i>Quercus pubescens</i> Willd. | Çok Bölge | Ph |
| Gentianaceae | | | |
| 110 | <i>Blackstonia perfoliata</i> (L.) Huds. subsp. <i>perfoliata</i> | Çok Bölge | Th |
| 111 | <i>Centaurium erythraea</i> Rafn. subsp. <i>erythraea</i> | Avr-Sib | H |
| 112 | <i>Gentiana asclepiadea</i> L. | Avr-Sib | H |
| 113 | <i>Gentiana cruciata</i> L. | Avr-Sib | H |
| Geraniaceae | | | |
| 114 | <i>Geranium macrostylum</i> Boiss. | D. Akd | H |
| 115 | <i>Geranium robertianum</i> L. | Çok Bölge | Th |
| Hypericaceae | | | |
| 116 | <i>Hypericum androsaemum</i> L. | Avr-Sib | H |
| 117 | <i>Hypericum bithynicum</i> Boiss. | Öksin | H |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| | | | |
|---------------------|--|-----------|----|
| 118 | <i>Hypericum perforatum</i> L. | Çok Bölge | H |
| Juglandaceae | | | |
| 119 | <i>Juglans regia</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Lamiaceae | | | |
| 120 | <i>Ajuga orientalis</i> L. | Çok Bölge | H |
| 121 | <i>Ajuga reptans</i> L. | Avr-Sib | H |
| 122 | <i>Clinopodium grandiflorum</i> (L.) Kuntze | Avr-Sib | H |
| 123 | <i>Clinopodium vulgare</i> L. subsp. <i>arundanum</i> (Boiss.) Nyman | Çok Bölge | H |
| 124 | <i>Lamium maculatum</i> L. | Avr-Sib | H |
| 125 | <i>Leonurus cardiaca</i> L. | Avr-Sib | H |
| 126 | <i>Mentha pulegium</i> L. | Çok Bölge | H |
| 127 | <i>Origanum vulgare</i> L. subsp. <i>vulgare</i> | Avr-Sib | H |
| 128 | <i>Prunella vulgaris</i> L. | Avr-Sib | H |
| 129 | <i>Salvia forskahlei</i> L. | Öksin | H |
| 130 | <i>Salvia glutinosa</i> L. | Hir-Öksin | H |
| 131 | <i>Salvia verticillata</i> L. subsp. <i>amasiaca</i> (Freyn & Bornm.) Bornm. | Avr-Sib | H |
| 132 | <i>Salvia viridis</i> L. | Akd | H |
| 133 | <i>Satureja wiedemanniana</i> (Avé-Lall.) Velen. | Çok Bölge | Ch |
| 134 | <i>Scutellaria altissima</i> L. | Avr-Sib | H |
| 135 | <i>Stachys iberica</i> M.Bieb. subsp. <i>iberica</i> var. <i>densipilosa</i> R.Bhattacharjee | İr-Tur | Ch |
| 136 | <i>Stachys iberica</i> M.Bieb. subsp. <i>iberica</i> var. <i>iberica</i> | İr-Tur | Ch |
| 137 | <i>Stachys setifera</i> C.A.Mey. subsp. <i>lycia</i> (Gand.) R.Bhattacharjee | İr-Tur | H |
| 138 | <i>Teucrium chamaedrys</i> L. subsp. <i>chamaedrys</i> | Avr-Sib | H |
| Liliaceae | | | |
| 139 | <i>Lilium martagon</i> L. | Avr-Sib | Cr |
| Lythraceae | | | |
| 140 | <i>Lythrum salicaria</i> L. | Avr-Sib | H |
| Malvaceae | | | |
| 141 | <i>Alcea biennis</i> Winterl | İr-Tur | H |
| 142 | <i>Malva alcea</i> L. | Çok Bölge | H |
| 143 | <i>Tilia rubra</i> subsp. <i>caucasica</i> (Rupr.) V.Engl. | Öksin | Ph |
| Oleaceae | | | |
| 144 | <i>Fraxinus excelsior</i> L. subsp. <i>excelsior</i> | Avr-Sib | Ph |
| Onagraceae | | | |
| 145 | <i>Circaea lutetiana</i> L. | Çok Bölge | H |
| 146 | <i>Epilobium angustifolium</i> L. | Çok Bölge | H |
| 147 | <i>Epilobium hirsutum</i> L. | Çok Bölge | H |
| 148 | <i>Epilobium montanum</i> L. | Avr-Sib | H |
| Orchidaceae | | | |
| 149 | <i>Anacamptis pyramidalis</i> (L.)L.C.M.Richard | Çok Bölge | Cr |
| 150 | <i>Cephalanthera rubra</i> (L.) Rich. | Çok Bölge | Cr |
| 151 | <i>Dactylorhiza romana</i> (Seb.) Soó subsp. <i>romana</i> | Akd | Cr |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| | | | |
|-----------------------|---|------------|--------------|
| 152 | <i>Dactylorhiza urvilleana</i> (Steudel) Baumann & Künkele subsp. <i>urvilleana</i> | Öksin | Cr |
| 153 | <i>Ophrys oestrifera</i> M.Bieb. subsp. <i>oestrifera</i> | Çok Bölge | Cr |
| 154 | <i>Orchis purpurea</i> Huds. | Avr-Sib | Cr |
| Orobanchaceae | | | |
| 155 | <i>Rhinanthus angustifolius</i> C.C.Gmel. subsp. <i>grandiflorus</i> (Wallr.) D.A. Webb | Çok Bölge | Th |
| 156 | <i>Euphrasia pectinata</i> Ten. | Avr-Sib | Th |
| 157 | <i>Lathraea squamaria</i> L. | Avr-Sib | Vas. Parazit |
| 158 | <i>Melampyrum arvense</i> L. var. <i>arvense</i> | Avr-Sib | Th |
| 159 | <i>Rhynchosorys elephas</i> (L.) Griseb. subsp. <i>elephas</i> | Avr-Sib | H |
| Papaveraceae | | | |
| 160 | <i>Corydalis cava</i> (L.) Schweigg. & Körte subsp. <i>cava</i> | Çok Bölge | Cr |
| Plantaginaceae | | | |
| 161 | <i>Digitalis ferruginea</i> L. subsp. <i>ferruginea</i> | Avr-Sib | H |
| 162 | <i>Digitalis lamarckii</i> Ivanina | İr-Tur | H |
| 163 | <i>Plantago major</i> L. subsp. <i>major</i> | Çok Bölge | H |
| 164 | <i>Veronica chamaedrys</i> L. | Avr-Sib | Cr |
| 165 | <i>Veronica magna</i> M.A. Fisch. | Öksin | H |
| 166 | <i>Veronica pectinata</i> L. var. <i>pectinata</i> | Çok Bölge | H |
| Platanaceae | | | |
| 167 | <i>Platanus orientalis</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Poaceae | | | |
| 168 | <i>Briza media</i> L. | Çok Bölge | H |
| 169 | <i>Hordeum murinum</i> L. subsp. <i>murinum</i> | Çok Bölge | H |
| Polygalaceae | | | |
| 170 | <i>Polygala major</i> Jacq. | Avr-Sib | H |
| Polygonaceae | | | |
| 171 | <i>Rumex acetosella</i> L. | Kozmopolit | H |
| 172 | <i>Rumex crispus</i> L. | Çok Bölge | H |
| 173 | <i>Rumex obtusifolius</i> L. subsp. <i>subalpinus</i> (Schur) Celak. | Çok Bölge | H |
| Primulaceae | | | |
| 174 | <i>Anagallis arvensis</i> L. var. <i>arvensis</i> | Çok Bölge | Th |
| 175 | <i>Lysimachia verticillaris</i> Spreng. | Öksin | Cr |
| 176 | <i>Primula acaulis</i> (L.) L. subsp. <i>acaulis</i> | Öksin | H |
| 177 | <i>Primula acaulis</i> (L.) L. subsp. <i>rubra</i> (Sm.) Greuter & Burdet | Öksin | H |
| Ranunculaceae | | | |
| 178 | <i>Clematis vitalba</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| 179 | <i>Consolida orientalis</i> (J.Gay) Schrödinger | Çok Bölge | Th |
| 180 | <i>Helleborus orientalis</i> Lam. | Öksin | H |
| 181 | <i>Ranunculus arvensis</i> L. | Çok Bölge | Th |
| 182 | <i>Ranunculus constantinopolitanus</i> (DC.) d'Urv. | Kozmopolit | H |
| 183 | <i>Ranunculus illyricus</i> L. | Çok Bölge | Cr |
| 184 | <i>Ranunculus repens</i> L. | Çok Bölge | H |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| Rosaceae | | | |
|----------------------|---|-----------|----|
| 185 | <i>Agrimonia eupatoria</i> L. subsp. <i>eupatoria</i> | Çok Bölge | H |
| 186 | <i>Alchemilla caucasica</i> Buser | Eux. (mt) | Cr |
| 187 | <i>Crataegus microphylla</i> K.Koch subsp. <i>microphylla</i> | Hir-Öksin | Ph |
| 188 | <i>Crataegus orientalis</i> Pall. ex M.Bieb. subsp. <i>orientalis</i> | Çok Bölge | Ph |
| 189 | <i>Crataegus rhipidophylla</i> Gand. var. <i>rhipidophylla</i> | Çok Bölge | Ph |
| 190 | <i>Fragaria vesca</i> L. | Çok Bölge | H |
| 191 | <i>Geum urbanum</i> L. | Avr-Sib | Ch |
| 192 | <i>Laurocerasus officinalis</i> M.Roem. | Çok Bölge | Ph |
| 193 | <i>Malus sylvestris</i> (L.) Mill. subsp. <i>orientalis</i> var. <i>orientalis</i> (Uglitzk.) Browicz | Çok Bölge | Ph |
| 194 | <i>Mespilus germanica</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| 195 | <i>Potentilla reptans</i> L. | Çok Bölge | H |
| 196 | <i>Prunus divaricata</i> Ledeb. var. <i>divaricata</i> | Çok Bölge | Ph |
| 197 | <i>Prunus spinosa</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 198 | <i>Pyracantha coccinea</i> M.Roem. | Çok Bölge | Ph |
| 199 | <i>Pyrus communis</i> L. subsp. <i>communis</i> | Çok Bölge | Ph |
| 200 | <i>Pyrus elaeagnifolia</i> Pall. subsp. <i>elaeagnifolia</i> | Çok Bölge | Ph |
| 201 | <i>Rosa boissieri</i> Crép. | Çok Bölge | Ph |
| 202 | <i>Rosa canina</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| 203 | <i>Rubus canescens</i> DC. var. <i>canescens</i> | Avr-Sib | Ch |
| 204 | <i>Rubus hirtus</i> Waldst. & Kit. | Avr-Sib | Ch |
| 205 | <i>Rubus sanctus</i> Schreb. | Çok Bölge | Ch |
| 206 | <i>Sanguisorba minor</i> L. subsp. <i>balearica</i> (Bourg. ex Nyman) Muñoz Garm. & C.Navarro | Çok Bölge | H |
| 207 | <i>Sorbus torminalis</i> (L.) Crantz var. <i>torminalis</i> | Avr-Sib | Ph |
| Rubiaceae | | | |
| 208 | <i>Galium odoratum</i> (L.) Scop. | Avr-Sib | Cr |
| 209 | <i>Galium palustre</i> L. | Avr-Sib | Ch |
| 210 | <i>Galium rotundifolium</i> L. | Avr-Sib | Cr |
| 211 | <i>Galium verum</i> L. subsp. <i>verum</i> | Avr-Sib | H |
| Salicaceae | | | |
| 212 | <i>Populus nigra</i> L. subsp. <i>nigra</i> | Çok Bölge | Ph |
| 213 | <i>Populus tremula</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| 214 | <i>Salix alba</i> L. subsp. <i>alba</i> | Avr-Sib | Ph |
| 215 | <i>Salix amplexicaulis</i> Bory & Chaub. | Akd | Ph |
| 216 | <i>Salix caprea</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 217 | <i>Salix elaeagnos</i> Scop. | Avr-Sib | Ph |
| Sapindaceae | | | |
| 218 | <i>Acer platanoides</i> L. | Avr-Sib | Ph |
| 219 | <i>Acer campestre</i> L. subsp. <i>campestre</i> | Avr-Sib | Ph |
| 220 | <i>Acer heldreichii</i> Orph. ex Boiss. subsp. <i>trautvetteri</i> (Medw.) A.E.Murray | Öksin | Ph |
| 221 | <i>Acer hyrcanum</i> Fisch. & C.A.Mey. subsp. <i>hyrcanum</i> | Avr-Sib | Ph |
| Saxifragaceae | | | |

Tablo 1. (devam) Kızılcasu OPB'nde tespit edilen taksonlar

| | | | |
|-------------------------|--|-----------|----|
| 222 | <i>Saxifraga cymbalaria</i> L. | Çok Bölge | Th |
| Scrophulariaceae | | | |
| 223 | <i>Verbascum freynii</i> (Sint.) Murb. | Öksin | H |
| Smilacaceae | | | |
| 224 | <i>Smilax excelsa</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Solanaeae | | | |
| 225 | <i>Atropa belladonna</i> L. | Avr-Sib | H |
| Staphyleaceae | | | |
| 226 | <i>Staphylea pinnata</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Taxaceae | | | |
| 227 | <i>Taxus baccata</i> L. | Çok Bölge | Ph |
| Thymelaeaceae | | | |
| 228 | <i>Daphne pontica</i> L. subsp. <i>pontica</i> | Öksin | Ph |
| Ulmaceae | | | |
| 229 | <i>Ulmus glabra</i> Huds. | Avr-Sib | Ph |
| Urticaceae | | | |
| 230 | <i>Urtica dioica</i> L. subsp. <i>dioica</i> | Avr-Sib | H |
| Violaceae | | | |
| 231 | <i>Viola sieheana</i> W.Becker | Çok Bölge | H |
| 232 | <i>Viola kitaibeliana</i> Roem. & Schult. | Çok Bölge | Th |
| 233 | <i>Viola suavis</i> M.Bieb. | Çok Bölge | H |

Diğer kategorilere ait bitkiler incelendiğinde ise; *Helichrysum arenarium* subsp. *aucheri* (Boiss.) P.H.Davis & Kupicha (endemik-LC) Gökgöl deresi kenarında dar bir yayılışı vardır, *Satureja wiedemanniana* (Ave-Lall.) Velen. (endemik-LC) ve *Stachys iberica* subsp. *iberica* var. *densipilosa* R.Bhattacharjee (endemik-LC) taksonları Harmancık mahallesinde bulunan meşelik alan kenarında güney bakıda yayılış yapmaktadır, *Stachys setifera* subsp. *lycia* (Gand.) R.Bhattacharjee (endemik-LC) ve *Vicia freyniana* Bornm. (endemik-LC) Doğu Kayını ve Kazdağı Göknarı orman kenarında gölgeli ve nemli alanlarda yayılış yapmaktadırlar. *Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani* (Asc. & Sint. ex Boiss.) Coode & Cullen (Syn.: *Abies nordmanniana* subsp. *bornmuelleriana* (Matf.) Coode & Cullen) (endemik-LC) taksonu ise planlama biriminde hem saf meşcereler hem de doğu kayını ve sarıçam türleriyle birlikte karışık orman kuruluşları yapmakta olup, büyük oranda kuzey bakı grubunu tercih etmektedir. *Verbascum freynii* (Sint.) Murb. (endemik-VU) ve *Digitalis lamarckii* Ivanina (endemik-LC), Turnacık mevkiinde Kazdağı Göknarı-Karaçam ormanı açıklığında güney bakıda yayılış yapmaktadırlar. Bir nadir takson olan *Lilium martagon* L. ise (nadir-VU) planlama biriminde iki farklı yayılış alanına sahiptir. Birincisi yangın gözetleme kulesinin yanında bulunan Kazdağı göknarı meşceresi altında olup, ikinci yayılışı ise eski orman işletme binasının bulunduğu Kazdağı göknarı-Adi Şimşir meşceresi altında yayılış yapmaktadır. Diğer bir nadir takson olan *Leonurus cardiaca* L. (nadir-VU) ise Geyikgölü mevkiinde Kazdağı Göknarı-Doğu Kayını orman kenarında 1150 m'de yol şevinde dört adet bireyle yayılışını gerçekleştirmektedir. *Leonurus cardiaca*'nın planlama birimi içerisindeki bu yayılışı Kastamonu ili için yeni bir kayıttır. Diğer bir uluslararası koruma statüleri ise CITES ve Bern sözleşmeleri kapsamındaki taksonlardır. CITES kapsamında yer alan taksonlar *Anacamptis pyramidalis* (L.) Rich., *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Galanthus plicatus* M. Bieb. subsp. *plicatus*, *Orchis purpurea* Huds. subsp. *purpurea*, *Dactylorhiza romana* (Seb.) Soó subsp. *romana*'dır. Çalışma alanında Bern sözleşmesi kapsamında ise *Vaccinium arctostaphylos* L. türü yer almaktadır.

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Türkiye’de, Avrupa-Sibirya floristik bölgesi Öksin provens ile temsil edilmektedir [28]. Türkiye’de, Avrupa-Sibirya floristik bölgesi farklı araştırmacılar [13, 29] tarafından farklı şekilde yorumlanmıştır. Zohary [29], Öksin provensi deniz seviyesinden İç Anadolu’ya doğru Asıl Öksin (Eu-Euxine), Alt Öksin (Sub-Euxine) ve Kurak Öksin (Xero-Euxine) olmak üzere üç bölüme ayırmıştır. Quézel vd. [13] ise yükselti basamakları baz alarak kıyısız Akdeniz kuşağı, Karadeniz içi Akdeniz kuşağı, Karadeniz öncesi üst Akdeniz kuşağı, Öksin öncesi dağ katı, Karadeniz az dağlık kuşağı ve Karadeniz dağ kuşağı olarak ayırmıştır. Çalışma alanı, Zohary [29]’ye göre Asıl Öksin , Quézel vd. [13]’e göre ise Karadeniz az dağlık katı içerisinde yer almakla birlikte, Karadeniz öncesi üst Akdeniz vejetasyon ve Karadeniz dağ katlarından da etkilenmektedir. Bu durum iklim konusunda da kendisini göstermiş olup, çalışma alanında üç farklı iklim tipinin hissedilmesine olanak sağlayarak farklı orman topluluklarının oluşmasına katkı sağlamıştır. Ormanlar, Öksin provensin iklimik vejetasyon tipidirler. Kuzey Anadolu’da alçak yükseltilerde nemli-ılıman geniş yapraklı ormanlar, yüksek kesimlerde ise nemli-yarı nemli ve kışı tolere eden iğne yapraklı orman toplulukları yayılış yapmaktadır [6, 7]. Çalışma kapsamında, Kızılcaşu OPB içerisinde yayılış yapan *Pinus nigra* subsp. *pallasiana*, *Pinus sylvestris* var. *hamata*, *Fagus orientalis*, *Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani* ve *Quercus petraea* subsp. *iberica* taksonlarına ait mezofil ve termofil karakterli orman toplulukları doğal olarak yayılış yapmaktadırlar. Floristik çalışmalar koruma biyolojisi, orman yönetimi ya da ekolojik çalışmalar gibi uygulamalı bilim alanları için temel çalışmaların başında gelmektedir. Her ekosistemin kendisine ait özel ekolojik ve mikro iklimik karakterleri bulunmaktadır [27]. Bu habitatlarda yayılış yapan bitki taksonları, bu yaşam ortamlarına uyum sağlayarak ilgili habitatların indikatörleri olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Bitki taksonlarının hangi floristik coğrafyaya ya da hangi hayat formuna sahip oluşu, bu indikatörlüğün bir sonucudur [30].

Çalışma alanındaki bitki taksonlarının koroloji yönünden incelendiğinde, bitki taksonların büyük bir bölümünün (%48,06) Avrupa-Sibirya floristik bölgesine ait olduğu görülmektedir. Bu taksonların çalışma alanındaki yoğun varlığı, incelenen alanın Öksin provens dolayısı ile Avrupa-Sibirya floristik bölgesi ile olan fitocoğrafik bağlantısının kanıtıdır [15, 31-32]. Çalışma kapsamında elde edilen bu sonuç, Kastamonu ilinde yapılan diğer çalışmalarda [15, 17-19] da elde edilmiştir. Diğer yandan çalışma alanında ikinci sırada %3,5’luk oranı ile Akdeniz, üçüncü sırada ise %2,6’lık oranı ile de İran-Turan floristik coğrafyalarına ait taksonlar yayılış yapmaktadır. Bu durum Kızılcaşu OPB’nde hissedilen iklimden kaynaklanmaktadır. Nitekim, çalışma alanının kuzeybatısında Cide ve Kurucaşile bulunmaktadır. Bu bölgelerde bulunan Akdenizli ekosistemler [10] Kızılcaşu’da yayılış yapan Akdeniz fitocoğrafik bölgesine ait taksonların varlığını açıklamaktadır. Araştırma alanındaki İran-Turan floristik bölgesine ait taksonlar ise yükselti ile birlikte hissedilen yarı-karasal iklimin etkisidir [33]. Bu sonuçlara çalışma alanı gibi Akdenizli ekosistemlerin varlığı bulunan Ketenoğlu ve Güney [18]’de de ulaşılmıştır. Fakat, Akdenizli ekosistemlerin etkisinin azaldığı bölgelerde [15, 17, 19] ise ikinci sırada İran-Turan floristik coğrafyasının baskınlığı hissedilmektedir.

Daha önce de belirtildiği gibi Kızılcaşu OPB’nde, Akdeniz, okyanusal ve yarı-karasal iklim tiplerinin etkileri bulunmaktadır. Bu durum floristik bölge yanında, alanda yayılış yapan bitki taksonlarının hayat formlarına da etki etmekte ve hayat formları spektrumlarının farklılaşmasına olanak sağlamaktadır. Bitki taksonlarının sahip olduğu yaşam formları yaşadıkları habitatlardaki ekolojik ve klimaya uyumlarını göstermektedir [27]. Bitki hayat formları herhangi bir alandaki genel iklimin bir yansımasıdır. Bu özellik yaşam formlarının mikro ve makro iklim indikatörü olmalarını sağlamaktadır [30, 34]. Planlama birimi içerisinde Hemicryptophyte ve Phanerophyte karaktere sahip taksonların dominantlığı bulunmaktadır. Hemicryptophyteler soğuk ve ılıman [35], Phanerophyteler ise Akdenizli ekosistemlerin göstergeleridirler [30, 36]. Bu taksonların Kızılcaşu OPB içerisinde yüksek miktarda bulunması ılıman ormanların genel bir karakteristiğidir. Çalışma alanına yakın diğer floristik araştırmalar incelendiğinde, Karaköse ve Terzioğlu [15] hariç, bitki taksonlarının hayat formlarına dair bir bilgi tespit edilememiştir. Karaköse ve Terzioğlu [15]’da ise, bu çalışmada olduğu gibi, Hemicryptophyte ve Phanerophytelerin baskınlığı söz konusudur. Bu durum her iki çalışmanın da Öksin

provenste yapılmasından ve yine benzer şekilde üç farklı iklimin etkisinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısı ile bu sonuç, sıralamayı oluşturan her iki çalışma alanında yayılış yapan taksonların Karadeniz öncesi dağ ve üst-Akdeniz vejetasyon katlarına olan uyumlarının bir göstergesidir. Diğer yandan Küre Dağları'nın Bartın bölümünde yapılan bir çalışmada [37] ise Hemicryptophyte ve Therophyte karakterde taksonlar ilk iki sırayı almıştır. Çalışmada bu sonucun çıkmasında temel neden olarak Tunçkol ve Aksoy [37]'un gerçekleştirdiği çalışmanın bir bölümünün sahil kısmında yer alması nedeniyle Akdenizli ekosistemlerin daha yoğun hissedilmesi ve daha fazla antropojenik etkinin bulunması olarak sıralanabilir. Diğer yandan çalışma alanında 3. sırada ise Cryptophyte karaktere sahip bitki taksonları yayılış yapmaktadır. Bunun nedenini ise Kızılcaşu OPB'nde etkisini gösteren okyanusal iklimin dolayısı ile yıllık yağış miktarının fazla oluşunun bir göstergesidir [38]. Nitekim, Quézel vd. [13], Kastamonu ilinde yaptıkları çalışmada okyanusal iklimin hâkim olduğu alanlarda Fagetalia sylvaticae ordosuna ait *Galium odoratum*, *Cardamine impatiens*, *Clinopodium grandiflorum*, *Dryopteris filix-mas* gibi mesofil bitkilerin varlığında bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma alanında Cryptophyte'lerden sonra Therophyte'ler gelmektedir. Bilindiği gibi Therophyte'ler yüksek ışık ihtiyacına sahip bitki taksonlarıdır. Genellikle Akdenizli ekosistemlerin varlığında [39] ya da yoğun antropojenik (ormancılık, tarım, hayvancılık vb.) etkilerin varlığı miktarı ve çeşitlilikleri artmaktadır [38, 40]. Çalışma alanında her ne kadar üst-Akdeniz ikliminin etkisi bulunsada orman varlığının yüksek olması nedeni ile örtüş değerinin yüksek olması orman altı tabakasının daha çok gölge seven bitki taksonlardan oluşmasına olanak sağlamıştır. Benzer şekilde planlama birimi içerisinde Chamaephyte'lerin oranı da Therophyte'ler gibi düşük kalmıştır. Bunun nedeni ise Chamaephyte'ler ekstrem iklim tiplerinin yaşandığı alpin gibi vejetasyon kuşaklarında yayılış yapmaktadır [30].

Sonuç olarak Kızılcaşu OPB içerisinde yayılış yapan bitki taksonlarının incelenmesi ile inceleme alanının Euxine provens [28, 29] ile uyumlu olduğu, bununla birlikte Raunkiaer [27]'ün oluşturduğu orta yükseltide yaprağını döken (iğne yapraklı ormanları da içeren) ılıman ormanların bulunduğu Hemicryptophytik yapıda [30] bir iklimin varlığına sahip olduğu anlaşılmıştır. Araştırma sonucu elde edilen bitkisel kaynaklardan oluşan veritabanı Kızılcaşu OPB'nin 20 yıllık planlanmasında altlık veri olarak kullanılmıştır. Ayrıca buradan elde edilen veriler yeni *Resimli Türkiye Florası*'na katkı sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Uluslararası Ekoloji 2018 Sempozyumu'nda "sözlü-özet" bildiri şeklinde sunulmuştur. Çalışma kapsamında yardımlarından dolayı Trabzon orman amenajman heyetine ve Kastamonu Orman Bölge Müdürlüğüne teşekkür ederim.

V. KAYNAKLAR

- [1] N. Özhatay, Ş. Kültür, and B. Gürdal, "Check-list of additional taxa to the Supplement Flora of Turkey VI," *Journal of the Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, vol. 43, no. 1, pp. 33–83, 2013.
- [2] N. Özhatay, Ş. Kültür, and B. Gürdal, "Check-list of additional taxa to the Supplement Flora of Turkey VII," *Journal of the Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, vol. 45, no. 1, pp. 61–86, 2015.
- [3] N. Özhatay, Ş. Kültür, and B. Gürdal, "Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey VIII," *Journal of the Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, vol. 47, no. 1, pp. 31–47, 2017.
- [4] N. Özhatay, Ş. Kültür, and B. Gürdal, "Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey IX," *Journal of the Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, vol. 49, no. 2, pp. 105–120, 2019.

- [5] A. Güner, S. Aslan, T. Ekim, M. Vural, ve M. T. Babaç, *Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)*, İstanbul, Türkiye: ANG Vakfı, 2012, ss. 1290.
- [6] M. Karaköse, “Numerical classification and ordination of Esenli (Giresun) forest vegetation,” *Biologia*, vol. 74, no. 11, pp. 1441–1453, 2019.
- [7] S. Terzioğlu, E. Bilgili, ve M. Karaköse, *Türkiye Ormanları (Forests of Turkey)*, Ankara, Türkiye: Orman Genel Müdürlüğü, Orman Genel Müdürlüğü Dış ilişkiler, Eğitim ve Araştırma Dairesi Başkanlığı, 2012, ss. 98.
- [8] H. Mayer ve H. Aksoy, *Türkiye Ormanları (Wälder der Türkei)*, Bolu, Türkiye: Batı Öksin Ormanlık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 1998, ss. 291.
- [9] F. Yalıtık ve A. Efe, *Otsu Bitkiler Sistematigi*, II. Baskı, İstanbul, Türkiye: İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, 1996, ss. 512.
- [10] Y. Akman, *Türkiye Orman Vegetasyonu*, Ankara, Türkiye: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 1995, ss. 450.
- [11] P. H. Davis, P. C. Harper, and I. C. Hedge, *Plant life of south-west Asia*, Edinburgh, England: Royal Botanic Garden, Arboretum Row, 1971, pp. 335.
- [12] Y. Akman, *İklim ve Biyoiklim: Biyoiklim metodları ve Türkiye iklimleri*, Ankara, Türkiye: Palme Yayınları, 2011, ss. 345.
- [13] P. Quézel, M. Barbero, and Y. Akman, “Contribution à l’étude de la végétation forestière d’Anatolie septentrionale”, *Phytocoenologia*, vol. 8, no. 3-4, pp. 365–519, 1980.
- [14] N. Özhatay, A. Byfield, ve S. Atay, *Türkiye ’nin önemli bitki alanları [Important plant areas in Turkey]*, İstanbul, Türkiye: WWF Türkiye, 2003, ss. 88.
- [15] M. Karaköse and S. Terzioğlu, “Flora and botanic tourism potential of Yaralıgöz (Kastamonu) Education and Observation Forest,” *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, vol. 19, no. 1, pp. 116–136, 2019.
- [16] G. Tuttu, A. Gökhan, ve Ş. Yıldırım, “Tosya (Kastamonu) İlçesinin Endemik ve Nadir Bitkileri,” *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, c. 4, s. 1, ss. 48–52, 2019.
- [17] M. D. Özen, M. U. Özbek, and M. Vural, “Flora of Armutluçayır Kastamonu/Turkey,” *Biyolojik Çeşitlilik ve Koruma*, vol. 6, no. 1, pp. 22–31, 2013.
- [18] O. Ketenoğlu ve K. Güney, “Batı Küre Dağları (Kastamonu-İnebolu-Cide) Florasına Katkılar,” *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, c. 4, s. 2, ss. 39–60, 1997.
- [19] M. Özbek ve M. Vural, “Kurtgirmez dağı ve Çatak kanyonu (Kastamonu) florası,” *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, c. 17, s. 1, ss. 75–112, 2010.
- [20] P. H. Davis, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Edinburgh, England: Edinburgh University Press, 1965–1985.
- [21] K. A. Baylan ve B. Ustaoglu, “Emberger biyoiklim sınıflandırmasına göre Türkiye’de Akdeniz biyoiklim katlarının ve alt tiplerinin dağılışı,” *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, c. 3, s. 3, ss. 158–174, 2020.

- [22] P. H. Davis, K. Tan, and R. R. Mill, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands and Supplement I*, Edinburgh, England: Edinburgh University Press, 1988, pp. 590.
- [23] A. Güner, N. Özhatay, T. Ekim, and K. H. C. Başer, *Flora of Turkey and the East Aegean Islands and Supplement II*, Edinburgh, England: Edinburgh University Press, 2000, pp. 656.
- [24] PPG I, “A community-derived classification for extant lycophytes and ferns,” *Journal of Systematics and Evolution*, vol. 54, no. 6, pp. 563–603, 2016.
- [25] M. J. Christenhusz, J. L. Reveal, A. Farjon, M. F. Gardner, R. R. Mill, and M. W. Chase, “A new classification and linear sequence of extant gymnosperms,” *Phytotaxa*, vol. 19, no. 1, pp. 55–70, 2011.
- [26] M. W. Chase, M. Christenhusz, M. Fay, J. Byng, W. S. Judd, D. Soltis, D. Mabberley, A. Sennikov, P. S. Soltis, and P. F. Stevens, “An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV,” *Botanical Journal of the Linnean Society*, vol. 181, no. 1, pp. 1–20, 2016.
- [27] C. Raunkiaer, *The life forms of plants and statistical plant geography*, Oxford, England: Clarendon Press, 1934, pp. 147.
- [28] K. Browicz, “Chorology of the Euxinian and Hyrcanian element in the woody flora of Asia,” *Plant Systematics and Evolution*, vol. 162, no. 1, pp. 305–314, 1989.
- [29] M. Zohary, *Geobotanical Foundations of the Middle East*, Stuttgart, Germany: Gustav Fischer Verlag, 1973, pp. 765.
- [30] S. A. Cain, “Life-forms and phytoclimate,” *Bot. Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–32, 1950.
- [31] S. P. Uzun ve S. Terzioğlu, “Sisdağı (Şalpazarı/Trabzon) ve Yöresinin Florası,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 7, s. 3, ss. 1523–1573, 2019.
- [32] M. Karaköse, R. Polat, M. O. Rahman, and U. Çakılcıoğlu, “Traditional honey production and bee flora of Espiye, Turkey,” *Bangladesh Journal of Plant Taxonomy*, c. 25, s. 1, ss. 79–91, 2018.
- [33] E. Y. Babacan, E. Vitek, and U. Çakılcıoğlu, “Contributions to the flora of Tunceli (Turkey),” *International Journal of Nature and Life Sciences*, vol. 1, no. 2, pp. 39–66, 2017.
- [34] M. Karaköse ve S. Terzioğlu, “Finike (Antalya) Orman Planlama Biriminin vasküler bitki florası,” *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, c. 23, s. 5, ss. 1144–1162, 2020.
- [35] M. Gange and A. Ebadi, “Flora, life form and geographical distribution of plants in meyantangan mountain refuge, East Dena Protected Area, Kohkiloye and Boyerahmad Province, Iran,” *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, vol. 5, no. 9, pp. 45–52, 2015.
- [36] O. W. Archibold, *Ecology of world vegetation*, London, England: Springer Science & Business Media, 1995, pp. 510.
- [37] B. Tunçkol ve N. Aksoy, “Küre Dağları Milli Parkı’nın florası (Bartın bölümü),” *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi*, c. 14, s. 2, ss. 80–113, 2018.



- [38] E. Milani, S. Saeidi Mehrvarz, and H. Gholizadeh, "Floristic, life form and chorological studies of the Abshar protected area, Shirgah, Mazandaran Province, north of Iran," *Caspian Journal of Environmental Sciences*, vol. 15, no. 2, pp. 165–180, 2017.
- [39] M. Barbero, G. Bonin, R. Loisel, and P. Quézel, "Changes and disturbances of forest ecosystems caused by human activities in the western part of the Mediterranean basin," *Vegetatio*, vol. 87, no. 2, pp. 151–173, 1990.
- [40] A. Naqinezhad, H. Zare-Maivan, and H. Gholizadeh, "A floristic survey of the Hyrcanian forests in Northern Iran, using two lowland-mountain transects," *Journal of Forestry Research*, vol. 26, no. 1, pp. 187–199, 2015.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Konfeksiyon İşletmelerinde Endüstri 4.0 Perspektifinde Akıllı Üretim Sistemleri Entegrasyonu İçin Bir Model Önerisi

 Aysun SAĞBAŞ^{a,*},  Hilal ÖZDİL^b

^a Endüstri Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ/TÜRKİYE

^b Endüstri Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ/TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: asagbas@nku.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.909139

ÖZ

Endüstri 4.0; üretim ve hizmet sektöründe faaliyet gösteren işletmelerin, sürdürülebilirlik ve rekabet avantajı elde etmek için, gelişmiş teknolojileri benimsediği ve entegre ettiği yeni bir endüstriyel çağdır. Üretim sektöründe, özellikle giyim, moda ve ayakkabı gibi kitlesel üretim yapan işletmeler için endüstri 4.0, uygulanması zorunlu bir devrim niteliğindedir. Sürdürülebilir tekstil ve konfeksiyon ürünlerine yönelik artan talepleri karşılamak için işletmeler, en yeni teknolojik çözümleri benimsemektedir. Günümüzde; kumaş diken ve kesen robotlardan, stil trendlerini tahmin eden yapay zekâ algoritmalarına kadar, büyük değişikliklerle karşı karşıya olan konfeksiyon sektöründe; üretim sürecini otomatikleştiren, kişiselleştiren ve hızlandıran bir teknolojinin kullanımı vazgeçilmez bir zorunluluk arz etmektedir. Dahası bu zorunluluk, konfeksiyon şirketleri için yalnızca ürün ve hizmetlerin zamanında sunulmasında değil, aynı zamanda uzun vadeli sürdürülebilirliği devam ettirmek için de kritik hale gelmektedir. Bu nedenle, tekstil ve konfeksiyon sektörü için endüstri 4.0 bağlamında süreç entegrasyonu mutlak bir gerekliliktir. Bu araştırmada; konfeksiyon işletmelerinde endüstri 4.0 ekseninde akıllı üretim sistemi entegrasyonu için bir model önerisi sunulmuş olup, önerilen modelin entegrasyonunda oluşan zorluklar irdelenmiş ve süreç entegrasyonunun gelecek projeksiyonu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Endüstri 4.0, Konfeksiyon Sektörü, Akıllı Üretim Sistemleri

A Model Proposal for Intelligent Production Systems Integration in the Context of Industry 4.0 in Apparel Enterprises

ABSTRACT

Industry 4.0 is a new industrial era in which businesses operating in the manufacturing and service sectors adopt and integrate advanced technologies to achieve sustainability and competitive advantage. Industry 4.0 is an unavoidable revolution in the manufacturing sector, especially for mass production enterprises such as clothing, fashion, and footwear. In order to meet the increasing demands for sustainable textile and apparel products, businesses adopt the latest technological solutions. Today, the apparel industry is facing big changes, from robots that sew and cut fabrics to artificial intelligence algorithms that anticipate style trends. The use of technology that automates, personalizes, and accelerates the production process is an indispensable necessity to stay competitive. Moreover, this imperative becomes critical for apparel companies not only to deliver the best products and services on time but also to maintain long-term sustainability. Therefore, process integration has become an absolute necessity in the context of industry 4.0 for the textile and apparel industry. In this study, a model for the integration

of the smart production system is proposed. In apparel businesses adopting industry 4.0, the difficulties arising in the integration of the proposed model are examined and future projections of the process integration are evaluated.

Keywords: Industry 4.0, Apparel Industry, Smart Production Systems.

I. GİRİŞ

Endüstri 4.0; birçok üretim ve hizmet işletmesinde olduğu gibi, konfeksiyon işletmelerinde de sürdürülebilirliği sağlamak ve rekabet avantajı elde edebilmek için gelişmiş teknolojilerin süreçlerde entegre edildiği, yeni bir endüstriyel devrimdir. Genel olarak endüstri 4.0; bir ürünü veya hizmeti daha hızlı, daha ucuz, daha verimli ve sürdürülebilir bir şekilde sunmak için gelecekteki müşteri taleplerinin, kaynakların ve verilerin nasıl paylaşıldığına, nasıl kullanıldığına, nasıl organize edildiğine ve nasıl geri dönüştürüldüğüne ilişkin bir kavram olarak tanımlanmaktadır.

Sürdürülebilir konfeksiyon ürünlerine yönelik artan talepleri karşılamak için işletmeler en yeni teknolojik çözümleri benimsemektedir. Bu nedenle, konfeksiyon endüstrisi için endüstri 4.0 bağlamında çalışmaların ivedi olarak yapılması mutlak bir gerekliliktir. Endüstri 4.0; konfeksiyon işletmeleri için yalnızca en iyi ürün ve hizmetlerin zamanında sunulması için değil, aynı zamanda uzun vadeli sürdürülebilirliği devam ettirmek için de kritik hale gelmektedir [1]. Konfeksiyon endüstrisi, üretim maliyetini azaltmak, süreç verimliliğini artırmak, büyümeyi teşvik etmek, işgücü yapısını değiştirmek ve nihayetinde şirketin ve bölgenin rekabet gücünü artırmak için yeni zorlukların farkında olmalı ve bu değişime entegre olmak için doğru stratejiler ve yol haritası belirlemelidir [2]. Üretim sektöründe, özellikle giyim, moda ve ayakkabı gibi kitlesel üretim yapan işletmeler için endüstri 4.0 hareketi, bir devrim niteliğindedir. Bilim ve teknolojideki gelişmeler, tüm dünyada sanayileşmenin gelişimini sürekli olarak desteklemektedir [1], [3]. Küresel konfeksiyon pazarının 2020'de 1,5 trilyon ABD dolarından, 2025'e kadar yaklaşık 2,25 trilyon dolara çıkacağı tahmin edilmektedir. Bu durum, giyim ve ayakkabı talebinin dünya genelinde hızlı bir şekilde artmakta olduğunu göstermektedir [4]. Hazır giyim ve konfeksiyon sektörü otomotiv sektöründen sonra, en büyük pay ile 2020 yılı Türkiye toplam ihracatının %10,1'ne sahiptir. Hazır giyim ve konfeksiyon ihracatında Türkiye, Dünyada altıncı sırada yer almaktadır [4]. Konfeksiyon sektörü sunduğu istihdam olanakları ve ihracat geliri ile Türkiye dâhil pek çok gelişmekte olan ülkede ekonomik gelişmeye katkıda bulunmaktadır. Gelişmekte olan ülkeler için sanayileşme hareketinin ana sektörlerinden biri olan giyim ve konfeksiyon endüstrisi, erkek, kadın ve çocuk giyim, örme iç giyim ve dış giyim üretiminde kumaş ve malzeme kullanımını içermektedir [5]. Konfeksiyon sektörü istihdam açısından Türkiye'nin önde gelen sektörlerinden biridir. Mevcut durum, konfeksiyon sektörünün Türkiye ekonomisinde önemli bir paya sahip olduğunu göstermektedir. Şu anda Türkiye konfeksiyon endüstrisi, iyi üretim uygulamalarını, yalın ve sürdürülebilirlik kavramlarını benimseme ve uygulama konusunda önemli aşamalar kaydetmiştir. Bu nedenle, tekstil ve konfeksiyon endüstrisi için endüstri 4.0 bağlamında yapılacak çalışmalar mutlak bir gereklilik arz etmektedir. Yukarıda açıklanan gerekçeler nedeniyle yapılan çalışma; emek yoğun sektörlerden birisi olan konfeksiyon işletmelerinde endüstri 4.0 bağlamında akıllı bir üretim sistemi modeli önerisi ortaya koyması ve bu alanda faaliyet gösteren diğer işletmelere de yol gösterici ve rehber niteliğinde olması açısından önemli görülmektedir. Bu çalışmada, konfeksiyon işletmelerinde ilgili literatür çerçevesinde, endüstri 4.0 perspektifinde akıllı üretim sistemi model önerisi sunulmaktadır. Bu çalışmada irdelenen kavramların, içinde bulunduğumuz dördüncü sanayi devrimini gerçekleştirme çabasında yeni fikirler için bir model olacağı düşünülmektedir. Yeni teknolojilerin kullanılması, üretim süreçlerinde sadece mevcut sistemleri optimize etmekle kalmayıp, aynı zamanda yeni süreçlerin geliştirilmesine de yol açan yeniliklere de izin vermektedir. Bir akıllı konfeksiyon fabrikası, daha çevik, daha modüler ve uygun maliyetli süreç için, üretim iş akışını tamamen yeniden tasarlayarak, uygun maliyetli toplu özelleştirme yaratmak gibi ikonik atılımları gerçeğe dönüştürebilmektedir [2], [6]. Konfeksiyon sektörü özelinde üretim sürecinde endüstri 4.0 ekseninde yapılan çalışmalar incelendiğinde [7]–[12] yapay zeka, makine öğrenimi, otomasyon, nesnelerin interneti, 3D baskı, artırılmış gerçeklik, sanal gerçeklik, kuantum hesaplama ve robotik gibi devrim niteliğindeki teknolojilerin ve bu teknolojiler arasındaki

etkileşimlerin, akıllı üretim sistemlerinin başlangıcını oluşturduğu görülmektedir. Akıllı sistemlerin üretim sürecine entegrasyonu ve dijital teknolojilerin benimsenmesi ve uygulamada devreye alınması, işletmelerde, yeni yönetim yaklaşımlarına ve yeteneklerine yol açmıştır [13]. Bu yeni potansiyellerin endüstri 4.0 içinde dijitalleştirilmiş çözümler aracılığıyla kullanılması, değer zincirlerinde artan müşteri talepleri nedeniyle önem kazanmıştır [14], [15].

II. ENDÜSTRİ 4.0 SÜRECİ VE ÜRETİM SEKTÖRÜ

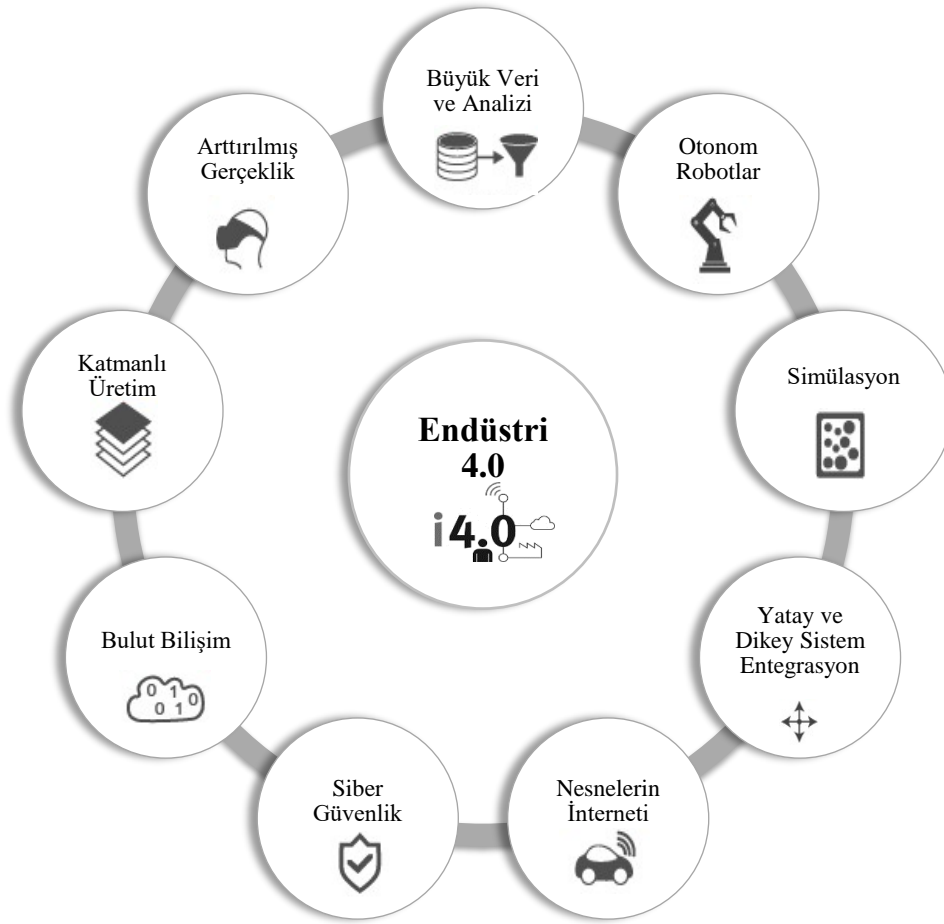
Dördüncü Sanayi Devrimi olarak adlandırılan endüstri 4.0; ilk olarak Almanya Federal Hükümeti tarafından 2011 yılında Hannover Fuarı'nda duyurulmuştur. Endüstri 4.0 teknolojileri ile fiziksel dünyanın bir kopyası sanal ortamda oluşturulmakta ve kararların makineler tarafından alınması sağlanmaktadır. Böylece verimlilik, üretkenlik, şeffaflık, sistemlerin izlenmesi, arıza tespit kolaylığı, maliyetlerin düşürülmesi ve esnekliğin artırılmasını sağlayan yeni hizmet ve iş modellerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir [16]. Endüstri 4.0; mevcut yazılım sistemleriyle birlikte, siber fiziksel sistemler ve nesnelerin internetine dayalı üretimin esnekliğini ve kişiselleştirilmesini sağlayarak, üretim sürecinin ve tedarik zincirinin sanallaştırılmasını beraberinde getirmektedir. Endüstri 4.0 sürecinde; siber fiziksel sistemler, üretim sürecini izleyebilmekte ve merkezi olmayan karar verme ve kendi kendini optimize etme işlemini gerçekleştirebilmektedir. Makine ile makine veya makine ile insan arasındaki gerçek zamanlı iletişim siber fiziksel sistemler ve nesnelerin interneti aracılığıyla gerçekleşmekte ve bilgi, iş birliği ağının tamamında paylaşılmaktadır. Hammaddeden ürün satışına kadar dijital takip cihazı, veri analizi, hata tahmini ve kendi kendine konfigürasyon için standart protokollere göre birbirine bağlanmıştır [17]–[19]. Endüstri 4.0 tamamen optimizasyonla ilgili olup, işletmelerin maliyetlerini en aza indirirken daha hızlı, daha akıllı kararlar almasını sağlamayı amaçlamaktadır. Endüstri 4.0, üretimin dijitalleştirilmesini sağlayarak esnekliği artırırken verimsizlikleri azaltmak ve maliyetleri düşürmek için siber ve fiziksel dünyaların bir araya gelmesini de zorunlu kılmaktadır. Nesnelerin Endüstriyel İnterneti (IoT) ile birbirinin yerine kullanılan endüstri 4.0; genellikle fabrika makine ve ekipmanlarında gömülü sensörler ve kablosuz bağlantı gibi teknolojileri kullanan "akıllı fabrika" konseptini de ifade etmektedir. Endüstri 4.0 teknolojilerine ilişkin teorik çerçeve Şekil 1'de yer almaktadır.



Şekil 1. Endüstri 4.0 teknolojilerinin teorik çerçevesi

Statista Araştırma Departmanının yaptığı bir araştırmaya göre; 2018 yılında 78,19 milyar ABD dolar küresel değeri olan endüstri 4.0'ın, 2026 yılına kadar %16.3 yıllık bileşik büyüme oranı ile 260,71 milyar ABD dolarına yükselmesi beklenmektedir [20]. Üretim sektöründe, endüstri 4.0 temelde; operasyonel verimliliği artırmak, talep tahminini iyileştirmek, çalışanlara güvenlik ve sanal eğitim için destek sağlamak ve daha fazlasını yapmak için kullanılmaktadır. Endüstri 4.0; derin analitik, atölye veri sensörleri, akıllı depolar, simülasyon değişiklikleri, ayrıca ürün ve varlık takibi için çözümler ile planlamadan teslimata kadar olan üretimi kapsamaktadır [21]. Üreticiler için endüstri 4.0 teknolojileri,

ayrı süreçler olan ve birçok eyleme dönüştürülebilir ve tüm organizasyon genelinde daha şeffaf, görünür bir görünüm arasındaki boşluğu kapatmaya yardımcı olmaktadır [2]. Bilişim teknolojileri ile üretim operasyonlarının kombinasyonundan meydana gelen Endüstri 4.0'ın kazanımları, üretimle sınırlı değildir. Lojistik sektöründen, finansal hizmetlere, sağlık hizmetlerinden eğitime kadar pek çok sektörde, ekonomik etki yaratmakta ve hızlı, kalıcı ve köklü değişimlere neden olmaktadır [17]. Endüstri 4.0; işletmelerin üretim esnekliğinin artırılmasında önemli bir yere sahip olmasının yanısıra, üretim ve hizmet organizasyonlarının, pazarda oluşacak değişkenliklere hızlı bir şekilde adaptasyon sağlanma sürecinde de kritik bir araçtır [22]. İşletmelerin, üretim süreçlerini birbirine bağlamak için nesnelerin internetini, tesisleri izlemek için büyük veri sistematiğini ve karar verme süreçlerini desteklemek için yapay zeka teknolojilerini kullanması ile birlikte, dijital dönüşüm araçları, üretim süreçlerinde büyük değişimler yaratmıştır. Nihayetinde; bilgi ve iletişim teknolojilerinin kademeli bir şekilde birleştirilmesi ve bunların üretim süreci ile entegrasyonu, üretim operasyonlarını daha akıllı ve sürdürülebilir hale getirmiştir [10], [23]. Şekil 2'de Endüstri 4.0'ın önde gelen teknolojileri yer almaktadır.



Şekil 2. Endüstri 4.0'ın başlıca teknolojileri [27]

Mobil bilgi işlemden bulut bilişime kadar uzanan yeni endüstri 4.0 teknolojileri, son on yılda büyük gelişme kaydetmiş ve üretimde ticari olarak birbirine bağlı sistemler olarak kullanılmaya hazır hale gelmiştir. Endüstri 4.0, gerçek zamanlı çıktılara ve verilere ulaşmanın bir yolu olarak görülmektedir [17], [18]. Üretim endüstrisini, bilgi ve iletişim teknolojisi ile akıllı, veriye dayalı ve otomatik karar vermeyi bütünleştirmeye dayalı olarak dönüştüren dördüncü endüstriyel devrimi; teknolojik gelişmelerin getirdiği iş süreçlerinin, ürün merkezli kontrolünü ifade etmektedir [24]. Akıllı depo robotlarından katmanlı üretime, endüstriyel nesnelerin internetinden yapay zeka tabanlı yazılıma kadar uzanan teknolojilerin hızlı bir şekilde artışı, her zamankinden daha yaygın ve karmaşık hale gelmiştir. Tablo 1'de Endüstri 4.0'ın başlıca teknolojileri yer almaktadır.

Tablo 1. Endüstri 4.0 teknolojileri [17], [18], [25]–[28]

| | |
|--|---|
| Nesnelerin İnterneti (IoT) | Üretim dünyasındaki verilerin, makinelerin ve insanların birbirine bağlanması ve iş birliğidir. |
| Yapay Zeka ve Makine Öğrenmesi | Yapay zeka ve makine öğrenimi, verileri işlemek ve insanlar tarafından programlanmamış sonuçlara ulaşmak için algoritmalarından yararlanan makineleri ifade eder. Bu makineler, giderek daha doğru tahminler üretmek için verilerden öğrenmektedirler. |
| Simülasyon (Simulation) | Bir simülasyon, dijital bir alan içindeki gerçek dünya nesnesinin, konseptinin veya alanının simülasyonunu yaratmanın arkasındaki teknolojidir. Bir tesisin tamamındaki tüm fiziksel varlıkların, operasyonel sistemlerin ve yapıların 3B temsilini içermektedir. |
| Otonom Robotlar (Autonomous Robots) | Otonom robotlar, bir insanın operatöre ihtiyaç duymadan görevlerini akıllıca yönetebilen kendi kendine yeten makinelerdir. Bakım haricinde çok az veya hiç kesinti gerektirmeden, karmaşık olsalar bile tekrar eden görevleri hızlı ve doğru bir şekilde gerçekleştirirler. |
| Katmanlı Üretim (Additive Manufacturing) | Katmanlı üretim, öğeleri katman–katman oluşturmak, çıkarmak yerine yeni malzeme eklemek anlamına gelmektedir. |
| Artırılmış Gerçeklik (Augmented Reality) | Artırılmış gerçeklik, gerçek dünyanın üzerine yerleştirilmiş, genellikle görsel olan ekstra duyuşal girdiyi içermektedir. Yaygın örnekler arasında; Google Glass ve Pokémon Go oyunu bulunmaktadır. |
| Bulut Bilişim (Cloud Computing) | Bulut, internetteki çok sayıda bağlı sistemi ifade eden belirsiz bir terimdir. Genellikle, işletmenin dışında bulunan bir sunucu anlamına gelir. "Bulut", yerel bir makine yerine internette bir yerde depolanan yazılım ve veriler için kullanılabilir. |
| Siber Güvenlik (Cybersecurity) | Siber güvenlik teknolojisi, dijital sistemleri dahili ve harici saldırı vektörlerinden koruyan bir yapıdır. Modern siber güvenlik, "blockchain" veya yapay zeka gibi teknolojileri içerir ve endüstriyel IoT cihazları gibi yeni teknolojileri koruyabilmektedir. |
| Büyük Veri Ve Analizi (Big Data And Analytics) | İşletmelerin geleneksel ve dijital kaynaklarından temin edilen büyük veri; endüstri 4.0'ın diğer teknolojilerinin çoğunun temelini oluşturur. Ne kadar çok veri kullanılırsa, etkinlik seviyesi o kadar yüksek olmaktadır. |
| Yatay ve Dikey Sistem Entegrasyonu (Horizontal And Vertical System Integration) | Endüstri 4.0'ın omurgası olarak adlandırılan yatay ve dikey entegrasyonda; "görünürlük ve bağlantılı olma" sistemin temelini oluşturmaktadır. Makineler ve şirketler sürekli olarak iletişim kurmakta ve verileri paylaşmakta, herkes için daha derin analiz fırsatları, daha fazla şeffaflık ve daha fazla verimlilik elde edilmesine katkı sağlamaktadır. |

Endüstri 4.0; üretim endüstrisini, bilgi ve iletişim teknolojisi ile akıllı, veriye dayalı ve otomatik karar vermeyi bütünleştirmeye dayalı olarak dönüştüren, dördüncü endüstriyel devrim olarak tanımlanmaktadır. Endüstri 4.0, teknolojik gelişmelerin getirdiği iş süreçlerinin ürün merkezli kontrolünü ifade etmektedir. Endüstri 4.0, ilk aşamadan son müşteriye kadar toplam ürün ve süreç yaşam döngüsünü analiz ve entegre etmekle ilgilidir [9]. Böylece tedarik zinciri boyunca herkes, üretim sistemleri ve personel ile doğrudan iletişim kurabilmektedir. Bu, tedarikçilerin ürünlerinin ve üretim operasyonlarının nasıl performans gösterdiğinin ve müşterilerin ihtiyaçlarının zaman içinde nasıl değiştiğinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Endüstri 4.0 perspektifindeki gerçekleştirilen önemli bir entegrasyon; üretim verimliliğinin artırılmasına yardımcı olan, tesis içindeki bileşenleri ve malzemeleri taşımak için robotik kullanımının artmasıdır. Bu kapsamda konfeksiyon sektöründe özellikle dikiş teknolojisi alanında, diğer birçok üretim endüstrisine kıyasla daha az otomatize edilmiş süreç mevcuttur [2], [22]. Endüstri 4.0, çevremizdeki dünyayla etkileşim şeklimizi değiştirmeye devam

ederken, yeni zorluklar ortaya çıkmaktadır. Endüstri 4.0'ın başlıca faydaları ve zorlukları Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Endüstri 4.0'ın başlıca faydaları ve zorlukları

Ortaya çıkan endüstri 4.0 teknolojileri, üretim değer zincirini tamamen dönüştürebilir durumdadır. Artan üretim verimliliğinden yenilikçi ürün ve hizmet dağıtımına kadar dijitalleşmenin faydaları oldukça fazladır [29]. Endüstri 4.0'ın faydalarının yanında üstesinden gelinmesi gereken bazı zorluklar da vardır. Örneğin, siber güvenlik önemli bir endişe kaynağı olmaya devam etmekte olup, bu durum endüstri 4.0'ın ortaya çıkardığı en büyük zorluklardan biridir [29].

III. ENDÜSTRİ 4.0 SÜRECİNİN KONFEKSİYON SEKTÖRÜ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Endüstri 4.0'ın temel özelliklerinden biri, üretimde kritik süreçleri hızlandırma, genişletme ve temelden değiştirme yeteneğidir. Geleceğin fabrikaları, asgari insan müdahalesi gerektiren tamamen otomatik, kendi kendine hizmet veren ve kendi kendini onaran yapılar olarak düşünülmektedir. Tam entegre bir akıllı fabrika, web tabanlı IoT cihazlarından ve sensörlerinden gelen verilerin gerçek zamanlı olarak işlenmesi ve analizi sayesinde üretim işlemlerine son derece hassas bir perspektif sağlamaktadır [30]. Konfeksiyon ve hazır giyim sektöründeki teknolojik gelişmeler; özellikle tasarım, kalıp oluşturma ve kesimde bilgisayarlı ekipmanların kullanımı, 3D tarama teknolojisi, otomasyon ve robotik, giyilebilir teknoloji entegrasyonu ve gelişmiş malzeme taşıma sistemleri ekseninde gerçekleşmektedir [12]. Konfeksiyon sektörü için uygulamada önemli ölçüde devreye alınmış olan birçok gelişmiş dijital teknoloji vardır. Bunlardan bazıları:

- Yerleştirme ve tasarım için artırılmış gerçeklik ve bilgisayar görüşü,
- Termal görüntüleme,
- Atölye operasyonları için yapay zeka,
- Lojistik için makine öğrenimi,
- Kişiselleştirilmiş giysiler üretmek için 3D baskı ve örgü,
- Paketleme ve dağıtım için robotik

Yukarıda belirtilen teknolojiler; konfeksiyon endüstrisini müşteriler için kişiselleştirilmiş giyim ürünleri yaratma kabiliyetine sahip yapan gelişme ve yeniliklerden sadece birkaçıdır. Yakın gelecekte, akıllı fabrikaların artan sayısı ve verimliliği, özelleştirilmiş giysi sipariş etmeyi kolay ve yaygın hale getirecektir. Genel anlamda, endüstri 4.0'ın getirdiği üretim yeniliklerinin, şirketlerin mevcut sistemlerini optimize etmelerine ve daha verimli süreçler oluşturmak için büyümelerine olanak sağladığı görülmüştür. Yapay zeka, makine öğrenimi, otomasyon, IoT, 3D baskı, artırılmış gerçeklik, sanal gerçeklik, enerji depolama ve üretim, kuantum hesaplama ve robotik gibi devrim niteliğindeki teknolojiler arasındaki etkileşimler, kurumsal değer zincirinin doğasını değiştirmektedir. Üretim sektörü için, özellikle giyim, moda ve ayakkabı gibi kitlesel üretilen mallar için endüstri 4.0 hareketi, yapımda bir devrimdir niteliği taşımaktadır [19]. Endüstri 4.0'ın konfeksiyon sektöründe donanım ve yazılım trendlerine entegre olabilmesi için işletmelerin bir yol haritası oluşturması gerekmektedir. Hangi temellerin kurulduğunu ve bu temellerin nasıl ilerletildiğini belirleyip, mevcut sistemlerde yeni yazılım ve cihaz biçimleri kullanılmaya başlanmalıdır. Bir konfeksiyon işletmesi aşağıdaki adımları izleyerek sistemlerini organize edebilmektedirler (Şekil 4).



Şekil 4. Konfeksiyon işletmelerinin Endüstri 4.0 sürecinde izlemesi gereken adımlar

Mevcut bilişim teknolojilerini iyileştirme ile bilişim teknolojileri konusunda yazılım ve donanım sorunlarıyla ayrı ayrı ilgilenmek yerine, işletmedeki mevcut sistemlerin iyileştirilmesi sağlanarak uzun süreli kalıcı çözümler geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu çerçevede; işletmedeki tüm verilerin bulut sistemlerinde depolanması sağlanmalıdır. Böylece, bulut sisteminin endüstri 4.0 araçlarıyla daha faydalı hale getirilmesi mümkün olacaktır. Nesnelerin interneti ağının işletmede uygulanması konusunda; konfeksiyon işletmelerinde; teknik personele gelişmiş programlama becerileri kazandırılmalıdır. Bu sebeple alan bilgisine sahip programcılarla iş birliği yapılarak, gerekli hazırlıkların uzman bir ekiple önceden hazırlanması gerekmektedir. Uygulama için yeterli zamanın tanınması noktasında: hızlı gibi görünen değişikliklerin bir anda gerçekleşemeyeceği unutulmamalıdır. Değişimlere zaman tanınmalı ve kısa bir süre içinde insan gücüyle çalışan bir sistemden çoğunlukla bilgisayar tarafından çalıştırılan bir sisteme geçişi uygun ve planlanmış bir zaman planı yapılmalıdır. Mevcut sistemlerin entegre edilme sürecinde: konfeksiyon işletmesinin halihazırda sahip olduğu insan, makine, teknoloji vb. gibi yetkinlikler değerlendirilip, yeni geliştirilen sisteme entegre edilmesi gerekir.

IV. KONFEKSİYON İŞLETMELERİNDE ENDÜSTRİ 4.0 PERSPEKTİFİNDE AKILLI ÜRETİM SİSTEMLERİ

Konfeksiyon sektörü, dikiş makinesinin icadından e-ticaretin yükselişine kadar her zaman yenilikçi süreçlerin ve yeni iş modellerinin uygulanması konusunda öncelikli bir alan olmuştur. Teknoloji gibi konfeksiyon sektörü de ileriye dönük ve döngüsel [31]. Global ekonomideki en büyük endüstrilerden biri olan konfeksiyon sektörünün geleceği; tasarımdan satın almaya kadar, mevcut ve gelişen teknolojilerin, konfeksiyon sektörünü nasıl yeniden şekillendirdiğiyle ilgilidir. Günümüzde, konfeksiyon teknolojisi, her zamankinden daha hızlı büyümektedir [6]. Konfeksiyon endüstrisi, büyük değişikliklerle karşı karşıyadır. Kumaş diken ve kesen robotlardan stil trendlerini tahmin eden yapay zeka algoritmalarına, giyinme odalarındaki VR aynalarına kadar, modayı her yönüyle otomatikleştiren, kişiselleştiren ve hızlandıran bir teknoloji öngörülmektedir. Üretim otomasyonu ve ürün teknolojisi yeniliği ile birleştirilen büyük veri, üretimi daha hassas, daha yerel ve sürdürülebilir hale getirme potansiyeline sahiptir. Olası faydalar, daha kısa nakliye süreleri ve daha düşük stokların bir sonucu olarak daha yüksek hız, daha hızlı teslimat süreleri ve şu anda olduğundan daha düşük maliyeti içerir

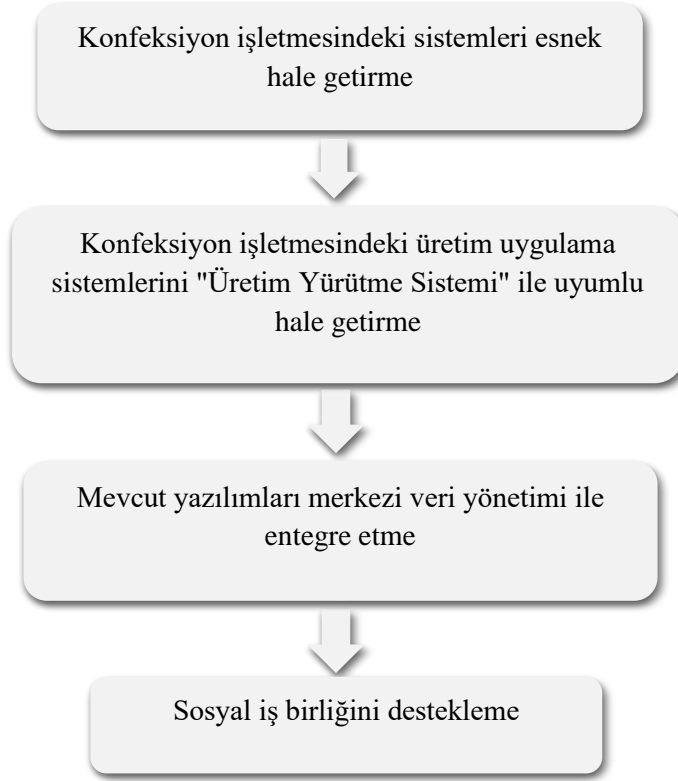
[19].Tüm sektörlerde olduğu gibi teknoloji; veri analitiği, yapay zeka, sanal teknoloji ve benzeri kullanımıyla işletmelerin çalışma biçiminde devrim yaratmaktadır. Bu teknolojilerin ışığında, perakende sektörü de büyümekte ve perakendecilerin yeni ortama uyum sağlamaları, konfeksiyon endüstrisinin dönüm noktası haline gelmektedir [32].

Gelişmiş bilgi ve üretim teknolojilerinden en üst seviyede yararlanarak, üretim ve ürün işlemlerini optimize etmeyi amaçlayan akıllı üretim teknolojisi; bilgisayarla entegre üretim, yüksek düzeyde uyarlanabilirlik ve hızlı tasarım değişiklikleri, dijital bilgi teknolojisi ve daha esnek teknik işgücü eğitimi kullanan geniş bir üretim kategorisidir [33]. Bu konseptin gerçekleştirilmesinin bir yolu da, geleneksel üretim sistemini akıllı hale getirmek için yeni modeller, yeni formlar ve yeni metodolojiler benimseyerek, yeni nesil üretim sistemi olarak adlandırılan akıllı üretim sisteminin devreye alınmasıdır. Bu sayede müşteri memnuniyeti, üretim hızı ve ürün kalite süreçlerinde önemli iyileşmeler beklenmektedir [34]. İnsan ve makine iş birliği yüksek olan entegrasyonlar, organizasyonel, yönetsel ve teknik seviyelerin sorunsuz bir şekilde birleştirilebilmesi için akıllı üretim sistemlerine dahil olan çeşitli üretim unsurlarından oluşan bir ekosistem kurmayı amaçlamaktadır [25]. Endüstri 4.0 tüm dünyada ve ülkeler özelinde benimsedikçe, akıllı fabrikalar, yapay zeka, akıllı öğrenme analizi ve akıllı karar verme gibi süreçlerin hız kazanacağı düşünülmektedir [35]. Endüstri 4.0; manuel işlemlerde dijital teknolojilerin yaygın kullanımı sayesinde akıllı fabrikayı gerçeğe dönüştürmüştür.

Günümüzde az sayıda şirket, endüstri 4.0'ı gerçeğe dönüştürmek için çeşitli ölçeklerde yeni konfeksiyon üretim sistemlerini denemektedir. Örneğin Boston merkezli bir giyim şirketi kişiselleştirilmiş blazer ceketler, gömlekler, elbiseler ve kazaklar oluşturmak için termal görüntüleme, 3B baskı ve 3B örgü teknolojilerini kullanmaktadır. Bu öğeler, bir müşterinin vücut ısısı mekaniğine göre özelleştirilmekte ve üretim sırasında sıfır atık malzeme üretilmektedir [23]. Yakın gelecekte, e-ticaret ağırlıklı faaliyet gösteren bir işletmenin, tam otomatik akıllı giyim fabrikasının kişiselleştirilmiş siparişleri tek tıkla alışveriş kadar kolay bir şekilde işlemesi beklenmektedir. Böyle bir sistem, tasarım ve montaj için artırılmış gerçeklik ve bilgisayar vizyonu, üretim için 3B baskı, atölye operasyonları için bilgisayarla görme ve yapay zeka, lojistik için makine öğrenimi, paketlenme ve dağıtım için çeşitli modern teknolojilerden yararlanmaktadır. Akıllı fabrikalar yaygınlaştığında, müşteriler doğum günü pastası sipariş ettikleri kadar hızlı bir şekilde, giyim ürünleri satın alabilecektir [33]. [33]. Akıllı üretim sistemleri yaklaşımı, her şirket düzeyinde aşağıdaki şekilde özetlenen geniş kapsamlı iyileştirmeler öngörülmektedir [30], [33].

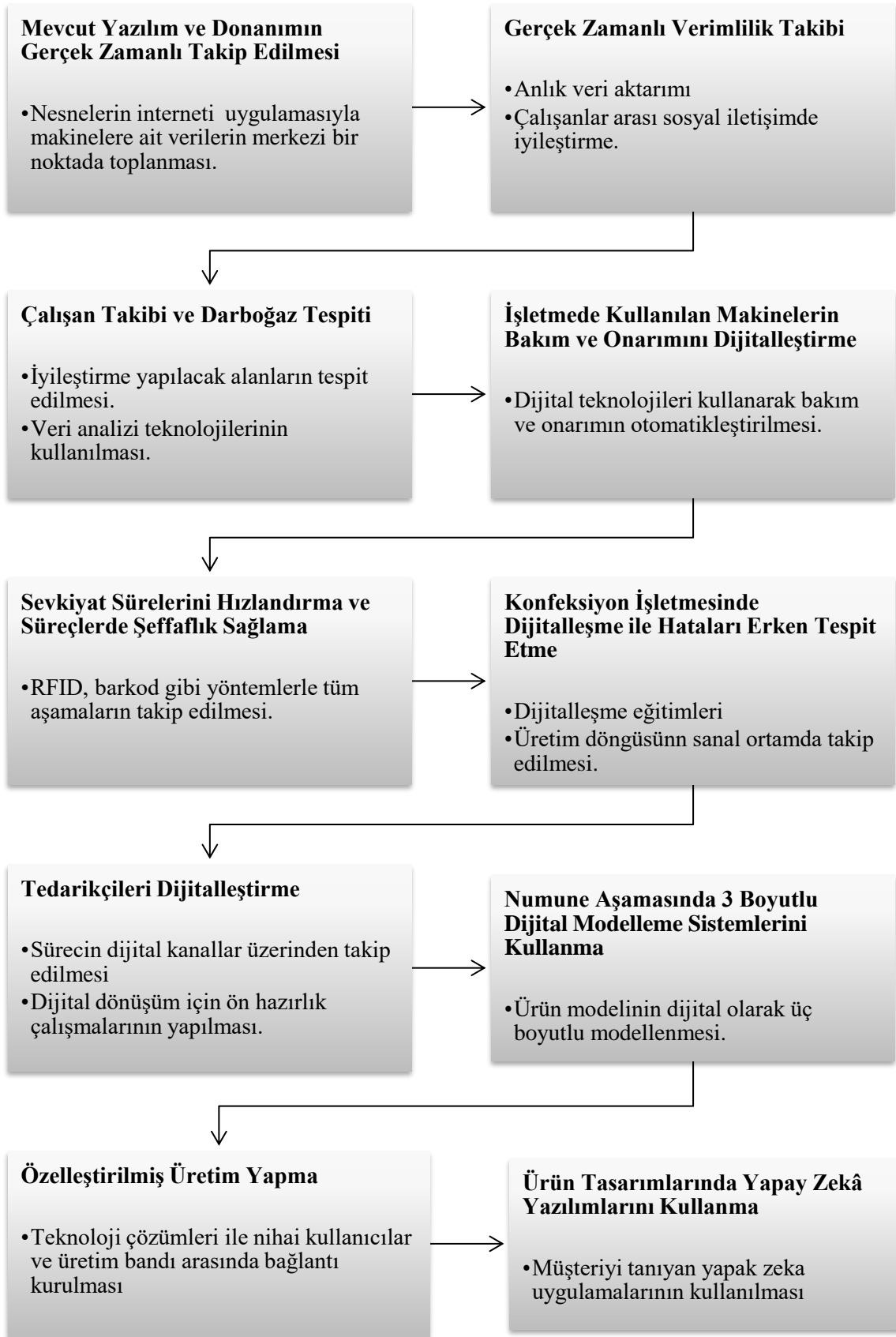
- Seri üretim maliyetlerine göre parça üretimi gerçekleştiren şirketler, müşterinin gereksinimlerine göre yüksek teknoloji kişiselleştirilmiş parçalar üretebilecektir.
- Üretim süreçleri daha kısa sürede gerçekleşebilecek ve uzaktan kontrol edilebilecek bir aşamaya gelecektir.
- Robotlar ve akıllı sistemler, üretim süreçlerinin tüm aşamalarına dahil olabilecek ve üretim süreçlerini daha verimli bir hale getirebileceklerdir.
- Üretim süreçlerinin dünyanın her yerinden izlenebilmesi ve kontrol edilebilmesi başarısı sayesinde, çalışanların kişisel durumuna göre işler daha esnek şekilde uyarlanabilecektir.
- Üretim yapan şirketler, ağ teknolojisini tüm üretim süreçlerinde ve tedarikçileriyle olan ilişkilerinde kullanabileceklerdir.
- Akıllı fabrikalar ve akıllı sistemler sayesinde sürdürülebilir bir gelecek çok daha mümkün hale gelecektir.

Öncelikle konfeksiyon işletmelerinin mevcut sistemlerinin, kullanılan endüstri 4.0 yazılımları, donanımları ve uygulamaları ile uyumlu hale getirilmesine ilişkin izlenmesi gereken aşamalar Şekil 5'te verilmiştir:



Şekil 5. Konfeksiyon Sektörünün Endüstri 4.0 için Hazırlık Aşamaları

Endüstri 4.0; akıllı ürünlere, prosedürlere ve süreçlere odaklanmaktadır. Bu nedenle endüstri 4.0'ın önemli bir unsuru akıllı fabrikalardır. Akıllı fabrika, hızlı büyüyen karmaşıklığı kontrol ederken, aynı zamanda üretim verimliliğini de arttırmaktadır. Akıllı fabrikada insan, makine ve kaynaklar arasında doğrudan iletişim vardır. Akıllı ürünler, üretim süreçlerini ve bir sonraki adımdaki uygulamalarını öngörebilmektedir. Bu bilgi ile, ne zaman yapıldığı, hangi parametrelerin verileceği, nereye teslim edileceği gibi, üretim sürecini ve dokümantasyonunu aktif olarak destekleme yetkinliğine sahiptirler [9]. Şekil 6'da konfeksiyon işletmelerinde kullanılabilecek endüstri 4.0 bağlamında akıllı üretim sistemi model önerisi verilmiştir.



Şekil 6. Konfeksiyon İşletmelerinde Endüstri 4.0 Bağlamında Akıllı Üretim Sistemi Model Önerisi

Konfeksiyon işletmelerinde Şekil 2 ve Tablo 1’de verilen endüstri 4.0 bileşenleri göz önünde bulundurularak bu bağlamda geliştirilen akıllı üretim sistemi modeli on aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar aşağıda açıklanmıştır:

Mevcut Yazılım ve Donanımın Gerçek Zamanlı Takip Edilmesi: Nesnelerin interneti uygulamasıyla makinelere ait verilerin merkezi bir noktada toplanması ile; konfeksiyon işletmelerinde üretimde hız ve verimlilik artışı sağlanır. Nesnelerin interneti sistemi ile elde edilen veriler, bilişim teknolojileri sayesinde, tablet, dizüstü bilgisayar ve çeşitli teknolojik araçlara grafikler şeklinde aktarılabilir.

Gerçek Zamanlı Verimlilik Takibi: Anlık veri aktarımına olanak sağlar. Üretim sahasından anlık verilerin aktarımı sayesinde, yöneticilerin karar alıp uygulamaları hız kazanır.

Çalışan Takibi ve Darboğaz Tespiti: İyileştirme yapılacak alanların tespit edilmesi hız kazanır. Stok biriken alanlar, kontrol altına alınır. İşin aksamasına sebep olacak etkenlere önceden önlem alınmış olur. **İşletmede Kullanılan Makinelerin Bakım ve Onarımını Dijitalleştirme:** Dijital teknolojileri kullanarak bakım ve onarımın otomatikleştirilmesi amaçlanmaktadır. Dijitalleşme sayesinde makine duruş süresi azaltılır ve makineden elde edilen verim artar.

Sevkiyat Sürelerini Hızlandırma ve Süreçlerde Şeffaflık Sağlama: Barkod ve RFID gibi yöntemlerle tüm aşamaların takip edilmesi sağlanır. Tedarik zincirinin aşamalarında harcanacak zaman belirlenerek sürelerin azaltılması için çalışmalar yapılır.

Konfeksiyon İşletmesinde Dijitalleşme ile Hataları Erken Tespit Etme: Üretim döngüsü sanal ortamda takip edilerek hataların erken tespit edilmesi sağlanır. Dijital ikaz sistemi geliştirilir.

Tedarikçileri Dijitalleştirme: Sürecin dijital kanallar üzerinden takip edilmesi ile tedarikçiler dijital ortamdaki takip edilir.

Numune Aşamasında 3 Boyutlu Dijital Modelleme Sistemlerini Kullanma: Ürün modelinin dijital olarak üç boyutlu olarak modellenmesi ile numune aşaması hızlanır ve üretime geçiş süreci ivme kazanır.

Özelleştirilmiş Üretim Yapma: Teknoloji çözümleri ile nihai kullanıcılar ve üretim bandı arasında bağlantı kurularak özelleştirilmiş üretim yapmaya imkan tanır.

Ürün Tasarımlarında Yapay Zekâ Yazılımlarını Kullanma: Müşteriyi tanıyan yapay zeka uygulamalarının kullanılması hazır giyim alanında faaliyet gösteren üreticilerin veri toplama alt yapılarını güçlendirerek geleceğe hazırlık yapmaları sağlanır.

V. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Üretim sektöründe, özellikle giyim, moda ve ayakkabı gibi kitlesel üretim yapan işletmeler için endüstri 4.0, bir devrim niteliğindedir. Genel anlamda, endüstri 4.0'ın getirdiği üretim yeniliklerinin, şirketlerin mevcut sistemlerini optimize etmelerine ve daha verimli süreçler oluşturmak için büyümelerine olanak sağladığı görülmüştür. Giderek daha fazla sayıda üretim makinesi ve bileşenin, sensörler ve otomasyon özellikleriyle entegre edilmesi ve konfeksiyon sektöründe tamamen hayata geçirilmiş akıllı fabrika sistemlerinin daha yaygın hale gelmesi kaçınılmazdır. Endüstri 4.0'ı destekleyen sistemler, her geçen gün daha akıllı, daha ucuz ve daha hızlı hale gelmekte ve konfeksiyon üretimini her zamankinden daha yüksek bir verimlilik, üretkenlik ve rekabet gücüne yükseltmeye hazırlanmaktadır. İlk aşamadan son müşteriye kadar, toplam ürün ve süreç yaşam döngüsünün analiz edilmesi ve entegre edilmesi ile ilgili olan endüstri 4.0 sürecinde; tedarik zinciri boyunca, üretim sistemleri ve personel ile doğrudan iletişim kurulabilmektedir. Bu çerçevede endüstri 4.0 çok daha etkili, verimli olabilme ve müşteri ihtiyaçlarına ve bütçelerine uygun bir ürünü hızla tedarik edebilme yeterliliğine sahiptir. Dahası, hızla değişen dünyamızda; müşteri talebinin doğru bir şekilde tahmin edebilmesi ve karşılanabilmesi mümkün olabilmektedir. Endüstri 4.0 olanakları sınırsızdır. Son yıllarda, daha fazla sayıda üretim makinesi ve bileşeni, sensörler ve otomasyon özellikleriyle entegre hale geldikçe, konfeksiyon dünyasında tamamen hayata geçirilmiş akıllı fabrika sistemlerine her geçen gün daha da yaklaşılmaktadır. Böylelikle

şirketlerin, daha kısa bir termin süresi ve daha yüksek kalitede ve daha kişiselleştirilmiş ürünler üretmenin zorluklarıyla başa çıkması mümkün olabilmektedir. Konfeksiyon üreticileri, diğer birçok üretim sektöründe olduğu gibi; günlük operasyonlarda daha fazla mobiliteye ihtiyaç duymaktadır ve bu durum mevcut yazılıma kullanıcı dostu erişimi, telefon ve tablet gibi cihazlar da dahil olmak üzere teknolojik iletişim araçlarına sahip olunmasını gerekli hale getirmektedir. Dördüncü sanayi devrimi kavramı düşünüldüğünde ortaya çıkabilecek sorulardan biri, Türkiye'nin bu kavramı benimsemiş yeteneğine sahip olup olmadığıdır.

Hazır giyim ve konfeksiyon sektöründe akıllı konfeksiyon fabrikası önerisinin yapıldığı çalışma [36] incelendiğinde küresel rekabet ortamında sürekliliği sağlamak için endüstri 4.0'ın getirdiği teknolojileri en kısa sürede benimsemenin oldukça önemli bir rol oynadığı görülmekte ve benzer şekilde yapılan bu çalışmada da önerilen modelin bu doğrultuda bir öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Akıllı üretim, akıllı ürünler, akıllı tedarik zinciri ve akıllı çalışma bağlamında; nesnelere interneti, bulut hizmetleri, büyük veri ve analitik teknolojilerinin uygulanmasını incelemek için 92 imalat şirketinde anket çalışması gerçekleştirilen çalışmada [3] endüstri 4.0'ın akıllı üretimde merkezi bir rol oynadığı ve teknolojilerin sistemli bir şekilde benimsenmesiyle ilgili olduğunu göstermektedir. Akıllı üretimi mümkün kılmak için kullanılan IoT, siber-fiziksel sistemler (CPSs), bulut bilişim, büyük veri analitiği (BDA) ve bilgi ve iletişim teknolojisi (ICT) gibi temel teknolojilerin ele alındığı ve farklı ülkelerden hükümetlerin stratejik planları ve Avrupa Birliği, Amerika Birleşik Devletleri, Japonya ve Çin'deki büyük uluslararası şirketlerin stratejik planları dahil olmak üzere akıllı üretimdeki dünya çapındaki gelişmelerin incelendiği çalışma da [37] endüstri 4.0 ve bileşenlerinin akıllı üretim ve akıllı fabrikalardaki etkisini destekler niteliktedir.

Türkiye, endüstri 4.0 devriminin ana unsurlarından biri olan akıllı fabrika konseptiyle teknolojik bir standardizasyon sürecine doğru ilerlemektedir. Bu sebeple çeşitli sektörlerde "endüstri 4.0" ile ilgili ön hazırlık çalışmalarının yapılması önerilmektedir. Yapılan çalışmada; konfeksiyon işletmelerinde endüstri 4.0 entegrasyonu süreci irdelenmiş ve bu bağlamında geliştirilen akıllı üretim sistemi model önerisi sunulmuştur. Bu kapsamda, yapılan literatür taramasının ve sunulan model önerisinin, yenilikçi yaklaşımların uygulanabilirliği açısından giyim ve konfeksiyon üreticileri, araştırmacıları ve uygulayıcıları için yol gösterici olduğu düşünülmektedir. İleride yapılacak çalışmalar için, konfeksiyon 4.0 çerçevesinde; maliyet-fayda analizinin ve konfeksiyon 4.0'da gerekli yeniliklerin belirlenmesi için pilot çalışmaların yapılması önerilmektedir. Bu çalışma konfeksiyon işletmelerine odaklanmış bir araştırmadır. Gelecek araştırmaların başka sektörlerle de odaklanması hem ülke hem bölge hem de sektörler özelinde önemli katkılar sağlayabilir.

VI. KAYNAKLAR

- [1] M. Dastbaz and P. Cochrane, Eds., *Industry 4.0 and Engineering for a Sustainable Future*, Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2019, pp. 13–65.
- [2] S. S. Muthu, eds., *Circular Economy in Textiles And Apparel: Processing, Manufacturing, and Design*. Duxford, UK: Cambridge, Ma: Woodhead Publishing, an Imprint of Elsevier, 2019, pp. 207–217.
- [3] A. G. Frank, L. S. Dalenogare, and N. F. Ayala, "Industry 4.0 technologies: Implementation patterns in manufacturing companies," *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 210, pp. 15–26, 2019.
- [4] World Trade Organization. (2021, March 13). *World trade statistical review 2020* [Online]. Available: https://www.wto.org/english/res_e/statis_e/wts2020_e/wts2020_e.pdf.
- [5] İ. İlhan, "Tekstil üretim süreçleri açısından endüstri 4.0 kavramı," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 25, s. 7, ss. 810–823, 2018.

- [6] T.-M. J. Choi, *Information Systems for The Fashion and Apparel Industry*, 1st ed., Duxford, UK: Elsevier Ltd., 2016, pp. 199–217.
- [7] S. Ahmad, S. Miskon, R. Alabdan, and I. Tlili, “Towards sustainable textile and apparel industry: Exploring the role of business intelligence systems in the era of industry 4.0,” *Sustainability*, vol. 12, no. 7, pp. 2632, Mar. 2020.
- [8] J. Bellemare, “Fashion apparel industry 4.0 and smart mass customization approach for clothing product design,” in *Customization 4.0*, S. Hankammer, K. Nielsen, F. T. Piller, G. Schuh and N. Wang, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 619–633.
- [9] G. Büchi, M. Cugno, and R. Castagnoli, “Smart factory performance and industry 4.0,” *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 150, no. 119790, 2020.
- [10] M. Ghobakhloo, “Industry 4.0, digitization, and opportunities for sustainability,” *J. Clean. Prod.*, vol. 252, no. 119869, 2020.
- [11] S. Gürsev, “Generating an assessment model for industry 4.0,” Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2019.
- [12] R. Nayak and R. Padhye, “Introduction: the apparel industry,” in *Garment Manufacturing Technology*, 1st ed., Cambridge, UK: Elsevier, Woodhead Publishing, 2015, pp. 1–17.
- [13] B. Hinings, T. Gegenhuber, and R. Greenwood, “Digital innovation and transformation: An institutional perspective,” *Inf. Organ.*, vol. 28, no. 1, pp. 52–61, 2018.
- [14] A. Petrillo, F. D. Felice, R. Cioffi, and F. Zomparelli, “Fourth industrial revolution: Current practices, challenges, and opportunities,” in *Digital Transformation in Smart Manufacturing*, A. Petrillo, R. Cioffi, and F. D. Felice, Ed., Rejeka, Croatia: Intech, 2018.
- [15] M. W. Rundassa, D. K. Azene, and E. Berhan, “Comparative advantage of ethiopian textile and apparel industry,” *Res. J. Text. Appar.*, vol. 23, no. 3, pp. 244–256, 2019.
- [16] E. G. Popkova, Y. V. Ragulina, and A. V. Bogoviz, Ed., *Industry 4.0: Industrial Revolution of The 21st Century*, vol. 169. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2019.
- [17] H. Lasi, P. Fettke, H.-G. Kemper, T. Feld, and M. Hoffmann, “Industry 4.0,” *Bus. Inf. Syst. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 239–242, 2014.
- [18] C. Machado and J. P. Davim, Ed., *Industry 4.0: Challenges, Trends, And Solutions In Management and Engineering*, Boca Raton, FL: Crc Press/Taylor & Francis Group, 2020.
- [19] A. Majumdar, H. Garg, and R. Jain, “Managing the barriers of industry 4.0 adoption and implementation in textile and clothing industry: Interpretive structural model and triple helix framework,” *Comput. Ind.*, no. 103372, 2020.
- [20] Statista. (2021, March 13). *Global Size of The Smart Factory Market in 2019 and 2024* [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/872289/worldwide-smart-factory-market-size>.
- [21] D. N. Koleva, “Industry 4.0’s opportunities and challenges for production engineering and management,” vol. 1, no. 2, pp. 17–18, 2018.
- [22] A. Khan and K. Turowski, “A perspective on industry 4.0: From challenges to opportunities in production systems,” in *Proceedings of The International Conference On Internet Of Things And Big Data*, Rome, Italy, 2016, pp. 441–448.



- [23] M. Ghobakhloo, "The future of manufacturing industry: A strategic roadmap toward industry 4.0," *J. Manuf. Technol. Manag.*, vol. 29, no. 6, pp. 910–936, 2018.
- [24] A. Ghadge, M. Er Kara, H. Moradlou, and M. Goswami, "The impact of industry 4.0 implementation on supply chains," *J. Manuf. Technol. Manag.*, vol. 31, no 4, pp. 669–686, 2020.
- [25] Y. Cheng, K. Chen, H. Sun, Y. Zhang, and F. Tao, "Data and knowledge mining with big data towards smart production," *J. Ind. Inf. Integr.*, vol. 9, pp. 1–13, 2018.
- [26] G. R. Kanagachidambaresan, R. Anand, E. Balasubramanian, and V. Mahima, Ed., *Internet Of Things For Industry 4.0: Design, Challenges And Solutions*, Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2020.
- [27] J. Lee, H. Davari, J. Singh, and V. Pandhare, "Industrial artificial intelligence for industry 4.0-based manufacturing systems," *Manuf. Lett.*, vol. 18, pp. 20–23, 2018.
- [28] L. Zhe, D. Tao, and T. Huan, "Research on garment mass customization architecture for intelligent manufacturing cloud," *E3s Web Conf.*, vol. 179, no. 02125, 2020.
- [29] M. Sony, "Pros and cons of implementing industry 4.0 for the organizations: A review and synthesis of evidence," *Prod. Manuf. Res.*, vol. 8, no 1, pp. 244–272, 2020.
- [30] M. W. Waibel, L. P. Steenkamp, N. Moloko, and G. A. Oosthuizen, "Investigating the effects of smart production systems on sustainability elements," *Procedia Manuf.*, vol. 8, pp. 731–737, 2017.
- [31] A. Z. Piprani, N. I. Jaafar, and S. Mohezar Ali, "Prioritizing resilient capability factors of dealing with supply chain disruptions: An analytical hierarchy process (ahp) application in the textile industry," *Benchmarking Int. J.*, vol. 27, no. 9, pp. 2537–2563, 2020.
- [32] K. P. Subramaniya, C. Ajay Guru Dev, and V. S. Senthilkumar, "Critical success factors: A topsis approach to increase agility level in a textile industry," in *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, pp. 1510–1517.
- [33] M. M. Queiroz, S. Fosso Wamba, M. C. Machado, and R. Telles, "Smart production systems drivers for business process management improvement: An integrative framework," *Bus. Process Manag. J.*, vol. 26, no. 5, pp. 1075–1092, 2020.
- [34] Y. Zhang, Z. Guo, J. Lv, and Y. Liu, "A Framework for smart production-logistics systems based on cps and industrial iot," *Ieee Trans. Ind. Inform.*, vol. 14, no. 9, pp. 4019–4032, 2018.
- [35] C. Zhuang, J. Liu, and H. Xiong, "Digital twin-based smart production management and control framework for the complex product assembly shop-floor," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 96, no. 1–4, pp. 1149–1163, 2018.
- [36] E. Gökalp, M. O. Gökalp, ve P. E. Eren, "Hazır giyim ve konfeksiyon sektöründe endüstri 4.0 devrimi: Akıllı konfeksiyon fabrikası önerisi," *Ajit-E Bilişim Teknol. Online Derg.*, c. 10, s. 37, ss. 73–96, 2019.
- [37] R. Y. Zhong, X. Xu, E. Klotz, and S. T. Newman, "Intelligent manufacturing in the context of industry 4.0: A review," *Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 616–630, 2017.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Kaplama Malzemelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda Tahribatsız Kimyasal Analizleri

 Sinem BAŞKUT^{a*},  Servet TURAN^{a,b}

^a *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, TÜRKİYE*

^b *MDA İleri Teknoloji Seramikleri, Organize Sanayi Bölgesi Teknoloji Bulvarı, Eskişehir, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: skayhan@eskisehir.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.950588

Öz

Bu çalışmada, içeriği bilinmeyen ve yüzeyi farklı bir malzeme ile kaplanmış bir numunenin kaplama yüzeyine tahribatsız olarak EDS-SEM analizleri yapılarak kaplama ve altlık malzemelerde bulunan elementlerin belirlenmesi ve birbirinden ayırt edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, EDS analizleri sırasında etkileşim hacmini etkileyerek farklı tanelerden karışık bir şekilde x-ışını sinyallerinin elde edilmesini engelleyebilen hızlandırma voltajı ile uygun değerlerde kullanılmaları kritik bir önem taşıyan işlem ve EDS programına girilen analiz süreleri gibi parametrelerden faydalanılmıştır. Yüksek pik çözünürlüğü ve doğru nicel sonuçlar elde edebilmek için ideal işlem süresinin 5 (hızlıdan yavaşa 1-6 arasında değer alır), EDS programına girilen analiz süresinin ise 80 sn (analizler 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn sürelerinde gerçekleştirildi) olduğu belirlenmiştir. İdeal işlem ve analiz sürelerinde kaplama yüzeyine 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde yapılan EDS analizleri x-ışını sinyallerinin 30-15 kV aralığında kaplama ve ana malzemeden, 15 kV altında ise sadece kaplamadan geldiğini göstermiştir. EDS spektrumlarında karşılaşılan farklı elementlerin pik çakışması problemi EDS'e göre daha yüksek pik çözünürlüğüne sahip olan WDS-SEM tekniğiyle çözülmüştür. Yapılan analizler ile altlık malzemenin SiAlON, kaplama malzemesinin ise TiCN olduğu tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tahribatsız kimyasal analiz, EDS, WDS

Non-Destructive Chemical Analyzes of Coating Materials in the Scanning Electron Microscope

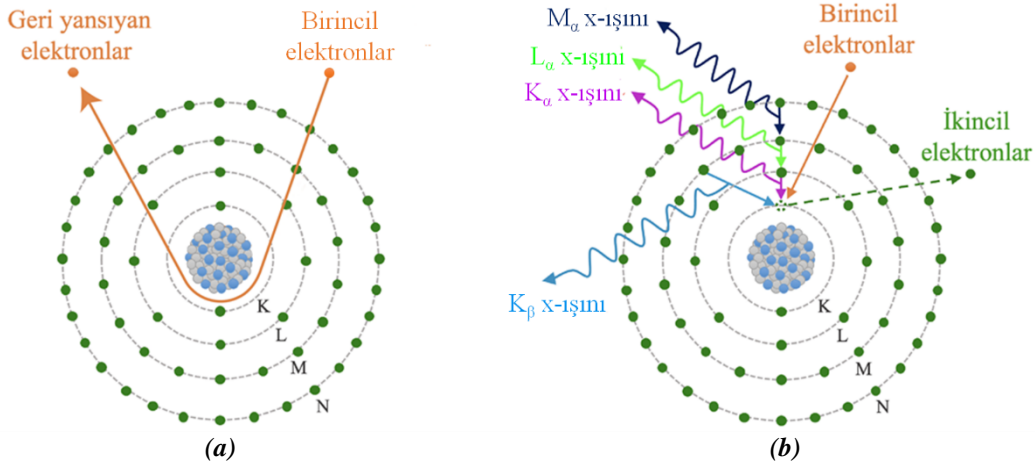
ABSTRACT

In this study, it is aimed to determine and distinguish the elements in the coating and the base material by performing non-destructive EDS analyzes on the coating surface of a sample whose content is unknown and coated with a different material. For this purpose, parameters such as the acceleration voltage, which can prevent the generation of mixed x-ray signals from different grains by affecting the interaction volume during EDS analyzes, and also process and live times, which are critical to use at appropriate values, were used. To obtain high peak resolution and accurate quantitative results, it was determined that the ideal process time is 5 (process time takes values between 1-6 from fast to slow), and the optimum live time is 80 s (analyzes were carried out at 10, 20, 50, 80, 120 and 180 s). EDS analyzes which were performed to the coating surface at 30, 25, 20, 15 and 10 kV acceleration voltage values in ideal process and live times showed that x-ray signals came from both the coating and the base materials in the 30-15 kV range and from only the coating at values below 15 kV. The problem of peak overlapping of different elements encountered in EDS spectra has been solved by the WDS-SEM technique, which has a higher peak resolution than EDS. As a result of the analyzes, it was determined that the base material was SiAlON and the coating material was TiCN.

Keywords: Non-destructive chemical analysis, EDS, WDS

I. GİRİŞ

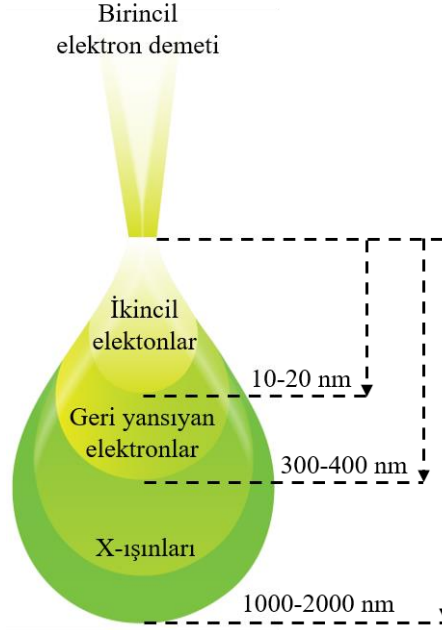
Günümüzde malzemelerin işlevsellik, performans, dayanım ve kullanım ömrü gibi önemli özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanım koşullarına uygun olarak farklı koruyucu ve fonksiyonel malzemelerle kaplanması oldukça tercih edilen bir yöntem haline almıştır [1-7]. Diğer tarafta hem kaplama hem de kaplanan malzeme içeriğinin bilinmediği durumlarda ve/veya performans-mikroyapı ilişkisi kurulması gerektiğinde geniş kapsamlı görüntüleme ile faz ve kimyasal analizleri aynı anda yapabilmeleri sayesinde mikro ve nanoyapıların incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılan taramalı elektron mikroskopları (SEM) tekniklerine sıklıkla başvurulmaktadır. SEM’de incelenen malzemeyle ilgili elde edilen bu çok çeşitli ve geniş kapsamlı bilgi yelpazesinin temelini ise kullanım esnasında üretilen ikincil elektronlar (SE), geri yansıyan elektronlar (BSE) ve x-ışınları sinyalleri oluşturmaktadır. Birincil elektronların (E_0) numunedeki bir atomun elektronları veya çekirdeği ile etkileşime girdikten sonra numuneden geri çıkmasıyla geri yansıyan elektronlar (BSE) ($E_0 \geq E_{BSE}$) oluşurken (Şekil 1a) birincil elektronların numune atomunun yörüngelerinden birinde yer alan bir elektrona çarparak yörüngedeki yerinden ve numuneden ayrılmasına neden olması ile oluşan düşük enerjili elektronlara ise ikincil elektronlar (SE) adı verilmektedir (Şekil 1 b). İç yörüngelerden elektronun uzaklaşması sonucu iyonize olarak kararsız hale geçen atom dış yörüngelerden farklı enerji seviyesindeki bir elektronun iç yörüngedeki boşluğa yerleşmesiyle tekrar kararlı hale geçer ve bu sırada ortaya çıkan enerji farkı x-ışınları olarak yayılır. Şekil 1 b’de görüldüğü üzere K yörüngesinden bir elektron ayrıldığında oluşan boşluğa L yörüngesinden bir elektron geçiyorsa K_α , M yörüngesinden bir elektron geçiyorsa K_β x-ışınları; L ve M yörüngelerinden ayrılan elektronların yerine ise sırasıyla M ve N yörüngelerinden bir elektron geçiyorsa L_α ve M_α x-ışınları yayılmaktadır. Yayılan x-ışınlarının enerjisi iki elektronun iyonlaşma enerjileri farkına eşittir [8, 9]. Şekil 2’de SE, BSE ve x-ışını sinyallerinin oluştuğundan sonra yüzeyden çıkabildikleri derinlikleri gösteren etkileşim hacminin şematik çizimi [9, 10] yer almaktadır.



Şekil 1. Birincil elektron demeti ve numune atomları arasında gerçekleşen etkileşimler sonucu oluşan (a) geri yansıyan elektron (BSE), (b) ikincil elektron (SE) ve x-ışını sinyallerinin oluşum mekanizmalarının şematik çizimleri.

Oluşan x-ışını sinyalleri, SEM’de enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS) ve dalga boyu saçılımlı x-ışınları spektrometresi (WDS) ile toplanırlar [8]. EDS, her bir elementin ve farklı enerji seviyelerinin karakteristiğini taşıyan x-ışınlarının enerjilerini aynı anda ölçerek numunenin elemental kompozisyonu hakkında nitel, sinyal şiddetini ölçerek de nicel olarak bilgi verir. Bir numunedeki hangi elementlerin olduğunu spektrum, histogram ve haritalama gibi çıktılarla; elementlerin miktarlarını ise atomik ve/veya ağırlıkça yüzdeleriyle gösterir. WDS ise EDS’den farklı olarak, elementlerden yayılan x-ışınlarının özel düzlemler arası (d_{hkl}) mesafeye sahip kristallerden Bragg kanununa göre kırınımını kullanarak dalga boylarını sınıflandırma esasına dayanarak çalışır. Bir kerede yalnızca belirli bir dalga boyundaki x-ışınları kristalden yansıtılabilir. Başka bir dalga boyuna sahip x-ışınlarını ölçmek için farklı düzlemler arası mesafeye sahip kristaller kullanılır. WDS ile elde edilen pik çözünürlüğü ve nicel sonuçların güvenilirliği EDS’inkinden daha yüksektir. Bununla birlikte, EDS’in hızlı sonuç verme

kabiliyeti ile WDS'in hassas ölçüm kapasitesinin bir arada kullanıldığı EDS-WDS pik tarama yöntemi SEM'de gerçekleştirilen kimyasal analizleri bir üst seviyeye taşımaktadır [8, 11].



Şekil 2. SE, BSE ve x-ışını sinyallerinin oluştuktan sonra yüzeyden çıkabildikleri derinlikleri gösteren etkileşim hacminin şematik çizimi (Çizim ölçekli değildir).

EDS tekniği kaplama uygulanmış malzemelerde kaplama ve kaplanan malzemelerin kimyasal içeriklerinin hem tahribatlı hem de tahribatsız olarak belirlenebilmesine imkan tanımaktadır. Bununla birlikte, literatür araştırması bu amaç için genellikle kaplanmış malzemenin kırık yüzeyine ya da kesilerek parlatılmış kesitine EDS ile kimyasal analizler gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. [3-5]. Ancak, bu şekilde tahribatlı gerçekleştirilen kimyasal analizler hem zaman almakta hem de pahalı olan bu malzemelerin tekrar kullanımına olanak tanımamaktadır. Herhangi bir numune hazırlama aşamasına gerek duyulmadan kaplama yüzeyinden direkt yapılan EDS analizleriyle hem kaplama hem de ana malzemede bulunan elementlerin belirlenmesi ise kısa sürede gerçekleşmesi ve tekrar kullanıma imkan sağlaması gibi avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, kaplama yüzeyine yapılan tahribatsız EDS analizi SEM'de birincil elektron demeti-numune etkileşimi sonucu oluşan ve Şekil 2'de gösterilmekte olan etkileşim hacminin boyutunun tam olarak kontrol edilememesi ve buna bağlı olarak da yanıltıcı yorumlamalar gibi dezavantajları da beraberinde taşımaktadır.

Etkileşim hacminin boyutunu doğrudan etkilediği için elde edilmek istenen bilgi ve amaca uygun olarak hızlandırma voltajının (birincil elektronları anota doğru hızlandıran elektron kaynağı ile anot arasındaki voltaj farkı) doğru değerde seçilmesi ise bu problemin üstesinden gelmek için başvurulması gereken etkili stratejidir [8]. Analiz sırasında EDS detektörüne gelen x-ışınlarının enerjileri yarı iletken kristal tarafından elektrik sinyallerine dönüştürülür ve bu sinyaller işlemciye aktarılır. İşlemci detektörden gelen x-ışını sinyallerinden gelen gürültüyü azaltma, sinyallerin enerjilerini birbirinden ayırma ve buna bağlı olarak da detektöre neredeyse aynı anda gelen x-ışınlarını birbirinden ayırma işlevlerine sahiptir. İşlemcinin gürültüyü azaltmak için harcadığı süre işlem süresi olarak adlandırılır [12]. Analiz süresi ise, yeni gelen x-ışını sinyallerinin değerlendirilmesi için EDS detektörünün işlemcisi tarafından harcanan süredir [12, 13]. Analiz sırasında seçilen işlem süresi, işlemcinin daha önce toplanmış sinyalleri işlerken yeni gelen sinyalleri değerlendiremediği sürenin yüzdesi olarak ifade edilen ölü zaman ile doğrudan ilişkilidir. İşlem süresiyle doğru orantılı olarak artan ya da azalan ölü zaman EDS programına girilen analiz süresine eklendiğinden analiz sonuçlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Toplam analiz süresinin gereğinden uzun olması malzeme yüzeyinde bozunmalar oluşması, gereğinden kısa olması ise eser elementlerin belirlenememesi gibi olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu durum, analiz sırasında hızlandırma voltajı ideal değerde kullanılsa da hem pik çözünürlüğü hem de nicel değerler üzerinde

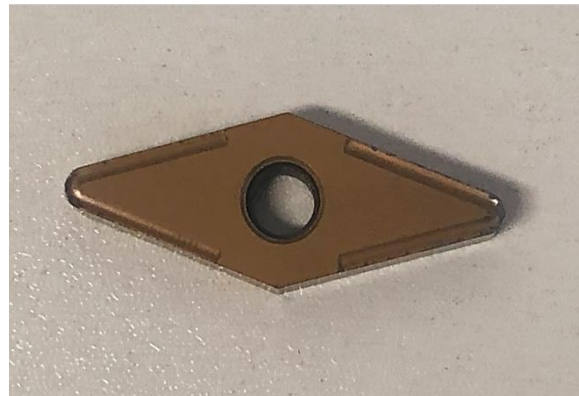
önemli etkileri olan işlem süresi ve EDS programına girilen analiz süresi gibi EDS analiz parametrelerinin de elde edilmek istenen verilere ulaşılmasını sağlayacak uygun değerlerde seçilmesi gerekliliğine işaret etmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmanın amacı, uygun hızlandırma voltaj değerleri ve ideal işlem ve EDS programına girilen analiz süreleri yardımıyla içeriği bilinmeyen ve yüzeyi kaplanmış bir malzemenin yüzeyine doğrudan tahribatsız olarak EDS-SEM analizleri yapılarak hem altlık hem de kaplama malzemelerini belirlemektir. Bu amaç için, analizler sırasında her bir parametre için farklı değerler denenerek altlık malzemesini oluşturan elementler ile kaplamayı oluşturan elementlerin birbirinden ayırt edilmesinin üzerinde durulmuştur. Çalışmada değinilen bir başka konu ise EDS dedektörünün pik çözünürlüğündeki bazı kısıtlamaların WDS pik taraması yöntemiyle giderilerek her iki malzemede de bulunan ve farklı yörüngelerden kaynaklanan x-ışını enerjileri birbirine yakın elementlerin belirlenmesi ya da ayırt edilmesi işlemlerinin doğru bir şekilde gerçekleşmesinin sağlanmasıdır.

II. MATERYAL VE METOD

Çalışma boyunca analizleri gerçekleştirilen ve endüstride kullanılan kesici uca ait fotoğraf Şekil 3'te verilmiştir. Hem kaplama hem de altlık malzemeleri belirlemek üzere altı farklı işlem süresinde (hızlıdan yavaşça doğru 1-6 arasında değer almaktadır) 30 µm açıklık boyutu, 20 kV hızlandırma voltajı, yüksek akım ve 80 sn ölçüm süresi koşullarında kaplama yüzeyine SEM'de (Zeiss SUPRA 50 VP) aynı noktadan EDS (Oxford Instruments, INCA ENERGY) analizleri yapılmıştır. İkinci olarak, 30 µm açıklık boyutu, 20 kV hızlandırma voltajı, 8 mm çalışma mesafesi, yüksek akım ve işlem süresi 5 koşullarında 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn gibi farklı EDS programına girilen analiz sürelerinde numune yüzeyinde aynı nokta seçilerek EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

EDS spektrumunda üst üste gelerek tek bir pik olarak görünen 0.3-0.5 keV enerji seviyesi aralığındaki Ti ve N pikleri ise 120 µm açıklık ve yüksek akım koşulları altında 25 ve 10 kV olmak üzere iki farklı hızlandırma voltajı değerlerinde WDS (Oxford Instruments, INCA WAVE) pik tarama tekniği ile taranmıştır. Son olarak, kaplama yüzeyine 30, 25, 20 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde aynı noktadan EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı hızlandırma voltaj değerlerindeki tüm EDS analizleri sabit 8 mm çalışma mesafesi, yüksek akım, 30 µm açıklık boyutu, 80 sn ölçüm süresi ve işlem süresi 5 değerlerinde yapılmıştır. Tüm analizler üç farklı noktada gerçekleştirilerek elde edilen nicel değerlerin ortalama değerleri kullanılmıştır.



Şekil 3. Çalışma boyunca analizleri gerçekleştirilen ve endüstride kullanılan kesici ucun fotoğrafı.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

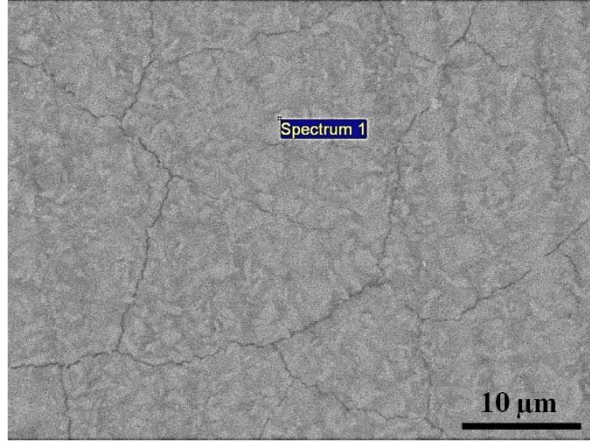
A. İŞLEM SÜRESİNİN ETKİSİ

EDS-SEM analizlerinde doğru nitel ve nicel sonuçlar elde edebilmek için dikkat edilmesi gereken en önemli analiz parametrelerden bir tanesi işlem süresidir. İşlem süresi hızlıdan yavaşa doğru 1'den 6'ya kadar olan değerlerle ifade edilmektedir. İşlem süresi uzadıkça (6'ya yaklaştıkça) gürültü miktarı düşerken, toplam analiz süresi ve ölü zaman artmaktadır [14]. Çalışmanın bu bölümünde EDS analizleri 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 olmak üzere altı farklı işlem süresinde 80 sn ölçüm süresi ve neredeyse tüm elementlerin atom yörüngelerinin iyonlaşma enerjilerinden yüksek enerji seviyesinde birincil elektronlar üretilmesini sağladığı için [15] 20 kV hızlandırma voltajı koşulları altında gerçekleştirilmiştir.

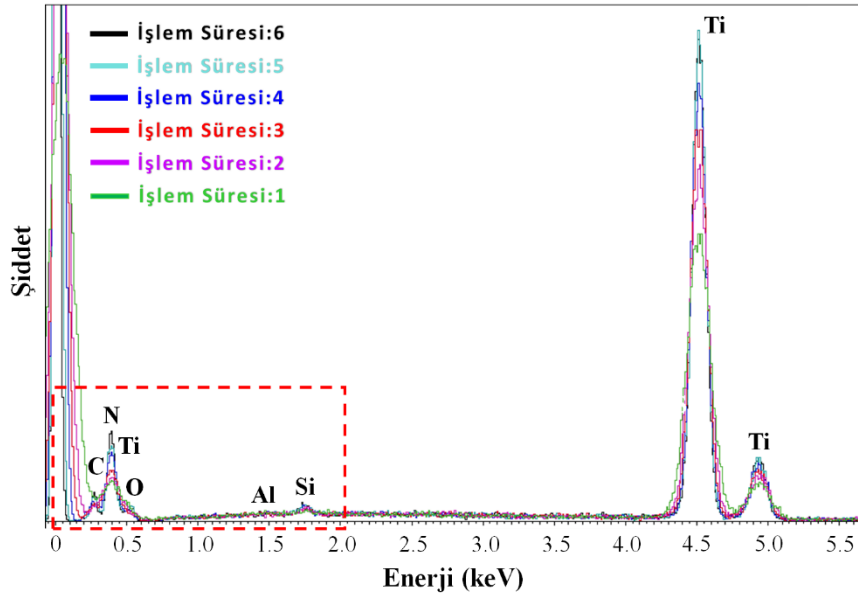
Altı analiz Şekil 4 a'da yer alan BSE görüntüsü üzerinde gösterildiği gibi numune yüzeyinde aynı noktadan alınmıştır. Farklı işlem sürelerinin pik çözünürlüğüne olan etkilerini net bir şekilde gözlemleyebilmek için tüm spektrumlar Şekil 4 b'de gösterildiği üzere karşılaştırmalı spektrumda farklı renklerle temsil edilerek birlikte verilmiştir. Şekil 4 b'de verilmiş olan karşılaştırmalı spektrumda kırmızı dikdörtgen içerisinde belirtilmiş düşük şiddetli piklerdeki değişimi daha detaylı inceleyebilmek için 0-2 keV ve 0-0.7 keV enerji seviyesi aralığındaki karşılaştırmalı spektrumlar ise Şekil 4 c'de yer almaktadır.

İşlem süresi 1'de elde edilen ve yeşil renkle temsil edilen spektrum ve Şekil 4 d'de yer alan miktarsal sonuçlar azot (N), silisyum (Si) ve titanyum (Ti) elementlerinin varlığına işaret etmiştir. Ayrıca, işlem süresi 1'de elde edilen spektrumdaki piklerin tüm spektrumlar arasında en geniş ve en düşük şiddetlere sahip olan pikler olduğu belirlenmiştir. İşlem süresi 2, 3, 4, 5 ve 6'ya yükseltildiğinde sırasıyla mor, kırmızı, koyu mavi, açık mavi ve siyah renklerle temsil edilen spektrumlarda yer alan tüm piklerin hem genişliklerinin daraldığı hem de pik şiddetlerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Bir pikin çözünürlüğü, eV cinsinden pik yüksekliğinin yarı yüksekliğinde ölçülen genişliği olarak tanımlanmaktadır. Pik genişliği daraldıkça enerji seviyesi yakın değerlerde olan başka bir elementin pikinden ayırt edilmesi kolaylaşmaktadır [16]. Bu bilgi doğrultusunda, işlem süresi arttıkça pik çözünürlüklerinin de arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4 b, c). İşlem süresi 1'de nitel (Şekil 4 b) ve nicel (Şekil 4 d) varlıkları belirlenmiş olan N, Si ve Ti elementlerine ek olarak işlem süresi 2'den itibaren karbon (C) ve oksijen (O) elementlerinin miktarsal değerleri belirlenebilmiştir. Bununla birlikte, C ve O elementlerinin pikleri sırasıyla işlem süresi 3 ve 4'den itibaren belirginleşmeye başlamıştır (Şekil 4 c). İşlem süresi 5 ve 6'ya yükseltildiğinde ise daha düşük işlem sürelerinde belirlenmiş elementlere ek olarak alüminyum (Al) elementinin de sonuçlarına ulaşılabilmiştir.

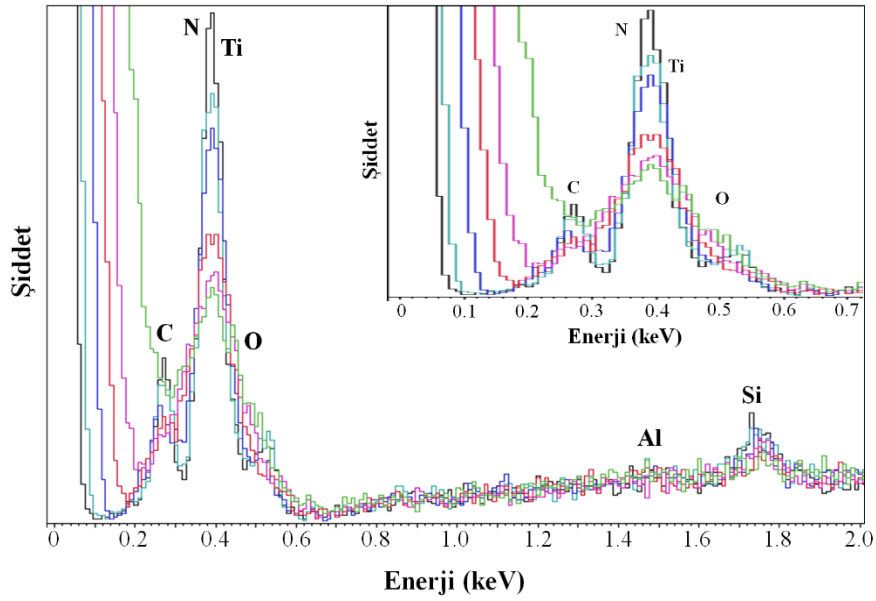
Elde edilen sonuçlar bu çalışmada olduğu gibi pik çözünürlüğü ile birlikte nicel sonuçların da önemli olduğu analiz türlerinde yavaş işlem sürelerinin tercih edilmesi gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte, işlem süresinin artmasına bağlı olarak ölü zamanın de artmasıyla uzayan analiz sürelerinin numune yüzeyinde ve etkileşim hacminde bozulmalara yol açabildiği bilinmektedir. Ayrıca, sistemde şarjlanmaya bağlı olarak görüntü kaymasını önlemek için kayma düzeltmesi programı yoksa uzun analiz sürelerinde görüntüde kaymalar meydana gelerek kimyasal analiz sonuçlarında yanıltıcı bilgilere yol açabilmektedir. 4.509 ve 4.931 keV enerji seviyelerinde bulunan $Ti_{K\alpha}$ ve $Ti_{K\beta}$ pikleri (Şekil 4 b) göz önünde bulundurulduğunda işlem süresi 5 ve 6'da elde edilen piklerin genişliği ve şiddetleri arasında belirgin bir fark olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, her iki işlem süresinde de belirlenen elementlerin miktarsal sonuçlarının hemen hemen aynı olduğu Şekil 4 d'de açık bir şekilde ortaya konmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmada elde edilen EDS spektrumlarında kararlı pikler ve malzemede bulunan elementlerden tam ve güvenli miktarsal sonuçlar elde edebilmek için işlem süresi 5 değerinin ideal olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

| İşlem Süresi | Elementlerin Ağırlıkça Miktarları (%) | | | | | |
|--------------|---------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | Ti | C | N | Si | Al | O |
| 1 | 64.0±1.0 | 0 | 35.8±1.0 | 0.2±0.02 | 0 | 0 |
| 2 | 62.5±1.2 | 7.4±0.4 | 18.8±0.6 | 0.3±0.03 | 0 | 11.0±0.8 |
| 3 | 62.2±0.9 | 7.7±0.6 | 19.8±0.5 | 0.4±0.04 | 0 | 9.9±0.5 |
| 4 | 62.0±1.0 | 7.5±0.3 | 21.1±0.7 | 0.4±0.07 | 0 | 9.0±0.6 |
| 5 | 61.7±0.9 | 7.2±0.7 | 20.9±0.6 | 0.7±0.06 | 0.1±0.01 | 9.4±0.8 |
| 6 | 61.7±0.4 | 7.3±0.5 | 20.9±0.8 | 0.7±0.07 | 0.1±0.02 | 9.3±0.5 |

(d)

Şekil 4. (a) Farklı işlem sürelerinde yapılan EDS analizlerinin elde edildiği bölgeyi gösteren BSE görüntüsü, (b) elde edilen spektrumların birlikte yer aldığı ve farklı renklerle ifade edildiği karşılaştırmalı spektrum, (c) karşılaştırmalı spektrumda 0-2 keV ve 0-7 keV enerji seviyesi aralıklarının büyütüldüğü karşılaştırmalı spektrum ve (d) nicel sonuçlar.

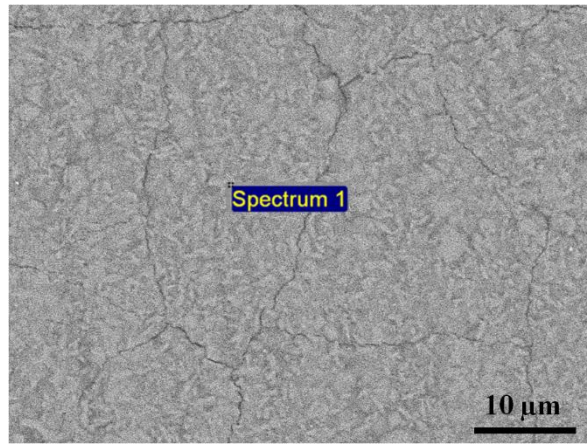
B. EDS PROGRAMINA GİRİLEN ANALİZ SÜRESİNİN ETKİSİ

İçeriği bilinmeyen bir malzemeye EDS ölçümleri gerçekleştirilirken dikkat edilmesi gereken bir diğer parametre EDS programına girilen analiz süresidir. Pratikte tüm malzemeler için geçerli olan bir analiz süresi yoktur. Her malzeme için optimum analiz süresi, analiz sırasında elde edilen x-ışını spektrumunun ve nicel sonuçların kararlı hale geçtiği süre olarak belirlenebilmektedir [11]. Özellikle bu çalışmada altlık olarak kullanılan malzemeden sinyal toplanabilmesine olanak sağlanması için, EDS analizleri sırasında programa girilen analiz süresi, spektrumda karakteristik x-ışınlarının arka plandan ayrılabilmesi ve detektörün analizi yapılan malzemede saptayabildiği minimum konsantrasyonun kontrol edilebilmesi açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. EDS analizinde minimum saptanabilir konsantrasyon (MSK) aşağıda verilmiş olan eşitlik ile ifade edilmektedir [16]:

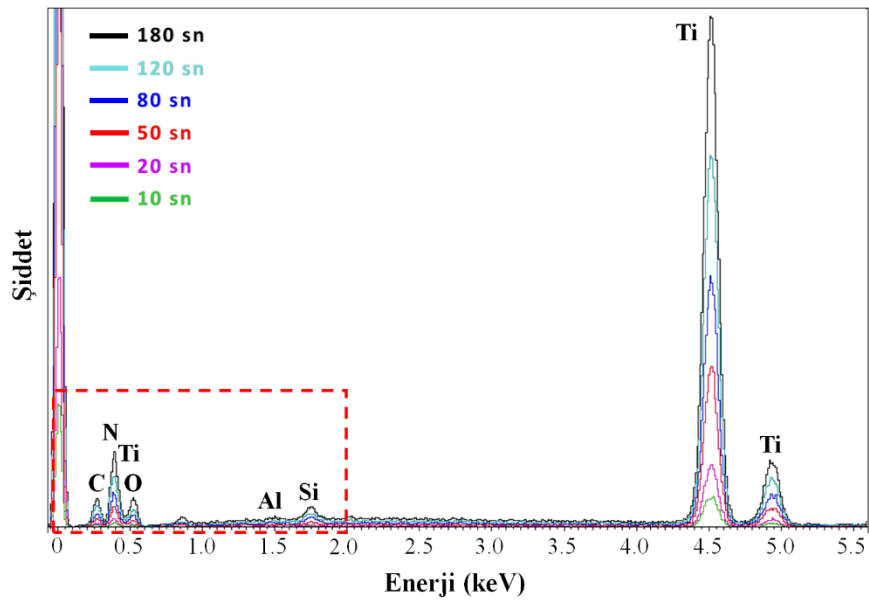
$$MSK = \frac{200 \pm \sqrt{b}}{(p-b)\sqrt{t}} \% \quad (1)$$

Eşitlikte b arka planda saptanan sinyal miktarını, p saf element standardındaki saptanan pik sinyal miktarını ve t analiz süresini temsil etmektedir. Eşitlik 1'e göre minimum MSK elde edebilmek ya da başka bir ifadeyle hassas miktarsal analizler yapabilmek için arka planda saptanan sinyal miktarının düşürülmesi; saf element standardındaki saptanan pik sinyal miktarının ve analiz süresinin artırılması gereklidir. Uygulamada ise bu amaç için yapılması gereken en kolay ve ulaşılabilir prosedür analiz süresinin artırılmasıdır. Bu sayede, EDS ile saptanabilmesi güç olan eser elementlerin, atom numarası düşük elementlerin ya da bu çalışmada olduğu gibi farklı derinliklerde yer alan elementlerin pik/arka plan oranı iyileşerek hem pik çözünürlüğü iyileşmekte hem de miktarsal sonuçların güvenilirliği artmaktadır [16].

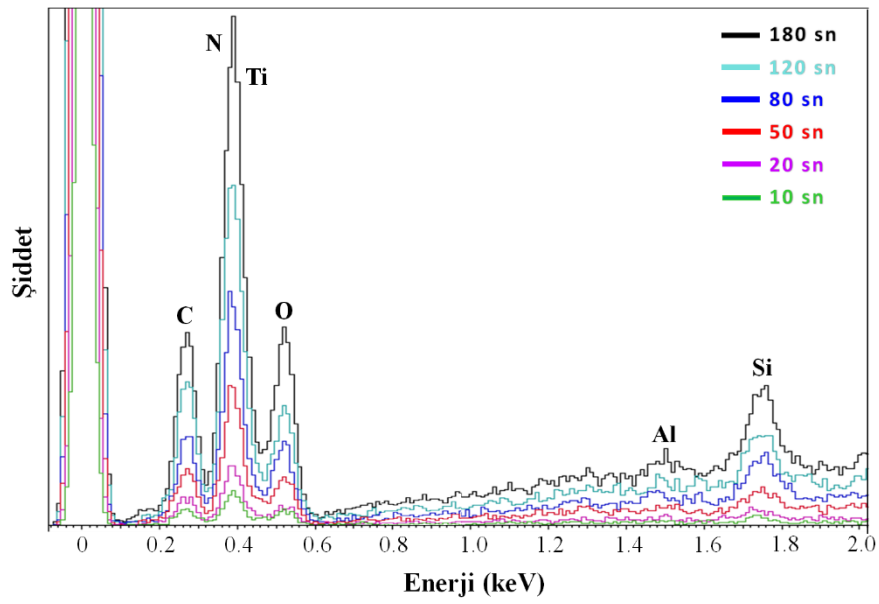
EDS programına girilen analiz süresinin etkilerini araştırmak için kaplama yapılmış numunenin yüzeyine 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn gibi farklı sürelerde gerçekleştirilmiş olan EDS analiz sonuçları, analiz edilen bölgeyi gösteren BSE görüntüsü (a), tüm sürelerde elde edilmiş spektrumları içeren karşılaştırmalı EDS spektrumu (b), karşılaştırmalı spektrumda kırmızı dikdörtgen içerisinde belirtilmiş düşük şiddetli piklerdeki değişimi daha detaylı inceleyebilmek için 0-2 keV enerji seviyesi aralığında alınmış karşılaştırmalı spektrum (c) ve nicel veriler (d) olmak üzere Şekil 5'de gösterilmiştir. Analizler 20 kV hızlandırma voltajı ve daha önce optimum olduğu belirlenen işlem süresi 5 şartları altında gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırmalı spektrumda yeşil renk ile ifade edilen 10 sn'de elde edilmiş analiz sonuçları C, N, O, Si ve Ti elementlerinin varlığına işaret etmiştir. Süre 20, 50, 80, 120 ve 180 sn'lere



(a)



(b)



(c)

| Analiz Süresi (sn) | Elementlerin Ağırlıkça Miktarları (%) | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | Ti | C | N | Si | Al | O |
| 10 | 59.5±0.9 | 7.6±0.7 | 19.2±0.8 | 0.2±0.02 | 0 | 13.5±1.0 |
| 20 | 60.7±1.0 | 7.3±0.5 | 19.7±0.6 | 0.4±0.03 | 0 | 11.9±0.9 |
| 50 | 62.0±0.7 | 6.9±0.3 | 20.4±0.5 | 0.6±0.04 | 0.1±0.02 | 10.0±0.8 |
| 80 | 61.7±0.9 | 7.2±0.7 | 20.9±0.6 | 0.7±0.06 | 0.1±0.01 | 9.4±0.8 |
| 120 | 61.5 ±1.1 | 7.5±0.7 | 20.7±0.8 | 0.7±0.06 | 0.2±0.01 | 9.4±0.6 |
| 180 | 58.8±0.6 | 7.5±0.8 | 20.5±0.6 | 0.6±0.1 | 0.2±0.02 | 12.4±0.4 |

(d)

Şekil 5. (a) Farklı EDS programına girilen analiz sürelerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinin elde edildiği bölgeyi gösteren BSE görüntüsü, **(b)** elde edilen spektrumların birlikte yer aldığı ve farklı renklerle ifade edildiği karşılaştırmalı spektrum, **(c)** karşılaştırmalı spektrumda 0-2 keV enerji seviyesi aralığının büyütüldüğü karşılaştırmalı spektrum ve **(d)** nicel sonuçlar.

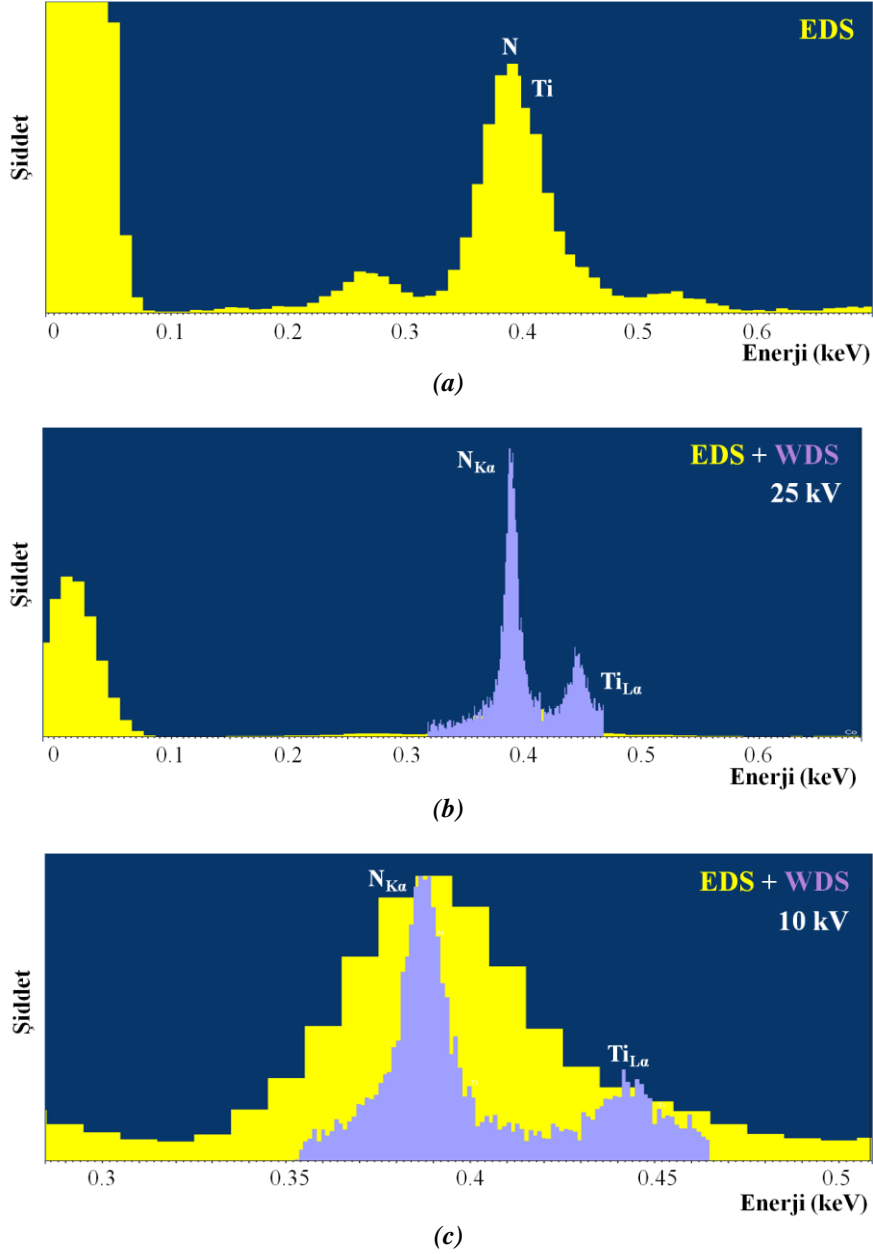
çıkarıldığında ise sırasıyla mor, kırmızı, koyu mavi, açık mavi ve siyah renklerle gösterilen spektrumlardaki tüm elementlerin pik şiddetlerinin yükseldiği görülmüştür. Bu, detektör tarafından değerlendirilen sinyal miktarının analiz süresinin uzamasıyla arttığına işaret etmiştir. Bununla birlikte, Si elementinin miktarı analiz süresi 10 sn'den 80 sn'ye kadar yükselme eğilimi gösterip bu süreden 180 sn'ye kadar olan sürelerde ise önemli bir değişiklik sergilememiştir (Şekil 5 d). 10 ve 20 sn analiz sürelerinde Al elementine ait bir veri elde edilemezken analiz süresi 50 ve 80 sn'lere yükseldiğinde spektrumda düşük şiddetli de olsa Al pikinin elde edilebildiği ve ayrıca miktarsal sonuçlarının da alınabildiği görülmüştür.

10 ve 20 sn sürelerde gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiş sonuçlar x-ışını spektrumunda karakteristik x-ışını piklerinin arka plandan kolayca ayrılabilmesi için EDS programına girilen analiz süresinin çok kısa olmaması gerektiğini göstermiştir. Çalışmanın bu aşamasında ideal EDS programına girilen analiz süresi belirlenirken miktarları az olan ve süredeki değişimden en üst seviyede etkilenen elementler olan Si ve Al elementlerinin pik ve miktarsal sonuçları göz önünde bulundurulmuştur. Si ve Al elementlerinin nitel ve nicel değerleri 80 sn analiz süresinde kararlı hale gelmişlerdir. Ti, C, N ve O elementlerinin de miktarsal değerleri 80 sn ölçüm süresinde kararlı hale gelip bu değerden sonra önemli bir değişiklik sergilememişlerdir. Bunlara ek olarak, ölçüm süresi 120 ve 180 sn'ye çıkarıldığında farklı bir elementin varlığı ortaya çıkmamıştır. Bu bilgiler doğrultusunda, bir yanda gereğinden kısa ya da uzun ölçüm sürelerinin dezavantajlarından kaçınmak [11,17,18] diğer yanda yüzeyi kaplanmış altlık malzemeden doğru nitel ve nicel EDS analiz sonuçları elde edebilmek için 80 sn EDS programına girilen analiz süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir.

C. EDS ANALİZLERİNDE KARŞILAŞILAN PİK ÇAKIŞMALARI PROBLEMİNİN WDS TEKNİĞİYLE ÇÖZÜLMESİ

Kaplama yüzeyinden elde edilmiş EDS spektrumlarında (Şekil 4 b, c ve Şekil 5 b, c) 0.3 ile 0.5 keV enerji seviyeleri arasında $N_{K\alpha}$ (0.392 keV) ve $Ti_{L\alpha}$ (0.452 keV) piklerinin tek bir pik gibi gözüktüğü belirlenmiştir (Şekil 6 a). EDS spektrumlarında 4.509 ve 4.931 keV enerji seviyelerindeki K_{α} ve K_{β} piklerinin varlığı Ti elementinin numunede bulunduğundan emin olunmasını sağlasa da çakışan pikte N elementine ait bir pikin varlığıyla ilgili kesin bir yargıya varılamamıştır. Bu nedenden dolayı muhtemel çakışmanın olduğu pik 2-20 eV gibi yüksek pik çözünürlüğüne sahip WDS tekniği ile taranarak N elementinin varlığı araştırılmıştır [19]. Şekil 6 b'de gösterilmekte olan EDS+WDS spektrumunda taranan EDS piki sarı, WDS pikleri ise mor renk ile ifade edilmiştir. WDS analizi, EDS spektrumunda tek gözükten pikin aslında $Ti_{L\alpha}$ pikine ek olarak $N_{K\alpha}$ pikini de içerdiğini göstermiştir. Genellikle WDS analizleri için yüksek enerji gerektiğinden dolayı Şekil 6 b'de yer alan EDS+WDS spektrumu 120 μ m açıklık boyutu ve 25 kV hızlandırma voltajı koşulları altında elde edilmiştir. Bununla birlikte, daha

yüzeysel hassas bir WDS analizi gerçekleştirilerek N elementinin kaplamada bulunup bulunmadığı hakkında fikir sahibi olabilmek için 10 kV hızlandırma voltaj değerinde elde edilmiş EDS+WDS spektrumunda da (Şekil 6 c) hem Ti hem de N piklerinin birbirinden ayrılabilirdiği gözlemlenmiştir. Elde edilen WDS piklerinin çözünürlüğü 25 kV'da elde edilenlere oranla daha düşük olsa da N elementinin kaplama malzemesinde bulunduğuyla ilgili güçlü bir kanıt sağlamıştır.



Şekil 6. (a) N elementinin 0.392 keV enerji seviyesindeki K_{α} piki ile Ti elementinin 0.452 keV enerji seviyesindeki L_{α} pikinin üst üste gelerek çakıştığı EDS spektrumu ve çakışan piklerin (b) 25 kV ile (c) 10 kV hızlandırma voltajlarında pik tarama tekniğiyle birbirinden ayrıldığı EDS+WDS spektrumları.

D. HIZLANDIRMA VOLTAJININ ETKİSİ

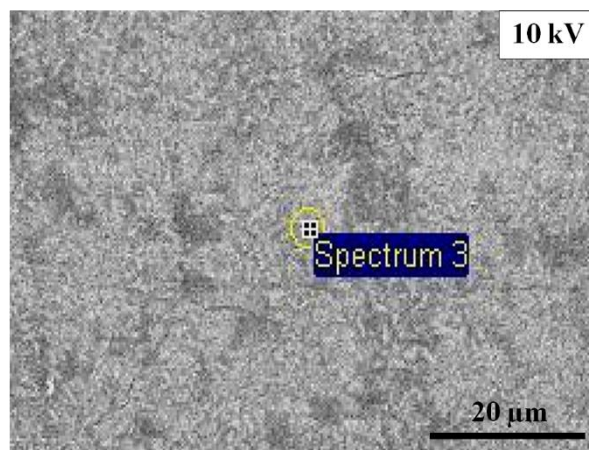
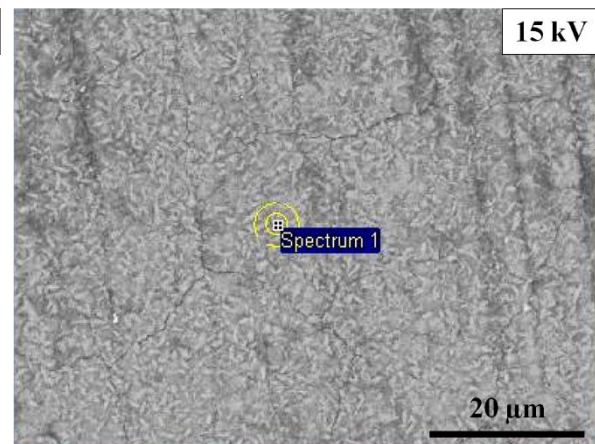
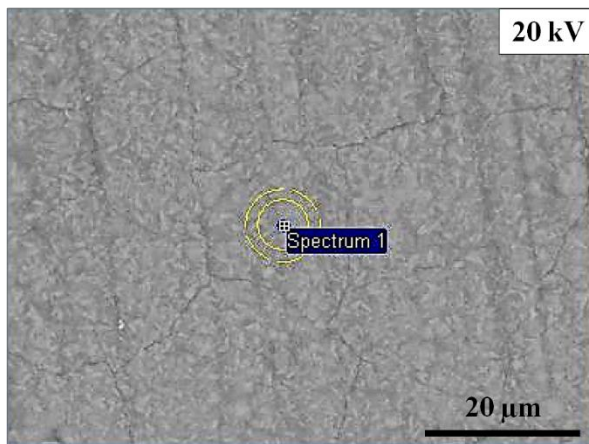
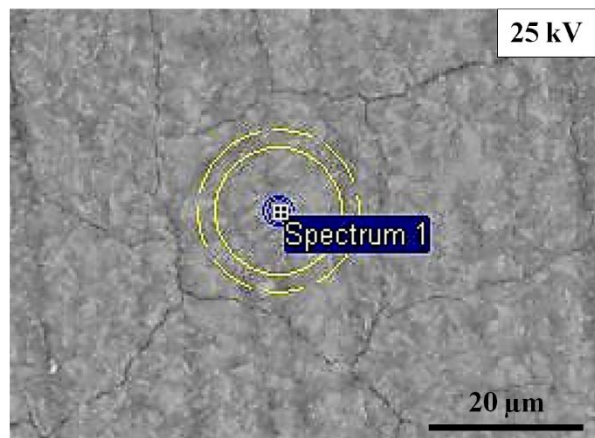
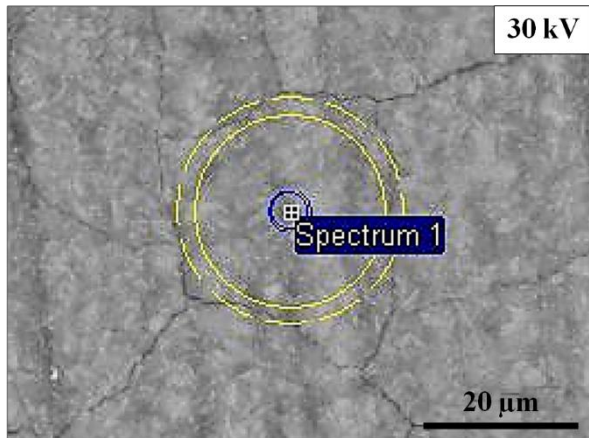
Bu çalışmada kaplama ve altlığın hangi malzemeler olduğunu belirleyebilmek için başvurulacak en önemli mikroskop parametrelerinden bir tanesi etkileşim hacmini (Şekil 2) kontrol edebilen hızlandırma voltajıdır. Bu amaç için, kaplama yüzeyine 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm voltaj değerlerinde yapılan analizler ideal olarak belirlenmiş işlem süresi 5 ve 80 sn EDS programına girilen analiz süresinde geri yansıyan elektron görüntülerinde

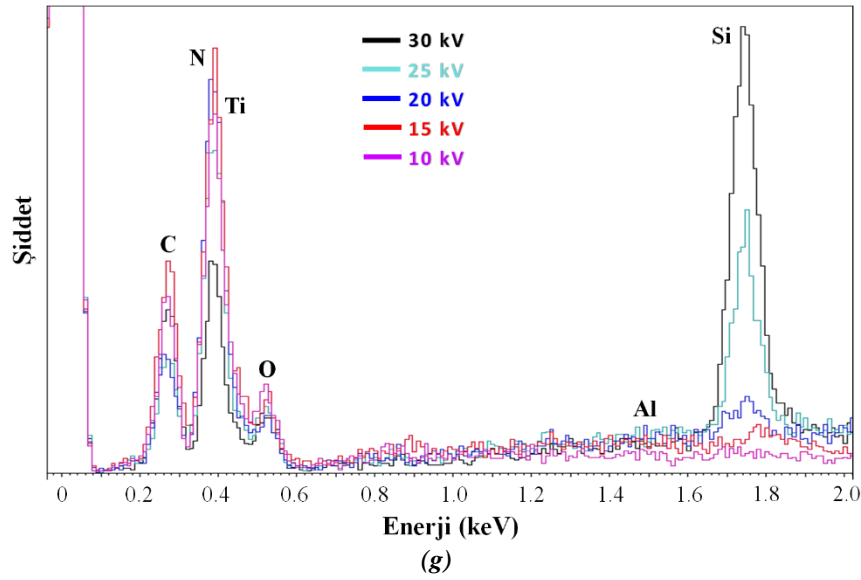
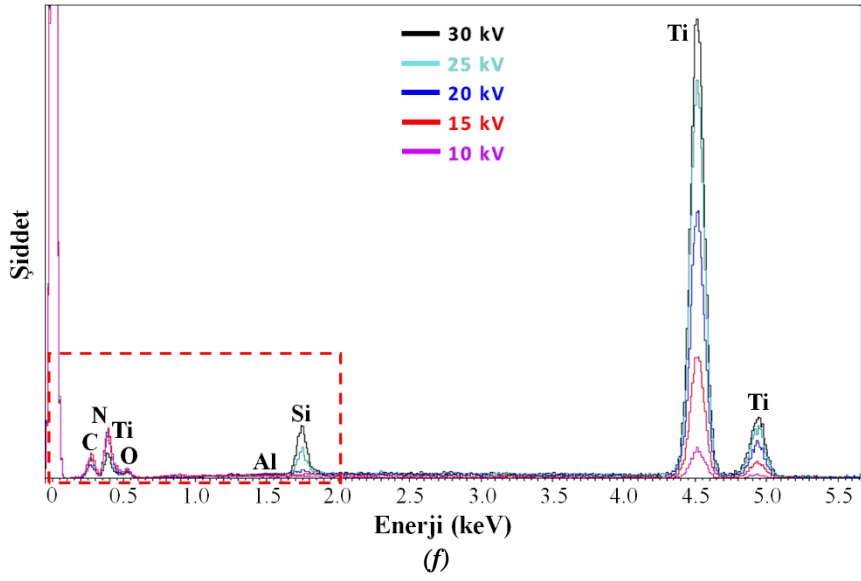
belirtilmiş olan aynı noktadan alınmıştır (Şekil 7 a-e). Farklı hızlandırma voltaj değerlerinde elde edilmiş olan EDS spektrumları farklı renklerle temsil edilerek karşılaştırmalı spektrumda birlikte verilmiştir (Şekil 7 f). Ti elementinin K_{α} ve K_{β} pik şiddetleri farklı voltaj değerlerinin pik çözünürlüğü üzerindeki etkilerini açık bir şekilde gösterdiğinden spektrumun sadece 0-2 keV enerji seviyeleri arasındaki bölgesi büyütülerek Şekil 7 g’de verilmiştir.

Karşılaştırmalı spektrumda siyah renkle temsil edilen 30 kV’ya ait spektrum (Şekil 7 f) ve miktarsal sonuçlar (Şekil 7 h) göz önünde bulundurulduğunda Ti, C, N, O, Si, Al elementlerinin varlığı numuneden elde edilebilecek maksimum sayıdaki elementten x-ışınları sinyali toplanabildiğini göstermiştir. Hızlandırma voltajı 25 kV’ya düşürüldüğünde açık mavi renk ile ifade edilen Si elementinin pik şiddetinin (Şekil 7 g) ve miktarsal sonucunun (Şekil 7 h) 30 kV’da elde edilen değerlerin neredeyse yarısı kadar olduğu görülmüştür. Voltaj değeri 30 kV’dan 25 kV’ya düşürüldüğünde Al elementinin pik şiddetindeki değişim net bir şekilde görülmesi de miktarsal değerinde az miktarda bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. 25 kV değerindeki O ve N elementlerinin pik şiddetleri ve miktarsal sonuçlarının ise 30 kV hızlandırma voltajındaki değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir.

Hızlandırma voltajındaki değişimin kaplama yüzeyine yapılan EDS analizlerinin nitel ve nicel sonuçlarında değişime yol açmasındaki temel neden Şekil 2’de detaylı olarak ifade edilmiş olan etkileşim hacmidir. Hızlandırma voltajı arttıkça birincil elektron demetinin enerjisi de doğru orantılı olarak artar ve bunun sonucunda numuneye olan girişi de artarak etkileşim hacminin büyümesine yol açar [8, 20, 21]. Yüksek hızlandırma voltajı analizlere her ne kadar fazla miktarda sinyal ve düşük gürültü sağlasa da etkileşim hacminin büyümesinden kaynaklı olarak hacimsel (spatial) çözünürlüğünün düşmesi gibi bazı dezavantajları da yanında taşımaktadır [22]. Numunenin hem derin hem de yüzeye yakın bölgelerinde oluşan sinyaller EDS detektörü tarafından birlikte değerlendirildiğinden yapılan analiz yüzey hassas bir inceleme olarak değerlendirilememektedir. Sadece kaplama yüzeyinden doğru bir kimyasal analiz sonucu elde edebilmek için hızlandırma voltajının kontrollü bir şekilde belirlenmesi gereklidir. 30 kV’da elde edilen çok sayıda elementin varlığı, yüksek enerjili birincil elektronlarla numune atomlarının etkileşiminin hem kaplamayı hem de ana malzemeyi kapsayan bir derinlikte oluştuğunu ve bunun sonucunda x-ışını sinyallerinin her iki malzemedeki de gelerek detektör tarafından değerlendirildiğini göstermiştir. Şekil 8’de farklı voltaj değerlerinde elde edilen verilere dayanarak kaplanmış malzemenin kesitinde etkileşim hacminin oluştuğu derinlik hakkında fikir veren şematik çizim yer almaktadır. Gri bölge ana malzemeyi, sarı bölge kaplamayı temsil ederken farklı hızlandırma voltaj değerlerini ifade eden etkileşim hacimleri mavinin farklı tonları ile gösterilmiştir.

Hızlandırma voltajının 25 kV’ya düşürülmesiyle Ti elementinin K_{α} ve K_{β} pik şiddetleri düşerken (Şekil 7 f); ağırlıkça % miktarında da hafif bir yükselme gerçekleşmiştir. 25 kV’da elde edilen sonuçlar az da olsa altlık malzeme ve kaplamayı oluşturan elementlerle ilgili fikir sahibi olunmasını sağlamıştır. 30 kV’da belirlenen elementlerin nitel ve nicel olarak bazılarının azalması bazılarının ise artarak 25 kV’da da varlıklarını devam ettirmesi etkileşim hacminin Şekil 8’de gösterildiği gibi 25 kV’da hala hem kaplamayı hem de ana malzemeyi kapsayacak şekilde oluşsa da küçülerek yüzeye yaklaştığını göstermiştir. Şekil 7 a-e aralığında yer alan her bir görüntü üzerinde analizi yapılan noktanın etrafındaki daireler 3 boyutlu etkileşim hacminin numune yüzeyinde kapladığı alanı gösteren 2 boyutlu etkileşim alanı olarak ifade edilebilmekte ve bazı EDS programları tarafından analiz sırasında otomatik olarak elde edilebilmektedir. Kullanıcıya sinyallerin aslında sadece numune yüzeyinde seçmiş olduğu noktadan değil de belirli bir alandan geldiğini gösteren etkileşim alanının hızlandırma voltajı 30 kV’dan (Şekil 7 a) 25 kV’ya (Şekil 7 b) düştüğünde küçülmesi etkileşim hacminin de küçüldüğünün bir kanıtıdır. Genel olarak etkileşim hacmi yüzeye yaklaştıkça altlık malzemedeki gelen x-ışını sinyalleri azalırken dedektöre ulaşan toplam x-ışını sinyallerinde kaplamadan gelen sinyallerin konsantrasyonunun artması beklenir. Bu bilgiler doğrultusunda, Si ve Al elementlerinin ana malzemede Ti elementinin ise kaplamada bulunduğu varsayılabilir.

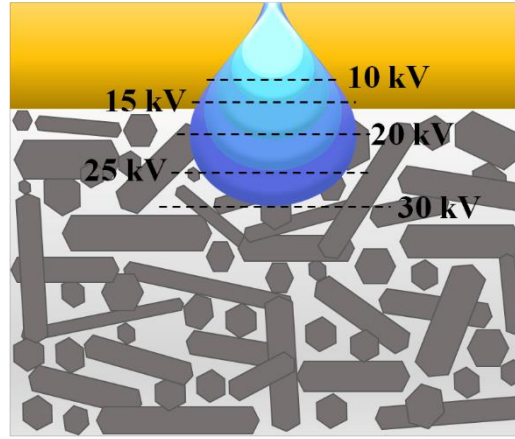




| Hızlandırma Voltajı (kV) | Elementlerin Ağırlıkça Miktarları (%) | | | | | |
|--------------------------|---------------------------------------|---------|----------|---------|----------|----------|
| | Ti | C | N | Si | Al | O |
| 30 | 60.7±0.8 | 7.5±0.5 | 18.4±0.5 | 3.9±0.2 | 0.5±0.1 | 9.0±0.3 |
| 25 | 61.0±0.6 | 7.3±0.3 | 20.0±0.6 | 2.0±0.3 | 0.4±0.2 | 9.3±0.6 |
| 20 | 61.7±0.9 | 7.2±0.7 | 20.9±0.3 | 0.7±0.2 | 0.1±0.03 | 9.4±0.9 |
| 15 | 61.9±1.0 | 7.6±0.4 | 21.0±0.1 | 0 | 0 | 9.5±0.5 |
| 10 | 62.0±0.5 | 7.3±0.6 | 20.7±0.7 | 0 | 0 | 10.0±0.4 |

(h)

Şekil 7. (a) 30, (b) 25, (c) 20, (d) 15 ve (e) 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde alınmış ve etkileşim alanlarını gösteren BSE görüntüleri ile bu voltaj değerlerinde aynı noktadan elde edilmiş (f) karşılaştırmalı spektrum, (g) karşılaştırmalı spektrumunda 0-2 keV enerji seviyesi aralığının büyütüldüğü karşılaştırmalı spektrum ve (h) nicel sonuçlar.



Şekil 8. İşlem süresi 5 ve analiz süresi 80 sn koşulları altında 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde kaplanmış malzemenin kesitinde etkileşim hacminin oluştuğu derinliği gösteren şematik çizim (Çizim ölçekli değildir).

Hızlandırma voltaj değerinin 20 kV'ya düşmesiyle Si ve Al elementlerinin miktarsal değerlerinin (Şekil 7 h) düşmeye devam ettiği belirlenmiştir. Voltaj değeri 15 kV'ya düşürüldüğünde ise hem Si hem de Al elementlerinden nitel ve nicel olarak herhangi bir sonuç alınamamıştır (Şekil 7 g, h). Bu sonuçlar Si ve Al elementlerinin ana malzemede bulunduğu varsayımının doğru olduğunu ve 20 kV'da etkileşim hacminin Şekil 8'de gösterildiği gibi her iki malzemeyi kapsasa da sadece küçük bir alanının ana malzemeye uzandığını göstermiştir. 15 kV'da Si ve Al elementlerinin görülmemesi etkileşim alanındaki küçülmenin de ifade ettiği üzere etkileşim hacminin sadece kaplama bölgesinde oluştuğuna işaret etmiştir (Şekil 8). Diğer taraftan, voltaj 15 kV'ya düşürüldüğünde O ve N elementlerinin pik şiddetlerinde ve miktarsal sonuçlarında artış gözlemlenmiştir. Genel olarak, hızlandırma voltajı düştükçe Ti elementinin K_{α} ve K_{β} pik şiddetleri azalırken miktarsal sonucundaki artış K yörüngesindeki elektronların yüksek iyonlaşma enerjisine sahip olmasından kaynaklı olarak iyonlaşmaları için yüksek enerjili birincil elektronlara ihtiyaç duymalarının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Hızlandırma voltaj değeri düştükçe birincil elektronlarında enerjisi azaldığından dolayı K yörüngesinden üretilen x-ışını miktarı da düşmüştür. Düşen voltaj değeriyle enerjileri azalan birincil elektronlar kullanılmış olsa da L yörüngesinde üretilen x-ışını sinyallerinin miktarları çok fazla değişmeyerek K yörüngesinde üretilen sinyallere göre daha baskın olmuştur [23].

Hızlandırma voltajı 10 kV'ya düşürüldüğünde ise 15 kV'da olduğu gibi Si ve Al elementlerinden veri toplanamamıştır. Bununla birlikte, O elementinin hem pik şiddetinde hem de miktarsal sonucunda yükselme devam etmiştir. Hızlandırma voltaj değeri düştükçe Şekil 8'de gösterildiği gibi etkileşim hacminin küçülerek iyice yüzeye yaklaşması ile daha yüzey hassas analiz yapılabilmesi sonucunda O elementinin pik şiddetinin ve nicel değerlerinin artması kaplama yüzeyinin zamanla oksitlendiğini ortaya koymuştur. Voltaj 30 kV'dan 20 kV'ya düştükçe C elementinin K_{α} pik şiddeti Ti elementinin K_{α} pikinde olduğu gibi düşme eğilimi sergilemiştir. Bu durum birincil elektronların enerjilerinin düşmesiyle K yörüngesinden x-ışını sinyallerinin üretilmesinin zorlaşmasının bir sonucu olarak gelişmiştir ve C elementinin kaplamada bulunduğunu göstermiştir. Voltaj 15 kV'dan 10 kV'ya düşürüldüğünde N elementinin hem pik şiddeti hem de miktarsal sonuçlarında belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Diğer yandan, etkileşim hacminin sadece kaplamada oluştuğu görülen 10 kV değerinde yapılan WDS analizinde (Şekil 6 c) N elementinin K_{α} pikinin net bir şekilde belirlenen varlığı kaplamada N elementinin bulunduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, N elementi sadece kaplamada bulunsaydı hızlandırma voltajı 30 kV'dan 20 kV'ya düşürüldüğünde K_{α} pik şiddetinin Ti ve C elementlerinin K_{α} pik şiddetlerinde olduğu gibi benzer bir azalma sergilemesi beklenirdi. Ancak $N_{K_{\alpha}}$ pik şiddeti ve aynı zamanda miktarsal değeri hızlandırma voltajı 30 kV'dan 20 kV'ya düştüğünde artmıştır. Bu noktadan sonra voltaj 10 kV'ya düşürüldüğünde hem pik hem de miktarsal değerleri neredeyse birbirinin aynı olmuştur. 25 kV'da yapılan WDS analizinde de (Şekil 6 b) N elementinin pik şiddetinin belirgin bir biçimde yüksek çıkması altlık malzemede de bulunduğuna işaret etmiştir.

Şu ana kadar farklı hızlandırma voltaj değerlerinin EDS analizlerine olan etkileri EDS programına girilen analiz süresi olarak sabit 80 sn'de incelenmiştir. Bununla birlikte, analiz süresinin hem nitel hem de nicel sonuçlar üzerinde önemli etkileri olduğu göz önünde bulundurularak (Şekil 5), 30, 25, 20, 15 ve 10 kV olmak üzere her bir hızlandırma voltaj değerinde ana malzemede olduğu belirlenen Si elementinin varlığının tayin edilebildiği EDS programına girilen süre belirlenerek etkileşim hacmine olan etkileri araştırılmıştır. Tablo 1'de belirlenen süreler yer almaktadır. 30, 25 ve 20 kV'da ilk 10 sn içerisinde Si elementinden hem pik hem de nicel olarak veri elde edilebilmiş olması bu üç voltaj değerinde etkileşim hacminin kısa sürelerde bile hem kaplama hem de ana malzemeyi kapsadığını göstermiştir. Şekil 7 h ve Şekil 8, 15 kV voltaj değeri ve 80 sn analiz süresinde Si elementinden sinyal toplanmadığını ve etkileşim hacminin sadece kaplamada oluştuğunu göstermiş olsa da programa girilen analiz süresi 140 sn'ye uzatıldığında Si elementinden sinyal toplanabildiği belirlenmiştir. Bu durum, programa girilen analiz süresinin uzatılmasıyla etkileşim hacminin derinliğinin de artarak altlık malzemeye uzandığına işaret etmiştir. 10 kV hızlandırma voltaj değerinde ise analiz süresi 300 sn'ye kadar uzatılsa da Si elementinde pik ve miktar olarak veri elde edilememiş olması bu voltaj değerinde etkileşim hacminin uzun sürelerde bile sadece kaplamayı kapsayacak şekilde oluştuğunu ve sinyallerin sadece kaplamadan geldiğini göstermiştir. Eser elementlerin saptanmasında önem taşıyan uzun analiz sürelerinde bile 10 kV'da elde edilen spektrumda başka elementlerin varlığının gözükmemesi analiz sonuçlarının güvenilirliğini artırmıştır. Tüm bunlara ek olarak, 10 kV'da yapılan EDS nicel analiz sonuçlarından yüzey oksidasyonu sonucu sinyalleri toplandığı belirlenen O elementi çıkarıldığında Ti, C ve N elementlerinin atomik olarak % değerlerinin yaklaşık olarak 33.23, 33.45 ve 33.32 % olduğu belirlenmiştir. Bu da kaplama ve altlık malzemelerin belirlenerek birbirinden ayrılabilmesi için destekleyici bir veri oluşturmuştur.

Tablo 1. Si elementinden 30, 25, 20, 15 ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde sinyal elde edilebilen EDS programına girilen analiz süreleri.

| | Hızlandırma Voltajı (kV) | | | | |
|---|-----------------------------|--------|--------|----------|----|
| | 30 | 25 | 20 | 15 | 10 |
| Si elementinden sinyal elde edilebilen EDS programına girilen analiz süresi | <10 sn | <10 sn | <10 sn | ~ 140 sn | - |

EDS analizlerinde varlıkları belirlenen elementlerin uygulanan farklı parametrelerde artan ya da azalan davranışları ve WDS pik tarama metodu ile elde edilen sonuçlar kaplamanın titanyum karbonitrür (TiCN); altlık malzemenin ise SiAlON olduğunu göstermiştir. SiAlON kesici takımları, üstün özelliklerinden dolayı savunma ve havacılık endüstrilerinde oldukça önemli bir yere sahip olan nikel süper alaşımlarının [6] işlenmesinde oldukça tercih edilen malzemelerdir. Yüksek sertlik ve mükemmel aşınma özelliklerine sahip olan geçiş metal nitür ve karbürlerin özelliklerinin kombinasyonuna sahip olan titanyum karbonitrür (TiCN) ise kaplandığı seramik kesici takımlara üstün aşınma direnci sağlayarak yüksek hız performanslarını artırmaktadırlar [7]. SiAlON kesici takımları TiCN ile kaplandığında servis ömürleri uzamakta ve bu sayede de kullanım alanları artmaktadır [3].

IV. SONUÇ

Bu çalışmada yüzeyi farklı bir malzemeyle kaplanmış bir numunenin kaplama yüzeyine herhangi bir numune hazırlama işlemi uygulamadan işlem ve EDS programına girilen analiz süreleri ile hızlandırma voltajı gibi EDS ve mikroskop parametrelerinin yardımıyla tahribatsız olarak EDS-SEM kimyasal analizleri yapılarak hem kaplama hem de altlık malzeme belirlenmiştir. Doğru nitel ve nicel sonuçlar elde edebilmek için hızlıdan yavaşına doğru 1'den 6'ya doğru sıralanan işlem süreleri arasında işlem süresi 5'in en uygun değer olduğu görülmüştür. 10, 20, 50, 80, 120 ve 180 sn sürelerde gerçekleştirilen EDS analizleri ise en yüksek pik çözünürlüğü ve güvenilir nicel değerler kombinasyonunun 80 sn'de elde edildiğini göstermiştir. İşlem süresi 5 ve EDS programına girilen analiz süresi 80 sn koşullarında 30,

25, 20, 15, ve 10 kV hızlandırma voltaj değerlerinde yapılan EDS analizleri, x-ışını sinyallerinin 30-15 kV değerleri arasında kaplama ve ana malzemeden; 15 kV ve daha düşük voltaj değerlerinde ise sadece kaplamadan geldiğini göstermiştir. Bununla birlikte, 15 kV'da gerçekleştirilen EDS programına girilen analiz süresi 140 sn'ye uzatıldığında etkileşim hacminin ana malzemeye de uzanarak belirli oranlarda her iki malzemeden de sinyal toplanabilmesini sağladığı belirlenmiştir. 10 kV'da ise analiz süresi ne kadar uzatılsa da etkileşim hacminin sadece kaplamayı kapsayan bir derinlikte olduğu görülmüştür. WDS-SEM tekniğinin yüksek pik çözünürlüğüne sahip olmasından dolayı EDS spektrumlarında karşılaşılan piklerin çakışması problemi WDS pik tarama yöntemiyle çözülmüş ve pikler ayırt edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda altlık malzemenin SiAlON, kaplamanın ise TiCN olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR: Yazarlar etkileşim hacminin çiziminde yardımcı olan Evrim Er Alım'a teşekkür etmektedirler.

V. KAYNAKLAR

- [1] E. Uhlmann, J.A. Oyanedel Fuentes, M. Keunecke, "Machining of high performance workpiece materials with CBN coated cutting tools," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1451-1454, 2009.
- [2] C. Faure, W. Hanni, C.J. Schmutz, M. Gervanoni, "Diamond-coated tools," *Diamond and Related Materials*, vol. 8, no. 2-5, pp. 830-833, 1999.
- [3] J. Liu, C. Ma, G. Tu, Y. Long, "Cutting performance and wear mechanism of Sialon ceramic cutting inserts with TiCN coating," *Surface & Coatings Technology*, vol. 307, pp. 146-150, 2016.
- [4] D. Neves, A. E. Diniz, M.S.F. Lima, "Microstructural analyses and wear behavior of the cemented carbide tools after laser surface treatment and PVD coating," *Applied Surface Science*, vol. 282, pp. 680-688, 2013.
- [5] C. Xue, W. Chen, "Adhering layer formation and its effect on the wear of coated carbide tools during turning of a nickel-based alloy," *Wear*, vol. 270, no. 11-12, pp. 895-902, 2011.
- [6] L. Li, N. He, M. Wang, Z. G. Wang, "High speed cutting of Inconel 718 with coated carbide and ceramic inserts," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 129, pp. 127-130, 2002.
- [7] Y. Yang, W. Yan, D. Zhang, G. Song, Y. Zheng, "Insitu-fabrication of TiCN Ceramic Coating on Titanium Alloy by Laser Cladding Technology," *Key Engineering Materials*, vol. 434-435, pp. 485-488, 2010.
- [8] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, "Electron beam-specimen interactions: interaction volume, Backscattered electrons, Secondary electrons, X-rays, Energy dispersive x-ray spectrometry: Physical principles and user-selected parameters," in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 4th ed., NY, USA: Springer, 2018, pp. 1-64, 210-234.
- [9] B. G. Mendis, "The Monte Carlo Method," in *Electron Beam-Specimen Interactions and Simulation Methods in Microscopy*, 1st ed., WS, UK: John Wiley & Sons Ltd., 2018, pp. 11-50.
- [10] M. Suzuki, T. Kameda, A. Doi, S. Borisov, S. Babin, "Modeling of electron-specimen interaction in scanning electron microscope for e-beam metrology and inspection: challenges and perspectives," in *Proc. SPIE 10585, Metrology, Inspection, and Process Control Microlithography XXXII*, California, USA, 2018, doi: 10.1117/12.2301383.



- [11] Y. Liao, "Comparison between EDS and WDS," in *Practical Electron Microscopy And Database*, 2nd. ed., GlobalSino, 2007. [Online]. Available: <https://www.globalsino.com/EM/>.
- [12] Myscope Microscopy Training. (2021, May 5). *X-ray detection by EDS* [Online]. Available: <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/xraydetection/>
- [13] Myscope Microscopy Training. (2021, May 5). *EDS spectral resolution* [Online]. Available: https://myscope.training/#/EDSlevel_1_6
- [14] Oxford Instruments. (2021, May 8). *Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) Operating Manual* [Online]. Available: https://research.engineering.ucdavis.edu/cnm2/wp-content/uploads/sites/11/2017/04/EDXS-SOP_033017.pdf
- [15] P. F. Lang, B. C. Smith, "Ionization energies of atoms and atomic ions," *Journal of Chemical Education*, vol. 80, pp. 938-946, 2003.
- [16] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, "Chemical analysis in electron microscope," in *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd ed., London and New York, UK and USA: Taylor & Francis, 2001, pp. 169-213.
- [17] D. E. Newbury, "Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive x-ray microanalysis," *Scanning*, vol. 31, pp. 1–11, 2009.
- [18] R. Falcone, G. Sommariva, M. Verita, "WDXRF, EPMA and SEM/EDX quantitative chemical analysis of small glass samples," *Microchimica Acta*, vol. 155, pp. 137-140, 2006.
- [19] Oxford Instruments Nano Analysis, "An introduction to energy-dispersive and wavelength-dispersive x-ray microanalysis," *Microscopy and Analysis*, vol. 20, no. 4, pp. 5-8, 2006.
- [20] J. E. Mueller, J. W. Gillespie Jr., S. G. Advani, "Effects of interaction volume on X-ray line-scans across an ultrasonically consolidated aluminum/copper interface," *The Journal of Scanning Microscopies*, vol. 35, pp. 327–335, 2013.
- [21] E. Pretorius, "Influence of acceleration voltage on scanning electron microscopy of human blood platelets," *Microscopy Research and Technique*, vol. 73, no. 3, pp. 225-228, 2010.
- [22] J. A. Small, "The analysis of particles at low accelerating voltages (≤ 10 kV) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 107, no. 6, pp. 555–566, 2002.
- [23] P. McSwiggen, "Characterisation of sub-micrometre features with the FE-EPMA," in *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 55, pp. 1-12, 2014.



Düzce University Journal of Science & Technology

Review Article

Artificial Intelligence (AI) Studies in The TR Index: A Systematic Review

 Abdullah ORMAN ^{a,*},  Özel SEBETÇİ ^b

^a Department of Computer Programming, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara, TURKEY.

^b Department of Computer Programming, Aydın Adnan Menderes University, Aydın, TURKEY.

* Corresponding author's e-mail address: aorman@ybu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.964460

ABSTRACT

Artificial Intelligence (AI) analytics, tools, and coding are increasingly used to improve quality in every part of the industry. However, such tools find their place in bugs, vulnerabilities, security points, duplications, and many more. Researchers around the world have conducted many academic studies with AI until today. The increasing development and use in the field in the last decade led to the need to research the publication amount, application areas, and achievements of countries in technology. This article used systematic research and literature review to determine the structured approach to the concepts of AI, machine learning, deep learning, and neural networks that can be searched in the TR Index. Although the results do not have an essential place in the TR Index, they can be evaluated as an accelerated increase of around 70% in the last three years. In the field distribution, engineering ranked first with 673 units. In addition, a decrease in the indexation rate of the subject is also observed. The results of this study may lead to the examination of the indexing of many publications made in our country in the TR Index.

Keywords: Machine Learning, Deep Learning, Artificial Neural Networks, TR Index, Systematic Review

TR Dizin’de Yapay Zekâ (YZ) Araştırmaları: Bir Sistemik İnceleme Çalışması

Öz

Yapay zekâ analizleri, araçları ve kodlaması her sektörde kalite artırmak için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu tür araçlar, hataları, güvenlik açıklarını, güvenlik noktalarını, yinelenmeleri ve diğer birçok konuda kendisine yer bulmaktadır. Bugüne kadarki çalışmalarında, dünyanın dört bir yanındaki araştırmacılar, yapay zekâ ile birçok akademik çalışmalar yapmıştır. Son on yılda alanda artan gelişim ve kullanım, teknoloji bağlamında ülkelerin yayın miktarı, uygulama alanları ve başarılarının araştırılması ihtiyacına yol açmaktadır. Bu makale, TR Dizin de taranabilen yapay zeka, makine öğrenmesi, derin öğrenme ve yapay sinir ağları kavramları ile ilgili yapı yaklaşımını belirlemek için sistemik araştırma ve literatür incelemesi kullandı. Sonuçlar, TR Dizin genelinde çok önemli bir yer tutmasa da, son 3 yılda %70 civarında ivmeli bir artış olarak değerlendirilebilir. Alan dağılımında 673 adetle mühendislik ilk sırada yer aldı. Bunun yanında konunun endekslenme oranında ki düşüklük de gözlenmektedir. Bu çalışmanın sonuçları, alanda ülkemizde yapılan birçok yayının TR Dizinde endekslenmesi konusunun irdelenmesine yol açabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Makine Öğrenmesi, Derin Öğrenme, Yapay Sinir Ağları, TR Dizin, Sistemik Derleme

I. INTRODUCTION

Even in very rare sectors where technology is not reflected, expectations and satisfaction measurements are made continuously. Analysts have almost taken for granted the use of artificial intelligence (AI) in all measures, public and private. The relationship between the success of the system used in the studies and the adaptation to the use attracts a lot of attention. In this case, measurement was inevitable. Observations, according to the methods, the determination of the criterion of use is obvious. The data marks the correctness of the procedures and the disaggregated evaluation of the system (Szajna, 1993). Continuously advancing technology and innovative approaches make it almost obligatory to use artificial intelligence in every aspect of life. Software and digital life are in our circle and agenda. Studies show how important digital is in lifelong education. The spread and applicability of technologies applied in every field is gaining extreme importance for all countries. For example, the use of artificial intelligence in the logistics sector, which connects production and marketing, has increased greatly with Industry 4.0 [1].

There is no doubt that Artificial Intelligence is changing the world and the appearance of technology, and it is now considered the technology of the future as we begin to experience it in our daily lives. It continues to be rapidly adopted by organizations and businesses so that AI structures can be sustained. Artificial intelligence laid the foundation for each of the intelligent systems we know today in the field of technology and informatics. Therefore, AI is becoming ubiquitous; permeates our business and private lives in many areas. It is now available in many and a wide variety of use cases [2,3].

It is essential that all executives, politicians, and academics consider the opportunities and challenges presented by AI. They must revise their vision and mission to be ready for an AI-powered future. Therefore, the subject is indispensable for sustainability. AI applications have begun to overcome the economic and social challenges faced by developing countries. AI has manufacturing-to-manufacturing effects. There is no response to their procedures. The negative impact of the system forces them to optimize AI solutions, as developing countries cannot find help from developed countries. One of the strengths of AI is developing and specializing the traditional manufacturing understanding [4,5].

In this complex situation, without prudent management, individuals, companies, and governments can falter and fail in their struggle for sustainability and economic growth. For this reason, developing countries such as Turkey should have an action plan on these issues in order to complete their development. So naturally, academic studies gain importance while creating plans. Due to this approach that directs the current, the aim of the study is to analyze, compile, report, and understand the academic studies on artificial intelligence conducted in Turkey and scanned in Turkey-based indexes.

II. METHODOLOGY

Systematic literature reviews aim to mature a particular field of research with a detailed and reliable vision of quantitative or qualitative and successive results. In addition, study results can be clearly differentiated [6]. In order to compile this systematic literature review, Barbara Kitchenham's systematic literature review procedure was used. A systematic literature review can be divided into three parts: Study Analysis, Process, and Reporting. In addition, a literature review, acceptance and rejection procedure is applied. Afterwards, we proceed with the examination questions [7].

A. PROJECTION

Naturally, topic determination is the launching point of this section. All needs are resolved. Existing literature studies on the relevant field are reviewed. After these, the literature study on the field and the

subject begins. The purpose of this study is to report accessible academic studies regardless of language published within the scope of ULAKBİM-based TR-Index, which describes itself as "To establish and operate networks for research and education purposes between universities and research institutions, to connect these networks with domestic and international networks, to provide information technology support that will help information production, and to assist the production of scientific information in our country through this network and/or traditional ways. To provide academic information and documentaries and to develop Information products that reflect the country's knowledge. To keep the academic network connecting universities and research institutions in national and international context interactive, high-speed, open to new technologies and at world standards, to expand information and document access services nationally in line with developing technologies, to develop information systems at international standards including national scientific information products, systems and to achieve the quality of an archive by hosting global e-information resources. Furthermore, it is responsible for the development and implementation of software, content, information access models, infrastructure, and systems for the effective use of information technology tools in order to improve the technology in educational institutions, increase the quality of education and increase the prevalence and accessibility of education in national and international education fields." [8] and to form a review. In this context, no systematic literature review was found, which leads us to address three research questions in this study:

Q1: Which basic and sub-areas do AI academic studies cover in the relevant index in Turkey?

Q2: What is the level of the balanced approach that extends to years in these studies?

Q3: What is the level of a citation for the academic awareness and benefit of the studies?

Aslan [9] summarized TR Index in his study as follows: "The auditing and indexing of scientific journals in Turkey started with the establishment of TUBITAK in 1963, gained significant momentum with the development of National Databases (UVT) in 1993 and has been continuing since 2003 and fully online access to the indexed articles is provided. The expressions referred to as TUBITAK-ULAKBİM National Medical Database / Turkish Medical Directory have been combined into a single expression under the name TR Index since 2013 and continue in this form today. The number of journals in the TR index increased each year and reached 842 in 2018. The greatest contribution of the TR index to the Turkish scientific world has been to bring about a scientific standardization in the field of publishing".

TR Index defined itself as follows on its official website [10] "One of the main missions of ULAKBİM is to develop products that reflect Turkey's scientific knowledge. Among the most important studies carried out in this context is the TR Index (conducted under the name of National Databases-UVT until the end of 2013), which was developed by international standards to enable researchers to access national and scientific content electronically. TR Index being created by ULAKBİM; It consists of journals in the main subjects of Science and Social Sciences, Dentistry, Pharmacy, Engineering, Basic Sciences, Health Sciences, Veterinary, Social and Human Sciences. National scientific journals that make up the scope of the TR Index are selected by committees made up of ULAKBİM TR Index experts, experts, and academics in their respective fields, based on Journal Evaluation Criteria. TR Index can be browsed on the web page since August 2000. In addition to the bibliographic information (article title, author, abstract, etc.) of the articles of the journals in the index, the full texts of the articles can also be accessed, depending on the participation permit agreement signed between the ULAKBİM directorate and the journal editors".

TR Index indexes scientific research in influential journals, books, theses and articles in science, social, arts and humanities based in Turkey. At the same time, TÜBİTAK projects are also included in this structure. The query language used for our study is as follows:

("yapay Zeka"

OR

"artificial intelligence"

OR

"makine öğrenmesi"
 OR
 "machine learning"
 OR
 "derin öğrenme"
 OR
 "deep learning"
 OR
 "yapay sinir ağları"
 OR
 "artificial neural networks")
 AND
 PUBYEAR>2010
 AND
 Language= "Turkish", "English"

The admission options identified for the study are:

OK1: Study, application or review under the general heading of artificial intelligence.

OK2: The focus or application of the publication should be about keywords.

OK3: Publications must have been published in the previous ten years.

The reject options for the study are:

RE1: If the same study topic and the author have published in different media, only one should be considered.

RE2: If the type of study is a literature review, it should be excluded.

Detail review procedure for accepted studies:

- Year of publication and type of work;
- Used/corrected/improved model;
- Perceptibility for non-experts.

B. COMPILATION AND REPORTING

1,356 records were found. No duplicate records were found. As a result of the first review, 107 TÜBİTAK projects were seen and excluded. Also, in this review, 88 systematic reviews and book presentations, etc. studies were excluded from subsequent studies. It was decided to include 1 161 records in the study. The flow chart of the systematic literature review process is presented in Table 1.

Table 1. The flow of the Exclusion and Inclusion Process

| Source | Results found | TÜBİTAK Projects | Exclusions | Final Study |
|----------|---------------|------------------|------------|-------------|
| TR Index | 1 356 | 107 | 88 | 1 161 |

C. DATA SUMMARIZATION (DATA EXTRACTION AND COMPRESSION)

1,356 records were found. No duplicate records were found. As a result of the first review, 107 TÜBİTAK projects were seen and excluded. Also, in this review, 88 systematic reviews and book presentations, etc. studies were excluded from subsequent studies. It was decided to include 1 161 records in the study. The flow chart of the systematic literature review process is presented in Table 1. At the end of the compilation, the following information can be given about the TÜBİTAK projects (since they are related to the field) that are in the TR Index but are outside our study. Distribution of projects over the years found as; 2020 | 15, 2019 | 16, 2018 | 19, 2017 | 19, 2016 | 14, 2015 | 10, 2014 |

3, 2013 | 2, 2012 | 2, 2011 | 5, 2010 | 2. More detailed information on this subject can be obtained from TÜBİTAK sources.

Studies that pass the query language and criteria are reported in this section. The illustrations below provide a representation of the studies selected based on the data analysis. As shown in Figure 1, most publications were published in 2020 at an increasing rate (the year 2021 continues, not included in the chart). The high jump in 2017 – 2018 and 2018 – 2019 has also been determined very clearly. In the distribution of subject categories, engineering is overwhelmingly the first with 58%, followed by social sciences with 19%, basic sciences with 13%, and unfortunately medicine with 7% (Figure 2). Due to the difficulty of indexing the subject areas under the categories, the highlights are shown in Figure 3 by using the discrimination structure used by the TR Index. Although this distinction is necessarily intricate, it is observed that the fields of medicine, defense industry, and space are pretty small. Also, the search result sets ranked with the highest interest are given in Figure 4. The resulting clusters support the subject area distribution.

Figure 1. Visual representation of the annual distribution of studies

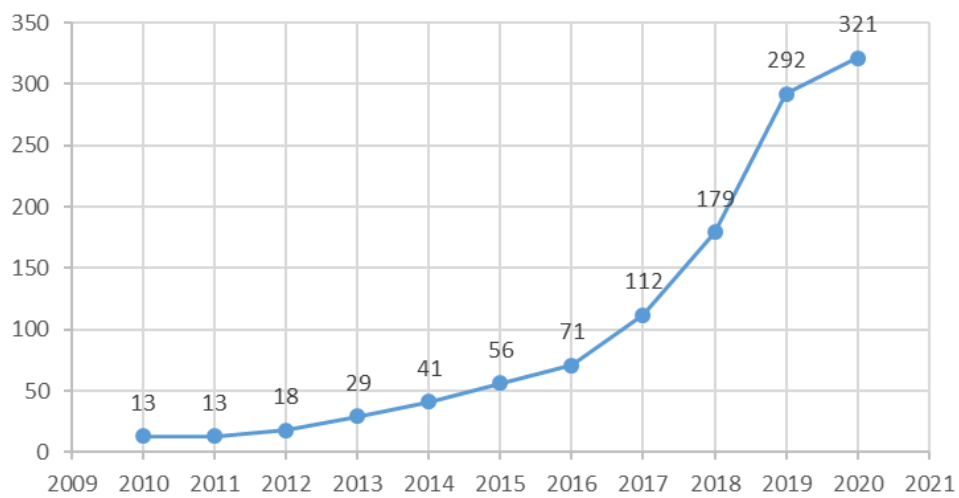
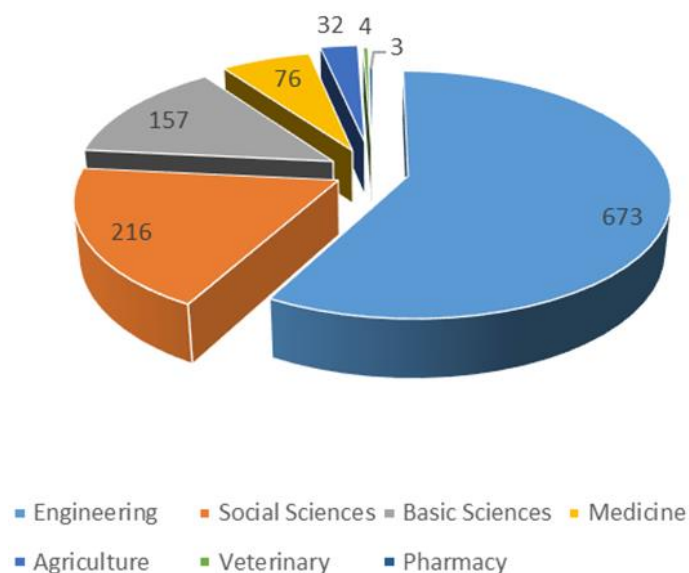


Figure 2. Subject category distribution amounts



When the citation status of the studies is examined for the academic awareness and benefit of the studies, the 30 most cited studies are given in Table 2. From this point of view, success is seen in the subject area of "Education." Then, the contribution of "Computer Sciences" and "Business" is also observed.

Table 2. The results of the most area scan in the study

| Title of Publication | Year | Subject Area | Number of Citations |
|---|-------------|---------------------|----------------------------|
| Examination of prospective teachers' learning approaches, learning styles, and critical thinking dispositions [11] | 2010 | Education | 46 |
| Adaptation of Revised Two Factor Study Process Questionnaire (R-SPQ-2F) to Turkish [12] | 2010 | Education | 16 |
| The role of learning strategies and individual characteristics in predicting academic achievement in teacher candidates [13] | 2011 | Education | 13 |
| Epistemological beliefs: A variable that predicts teacher candidates' learning approaches [14] | 2012 | Education | 13 |
| Predictive modeling with neural networks [15] | 2013 | Business | 12 |
| Prediction of financial failures of banks with traditional and new methods [16] | 2010 | Business | 12 |
| The effect of blogging on reflective thinking skills [17] | 2011 | Education | 10 |
| The Relationship Between Teacher Candidates' Learning Approaches and Teacher Self-Efficacy Beliefs [18] | 2015 | Education | 10 |
| A Detailed Research on Crowd Analysis with Deep Learning [19] | 2018 | Software E. | 9 |
| Firm Failure Prediction: A Case Study Based on Machine Learning [20] | 2016 | Information Syst. | 9 |
| Predictability of banks' financial failures within the framework of artificial neural networks model [21] | 2013 | Business Fin. | 9 |
| The fuzzy logic approach in raw milk quality assessment [22] | 2014 | Agriculture | 9 |
| Investigation of the effects of kernel functions on the classification of satellite images with support vector machines [23] | 2010 | Computer S. | 9 |
| Comparison of adaptability of multiple linear regression and artificial neural network models to lactation milk yields [24] | 2012 | Statistics | 8 |
| Turkey Net Energy Demand Forecast with Artificial Neural Networks [25] | 2014 | Economy | 8 |
| Examination of Teacher Candidates' Deep and Surface Learning Approaches in Terms of Various Variables [26] | 2012 | Education | 8 |
| Contribution Of Machine Learning Methods to The Construction Industry: Prediction of Compressive Strength [27] | 2015 | Civil Eng. | 7 |
| The effect of statistical normalization techniques on the performance of the neural network [28] | 2012 | Software E. | 7 |
| Successful students' learning approaches and factors affecting their learning approaches [29] | 2015 | Education | 7 |
| Comparison of 2005 and 2013 Fifth Grade Mathematics Curriculums in the Context of Learning Areas and Outcomes [30] | 2015 | Education | 7 |
| The Legal Status of Artificial Intelligence about Civil Law and The Liability Thereof [31] | 2018 | Law | 6 |
| A Review of Machine Learning Applications in Veterinary Field [32] | 2017 | Veterinary | 6 |
| Estimation of used car prices in Turkey and determination of price determinants [33] | 2013 | Education | 6 |
| Predicting Academic Achievement with Machine Learning Methods [34] | 2017 | Education | 6 |
| Kernel Function Selection for Solving Classification Problems with Support Vector Machines [35] | 2014 | Software E. | 6 |
| Prediction of Gold Prices with Artificial Neural Networks and an Application [36] | 2016 | Economy | 5 |
| Automobile sales forecasting with artificial neural networks method [37] | 2012 | Business | 5 |
| Estimation of Graduation Grades of Students by Data Mining Methods [38] | 2013 | Education | 5 |
| Planning in Capitalism: Historical and Social Analysis [39] | 2014 | Political Sci. | 5 |
| The Effect of Differentiated Teaching Methods on Students' Academic Achievement Scores, Learning Approaches and Permanence of Learning [40] | 2017 | Civil Eng. | 5 |

III. DISCUSSION

If the results obtained from a systematic review of the literature are analyzed, the following can be said: When Figure 1 is examined, we can conclude that not much research was done in 2017, but after that, the number of articles increased significantly over the years. It can be said that this issue has attracted the attention of academics, even if it is a little late compared to the previous periods. It can be attributed to the academic development of artificial intelligence at the international level in parallel with the information sector and the increase in the need for writing articles on this subject. It is also observed in Figure 2 and Figure 3 that most of the selected research is in engineering, and we can conclude that there is a high interest in this field in the country. Looking at the results in Figure 4, it can be said that the result sets are more up-to-date and spread over a wide area.

In response to the first research question, 673 of the selected studies are in the "Engineering," 2016 in the "Social Sciences" and 157 in the "Basic Sciences" core subject category, meaning that it can be used to measure the success of the academic community. In response to the second question, the consecutive increase in publications was 60-70% on average, compared to the years made in the field after 2012, while it was only 9% between 2019-2020. This situation can be explained by the fact that academics have difficulties finding new data sets due to new fields other than the fields studied. Finally, in answer to the last question, while the total number of citations of the 30 most cited studies in the study is 294, the total number of 1161 studies is only 614. This shows that there is a severe problem in the recognition and academic usability of the studies.

As a result of the systematic examination of the studies conducted in our country on artificial intelligence and its sub-fields, it has been revealed that there are few complementary and experimental studies on the subject and there is a need for more experimental studies. The continuity of studies in the field and the development of policies are very important. In addition, research designs with controlled and long-term observation and project-level studies will close the gap in this area.

IV. CONCLUSION

There is a marked increase in artificial intelligence services in both the most developed and developing countries. The sectoral approach to technology and informatics has been ahead of the academy for the last 20 years. Although various researchers have made great efforts in this regard, it can be determined that this is not enough due to the study. In order to solve this situation, it is evident that academicians, government officials, and sector representatives need to come together and evaluate the situation. For this purpose, it is necessary to focus on current practice areas with existing models or by developing a new model. It should be emphasized that academics in Turkey urgently need to work on every field of medicine and health, space and astronomy, and especially the defense industry.

The regional, technological and systematic factors affecting the results of this study and the success of the academic-state-sector trio should be rapidly evaluated. This group should act as a guide for them to develop or improve coordination to communicate well and provide better services in parallel with the work around the world. In the context of this study, scanning the international literature can be recommended for new studies. In addition, it can be suggested that academic studies related to the field should be supported in all aspects.

V. REFERENCES

- [1] B. L. Aylak, O. Oral, ve K.Yazıcı, "Yapay zeka ve makine öğrenmesi tekniklerinin lojistik sektöründe kullanımı," *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, c. 8, s.1, ss. 74-93, 2021.

- [2] S. Paliwal, V. Bharti, and A. K. Mishra, *Ai Chatbots: Transforming The Digital World. In Recent Trends and Advances In Artificial Intelligence And Internet of Things*, 1th ed., 2020, Switzerland: Springer, Cham, pp. 455-482.
- [3] A. Maedche, C. Legner, A. Benlian, B. Berger, H. Gimpel, T. Hess and M. Söllner, "AI-based digital assistants," *Business & Information Systems Engineering*, vol. 61, no. 4, pp. 535-544, 2019.
- [4] M. A. Goralski, and T. K Tan, "Artificial intelligence and sustainable development," *The International Journal of Management Education*, vol. 18, no. 1, pp. 100330, 2020.
- [5] N. Kshetri, "Artificial Intelligence in Developing Countries," *IEEE Annals of the History of Computing*, vol. 22 no. 04, pp. 63-68, 2020.
- [6] S. Hochrein, and C. H. Glock, C. H. "Systematic literature reviews in purchasing and supply management research: a tertiary study," *International Journal of Integrated Supply Management*, vol. 7, no. 4, pp. 215-245, 2012.
- [7] B. Kitchenham, *Procedures For Performing Systematic Reviews*, Keele, UK: Keele University, 2004, pp. 1-26.
- [8] ULAKBİM. (2021, 1 Haziran). *Hakkımızda* [Çevrimiçi]. Erişim: <https://ulakbim.tubitak.gov.tr/tr/kurumsal/hakkimizda>
- [9] A. Aslan, "TR Dizin," *Acta Medica Alanya*, vol. 3, no. 1, pp. 1-2, 2019.
- [10] TR Dizin. (2021, 1 Haziran). *Hakkında* [Çevrimiçi]. Erişim: <https://trdizin.gov.tr/hakkında>
- [11] Ş. Beşoluk, ve İ. Önder, "Öğretmen adaylarının öğrenme yaklaşımları, öğrenme stilleri ve eleştirel düşünme eğilimlerinin incelenmesi," *İlköğretim Online*, c. 9, s. 2, ss. 679-693, 2010.
- [12] İ. Önder, ve Ş. Beşoluk, "Düzenlenmiş iki faktörlü çalışma süreci ölçeği'nin (R-SPQ-2F) Türkçeye uyarlanması," *Eğitim ve Bilim*, c. 35, s. 157, ss. 55-67, 2010.
- [13] M. Buluş, E. Duru, M. Balkıs, ve S. Duru, "Öğretmen adaylarında öğrenme stratejilerinin ve bireysel özelliklerin akademik başarıyı yordamadaki rolü," *Eğitim ve Bilim*, c. 36, s. 161, ss. 186-198, 2011.
- [14] Ç. Ş. Taşkın, "Epistemolojik inançlar: öğretmen adaylarının öğrenme yaklaşımlarını yordayıcı bir değişken/epistemological beliefs: as predictors of preservice teachers' learning approaches," *Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, c. 9, s. 19, ss. 273-285, 2012.
- [15] B. Ataseven, "Yapay sinir ağları ile öngörü modellenmesi," *Öneri Dergisi*, c. 10 s. 39, ss. 101-115, 2013.
- [16] M. K. Çelik, "Bankaların finansal başarısızlıklarının geleneksel ve yeni yöntemlerle öngörüsü. yönetim ve ekonomi," *Celal Bayar Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, c. 17, s. 2, ss. 129-143, 2010.
- [17] F. Bayrak, ve Y. K. Usluel, "Ağ günlük uygulamasının yansıtıcı düşünme becerisi üzerine etkisi," *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, c. 40, s. 40, ss. 93-104, 2011.
- [18] N. Ekinci, "Öğretmen adaylarının öğrenme yaklaşımları ve öğretmen özyeterlik inançları arasındaki ilişki," *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, c. 30, s. 1, ss. 62-76, 2015.

- [19] M. A. Kızrak ve B. Bolat, "Derin öğrenme ile kalabalık analizi üzerine detaylı bir araştırma," *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, c. 11, s3, ss. 263-286, 2018.
- [20] T. S.Yapraklı, and H. Erdal, "Firm failure prediction: A case study based on machine learning," *International Journal of Informatics Technologies*, vol. 9, no. 1, pp. 21-31, 2016.
- [21] U. Altunöz, "Bankaların finansal başarısızlıklarının yapay sinir ağı modeli çerçevesinde tahmin edilebilirliği," *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, c. 28, s. 2, pp. 189-217, 2013.
- [22] A. Akıllı, H. Atıl, ve H. Kesenkaş, "Çiğ süt kalite değerlendirmesinde bulanık mantık yaklaşımı," *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, c. 20, s.2, ss. 223-229, 2014.
- [23] T. Kavzoğlu, ve İ. Çölkesen, "Destek vektör makineleri ile uydu görüntülerinin sınıflandırılmasında kernel fonksiyonlarının etkilerinin incelenmesi," *Harita Dergisi*, c. 144, s. 7, ss. 73-82, 2010.
- [24] Ç. Takma, H. Atıl, ve V. Aksakal, "Çoklu doğrusal regresyon ve yapay sinir ağı modellerinin laktasyon süt verimlerine uyum yeteneklerinin karşılaştırılması," *Kafkas Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, c. 18, s6, ss. 941-944, 2012.
- [25] H. A. Es, F. Y. Kalender ve C. Hamzaçebi, "Yapay sinir ağı ile Türkiye net enerji talep tahmini," *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, c. 29, s3, ss. 495-504, 2014.
- [26] H. Özgür ve N. Tosun, "Öğretmen adaylarının derin ve yüzeysel öğrenme yaklaşımlarının çeşitli değişkenler açısından incelenmesi," *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, c. 1, s. 24, ss. 113-125, 2012.
- [27] H. Erdal, "Contribution of machine learning methods to the construction industry: Prediction of compressive strength," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 21, no. 3, pp. 109-114, 2015.
- [28] S. Yavuz ve M. Deveci "İstatistiksel normalizasyon tekniklerinin yapay sinir ağı performansına etkisi," *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, s 40, ss. 167-187, 2012.
- [29] D. İ. Beyaztaş ve N. Senemoğlu, "Başarılı öğrencilerin öğrenme yaklaşımları ve öğrenme yaklaşımlarını etkileyen faktörler," *Eğitim ve Bilim*, c. 40, s. 179 , ss. 193-216, 2015.
- [30] Ş. Danişman ve E. Karadağ, "Öğrenme alanları ve kazanımlar bağlamında 2005 ve 2013 beşinci sınıf matematik öğretim programlarının karşılaştırılması," *Türk Bilgisayar ve Matematik Eğitimi Dergisi*, c. 6, s. 3, ss. 380-398, 2015.
- [31] B. Bak, "Medeni hukuk açısından yapay zekânın hukuki statüsü ve yapay zekâ kullanımından doğan hukuki sorumluluk," *Türkiye Adalet Akademisi Dergisi*, s. 35, ss. 211-232, 2018.
- [32] P. Cihan, E. Gökçe, and O. Kalıpsız, O. "A review of machine learning applications in veterinary field," *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, vol. 23, no. 4, pp. 673-680, 2017.
- [33] F. Ecer, "Türkiye'de 2. el otomobil fiyatlarının tahmini ve fiyat belirleyicilerinin tespiti," *Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, c. 13, s. 4, ss. 101-112, 2013.
- [34] M. Gök, "Makine öğrenmesi yöntemleri ile akademik başarının tahmin edilmesi," *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, c. 5, s. 3, ss. 139-148, 2017.


- [35] S.Ayhan ve Ş. Erdoğan, “Destek vektör makineleriyle sınıflandırma problemlerinin çözümü için çekirdek fonksiyonu seçimi,” *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, c. 9, s. 1, ss. 175-201, 2014.
- [36] R. Yüksel ve S. Akkoç, “Altın fiyatlarının yapay sinir ağları ile tahmini ve bir uygulama,” *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, c. 17, s. 1, ss. 39-50, 2016.
- [37] M. Karaatlı, Ö. C. Helvacıoğlu, N. Ömürbek, ve G. Tokgöz, “Yapay sinir ağları yöntemi ile otomobil satış tahmini,” *Uluslararası Yönetim İktisat ve İşletme Dergisi*, c. 8, s. 17, ss. 87-100, 2012.
- [38] D. Şengür ve A. Tekin, “Öğrencilerin mezuniyet notlarının veri madenciliği metotları ile tahmini,” *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, c. 6, s. 3, ss. 7-16, 2013.
- [39] A.Yılmaz Uçar, “Kapitalizmde Planlama: Tarihsel ve Toplumsal Çözümleme,” *Amme İdaresi Dergisi*, c. 47, s. 3, ss. 43-68, 2014.
- [40] M. Gürol ve S. Demir, “Farklılaştırılmış öğretim yöntemlerinin öğrencilerin akademik başarı puanlarına, öğrenme yaklaşımlarına ve öğrenmenin kalıcılığına etkisi,” *Turkish Studies (Elektronik)*, c. 12, s. 14, ss. 121-136, 2017.



Duzce University Journal of Science & Technology

Research Article

Cofinitely (Weak) G -Supplemented Lattices

 Sultan Eylem TOKSOY^{a,*}

^aDepartment of Mathematics, Faculty of Science, Hacettepe University, Ankara, TÜRKİYE

* Corresponding author's e-mail address: eylemtoksoy@hacettepe.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.997518

ABSTRACT

In this work, cofinitely (weak) g -supplemented lattices are defined and some properties of these lattices are investigated. It is shown that quotient sublattices of cofinitely (weak) g -supplemented lattices are cofinitely (weak) g -supplemented. If $\{a_i/0\}_{i \in I}$ is a collection of cofinitely (weak) g -supplemented sublattices of L and $1 = \bigvee_{i \in I} a_i$, then L is also cofinitely (weak) g -supplemented. It is proved that without loss of generality weak g -supplements of cofinite elements in compactly generated lattices are compact. An example showing that this is not true for lattices which are not cofinitely generated is given. A condition is given under which a compactly generated cofinitely weak g -supplemented lattice is cofinitely g -supplemented.

Keywords: Modular lattices, G -small elements, G -supplemented lattices

Eşsonlu (Zayıf) G -Tümlemiş Kafesler

ÖZ

Bu çalışmada eşsonlu (zayıf) g -tümlemiş kafesler tanımlandı ve bu kafeslerin bazı özellikleri incelendi. Eşsonlu (zayıf) g -tümlemiş kafeslerin bölüm alt kafeslerinin de eşsonlu (zayıf) g -tümlemiş olduğu gösterildi. Herhangi sayıda eşsonlu (zayıf) g -tümlemiş kafeslerin supremumu da eşsonlu (zayıf) g -tümlemişdir. Kompakt üretilmiş kafeslerde eşsonlu elemanların zayıf g -tümleyenlerinin kompakt elemanlar olarak kabul edilebileceği kanıtlandı. Bu özelliğin kompakt üretilmiş olmayan kafesler için doğru olmadığına bir örnek verildi. Eşsonlu zayıf g -tümlemiş kompakt üretilmiş kafeslerin eşsonlu g -tümlemiş olması için gerekli bir koşul verildi.

Anahtar Kelimeler: Modüler kafesler, G -küçük elemanlar, G -tümlemiş kafesler

I. INTRODUCTION

Throughout this paper, L will be an arbitrary complete modular lattice with smallest element 0 and greatest element 1 . A *quotient sublattice* b/a is the set of elements $x \in L$ such that $a \leq x \leq b$ (see [3]). If $a \vee b \neq 1$ for every $b \neq 1$ in a lattice L , then a is called a *small* element of L . It is denoted by $a \ll L$. If $a \leq b$ and $a \neq b$, then it is written as $a < b$. Small elements have the following properties:

Lemma 1.1. ([3, Lemma 7.2, Lemma 7.3 and Lemma 12.4]) *Let L be a lattice and $a, b \in L$ such that $a < b$.*

1. *If $a \ll b/0$, then $a \vee c \ll (b \vee c)/c$ for every $c \in L$.*
2. *$b \ll L$ if and only if $a \ll L$ and $b \ll 1/a$.*
3. *Let $c' \ll c/0$ and $d' \ll d/0$. Then $c' \vee d' \ll (c \vee d)/0$.*

An element a of L is said to be *essential* if $a \wedge b \neq 0$ whenever $b \neq 0$ in L . It is denoted by $a \trianglelefteq L$ (see [4]). An element $a \in L$ is called a *generalized small* (or shortly *g -small*) element if $b = 1$ for every $b \trianglelefteq L$ with $a \vee b = 1$ and it is denoted by $a \ll_g L$. Clearly every small element of a lattice L is g -small, but the converse of this is not true in general (see [8, Example 1]). We have the following properties of g -small elements:

Lemma 1.2. [8, Lemma 1] *The following properties hold for elements a, b, c, d of a lattice L .*

1. *If $a \leq b$ and $b \ll_g L$, then $a \ll_g L$.*
2. *If $a \ll_g b/0$, then $a \ll_g t/0$ for every element $t \in L$ with $b \leq t$.*
3. *If $a \ll_g L$, then $a \vee b \ll_g 1/b$.*
4. *If $a \ll_g b/0$ and $c \ll_g d/0$, then $a \vee c \ll_g (b \vee d)/0$.*

An element a of L is called a *supplement* of an element b if $a \vee b = 1$ and a is minimal with respect to this property. Equivalently, an element a is a supplement of b in L if and only if $a \vee b = 1$ and $a \wedge b \ll a/0$ (see [3, Proposition 12.1]). Reducing the last condition to $a \wedge b \ll L$ we obtain the definition of *weak supplements*. A lattice L is called a *supplemented* (respectively, a *weakly supplemented*) lattice if for every element a of L there is a supplement (respectively, a weak supplement) in L . Let b be an element of a lattice L . If $1 = a \vee b$ and $1 = a \vee t$ with $t \trianglelefteq b/0$ implies that $t = b$, then b is said to be *g -supplement* of a in L . If every element of L has a g -supplement in L , then L is called a *g -supplemented* lattice (see [8]). Recently, g -supplemented lattices are introduced and studied by Ökten in [8].

If the quotient sublattice $1/a$ is compact, then a is called a *cofinite* element in L . Here $1/a$ is compact means that $1 = \bigvee_{i \in F} x_i$ for some finite subset F of I , when $1 = \bigvee_{i \in I} x_i$ for some elements $x_i \geq a$. If there is a (weak) supplement for every cofinite element of a lattice L in L , then L is said to be *cofinitely (weak) supplemented*. Cofinitely weak supplemented lattices and cofinitely supplemented lattices are studied in [1] and [2].

In this paper, we introduce and study cofinitely (weak) g -supplemented lattices. These lattices are generalizations of cofinitely (weak) g -supplemented modules which are studied in [5] and [7]. Namely, if there is a (weak) g -supplement for every cofinite element of L in L , then L is said to be *cofinitely (weak) g -supplemented*. We give examples of lattices showing that not all generalizations are true. Some results proved for lattices provide new results for modules.

In Section 2, cofinitely g -supplemented lattices are studied. It is shown in Proposition 2.4 that quotient sublattices of cofinitely g -supplemented lattices are also cofinitely g -supplemented. It is proved in Proposition 2.6 that every cofinite element of $1/\text{rad}_g(L)$ is a complement in a cofinitely g -supplemented lattice L . It is proved in Theorem 2.9 that if $\{a_i/0\}_{i \in I}$ is a collection of cofinitely g -supplemented sublattices of L and $1 = \bigvee_{i \in I} a_i$, then L is also cofinitely g -supplemented. It is shown

that if l is a g -supplement of a g -maximal element m of a compactly generated lattice L having zero socle, then $l/0$ is a g -local lattice (see Proposition 2.11).

In Section 3, cofinitely weak g -supplemented lattices are discussed. It is shown that without loss of generality weak g -supplements of cofinite elements in compactly generated lattices are compact (see Proposition 3.2). An example showing that Proposition 3.2 need not be true for lattices which are not compactly generated is given in Example 3.3. It is proved that quotient sublattices of cofinitely weak g -supplemented lattices are cofinitely weak g -supplemented (see Proposition 3.4). It is given in Theorem 3.7 that if $\{a_i/0\}_{i \in I}$ is a collection of cofinitely weak g -supplemented sublattices of L and $1 = \bigvee_{i \in I} a_i$, then L is a cofinitely weak g -supplemented lattice. We give a condition under which a compactly generated cofinitely weak g -supplemented lattice is cofinitely g -supplemented (see Theorem 3.9).

II. COFINITELY G -SUPPLEMENTED LATTICES

In this section, cofinitely g -supplemented lattices are defined and some properties of them are given.

Definition 2.1. A lattice L is called a *cofinitely g -supplemented* lattice if each cofinite element of L has a g -supplement in L .

We will use following lemmas in the sequel of the paper.

Lemma 2.2. [8, Lemma 2] *An element b is a g -supplement of an element a in L if and only if $a \vee b = 1$ and $a \wedge b \ll_g b/0$.*

Lemma 2.3. [8, Lemma 5] *Let L be a lattice and $a, b, c \in L$ with $c \leq a$. If b is a g -supplement of a in L , then $b \vee c$ is a g -supplement of a in $1/c$.*

Proposition 2.4. *If L is a cofinitely g -supplemented lattice, then the quotient sublattice $1/a$ is also cofinitely g -supplemented for every element a of L .*

Proof. To show that $1/a$ is a cofinitely g -supplemented quotient sublattice for an arbitrary element a of L take a cofinite element b of $1/a$. Then $1/b$ is a compact sublattice of $1/a$ and therefore $1/b$ is a compact quotient sublattice of L . So b is also cofinite in L . Since L is cofinitely g -supplemented, b has a g -supplement x in L . Therefore, $a \vee x$ is a g -supplement of b in $1/a$ by Lemma 2.3.

Recall that the *radical* of L is the meet of all maximal elements ($\neq 1$) in L (see [3]). The radical of L is denoted by $rad(L)$. Let m be a maximal element ($\neq 1$) of a lattice L . If $m \leq L$, then m is called a *g -maximal* element of L . The meet of all g -maximal elements of L is said to be the *g -radical* of L . The g -radical of L is denoted by $rad_g(L)$. If L has no g -maximal element, then $rad_g(L) = 1$ (see [8]).

Lemma 2.5. *The following properties hold for a lattice L .*

1. $rad(L) \leq rad_g(L)$ by [8, Corollary 6].
2. If $a \ll_g L$, then $a \leq rad_g(L)$ by [8, Lemma 6].
3. $rad_g(a/0) \leq rad_g(L)$ for an element a of L by [8, Lemma 7].

Recall that if every element a of L is a complement of an element in L , i.e. $a \vee b = 1$ and $a \wedge b = 0$ for some b in L , then L is called a *complemented* lattice (see [3]).

Proposition 2.6. *If L is a cofinitely g -supplemented lattice, then every cofinite element of the quotient sublattice $1/rad_g(L)$ is a complement.*

Proof. Let a be a cofinite element of $1/\text{rad}_g(L)$. Then a is a cofinite element of L and therefore a has a g -supplement b in L . That is, $a \vee b = 1$ and $a \wedge b \ll_g b/0$. So $a \wedge b \leq \text{rad}_g(b/0) \leq \text{rad}_g(L)$, by Lemma 2.5. Hence $1 = a \vee b \vee \text{rad}_g(L)$ and $a \wedge (b \vee \text{rad}_g(L)) = (a \wedge b) \vee \text{rad}_g(L) = \text{rad}_g(L)$. Thus, the element $b \vee \text{rad}_g(L)$ is a complement of the element a in the quotient sublattice $1/\text{rad}_g(L)$ of L .

Lemma 2.7. *Let $m/0$ be cofinitely g -supplemented lattice for an element m of a lattice L and u be a cofinite element of L . If $m \vee u$ has a g -supplement in L , then u has a g -supplement in L .*

Proof. Let a be a g -supplement of $m \vee u$ in L , i.e. $(m \vee u) \vee a = 1$ and $(m \vee u) \wedge a \ll_g a/0$. Since u is a cofinite element of L , $a \vee u$ is also a cofinite element of L . $m/[m \wedge (a \vee u)] = [m \vee (a \vee u)]/(a \vee u) = 1/(a \vee u)$. Therefore, $m \wedge (a \vee u)$ is a cofinite element of $m/0$. Since $m/0$ is cofinitely g -supplemented, $m \wedge (a \vee u)$ has a g -supplement b in $m/0$. That is, $[m \wedge (a \vee u)] \vee b = m$ and $[m \wedge (a \vee u)] \wedge b \ll_g b/0$. Now we have $1 = (m \vee u) \vee a = [m \wedge (a \vee u)] \vee b \vee a \vee u = b \vee a \vee u$. Then by [3, Lemma 12.3] and Lemma 1.2 (4), $u \wedge (a \vee b) \leq [a \wedge (u \vee b)] \vee [b \wedge (u \vee a)] \leq [a \wedge (m \vee u)] \vee [b \wedge m \wedge (a \vee u)] \ll_g (a \vee b)/0$. Thus $(a \vee b)$ is a g -supplement of u in L .

Lemma 2.8. *Let m_i be elements of a lattice L for $i = 1, \dots, n$ with $m_i/0$ cofinitely g -supplemented for each $i = 1, \dots, n$ and u be cofinite in L . If $u \vee m_1 \vee \dots \vee m_n$ has a g -supplement in L , then there is a g -supplement of u in L .*

Proof. Clear from Lemma 2.7.

Next it is proved that an arbitrary join of cofinitely g -supplemented sublattices is also cofinitely g -supplemented.

Theorem 2.9. *If $\{a_i/0\}_{i \in I}$ is a collection of cofinitely g -supplemented sublattices of L and $1 = \bigvee_{i \in I} a_i$, then L is also cofinitely g -supplemented.*

Proof. Take a cofinite element u of L . $1 = \bigvee_{i \in I} a_i = u \vee (\bigvee_{i \in I} a_i) = \bigvee_{i \in I} (u \vee a_i)$. Since $1/u$ is compact, there exists a finite subset F of I such that $1 = \bigvee_{i \in F} a_i = u \vee (\bigvee_{i \in F} a_i) = \bigvee_{i \in F} (u \vee a_i)$. Thus, there is a g -supplement of u in L by Lemma 2.8.

We can define generalized local or briefly g -local lattices as a generalization of generalized local modules which is defined in [6].

Definition 2.10. *If a lattice L has the largest essential element different from 1 or L has no nonzero essential element, then L is called a *generalized local* (or shortly *g -local*) lattice.*

Recall that an element a of L is said to be *compact*, if for every subset $\{x_i \mid i \in I\}$ of L with $a \leq \bigvee_{i \in I} x_i$ there exists a finite subset F of I such that $a \leq \bigvee_{i \in F} x_i$. If greatest element 1 of L is compact, then L called a *compact lattice*. If every element of L is a join of compact elements, then L is called a *compactly generated* (or an *algebraic*) lattice (see [9]). If $a < b$ and $a \leq c < b$ implies $c = a$, then we say that a is *covered by b* (or b *covers a*). An element a of L is said to be *atom* if 0 is covered by a (see [10]). The *socle* of L is the join of all the atoms in L . It is denoted by $\text{soc}(L)$ ([3]). In a lattice L if l is a supplement of a maximal element m , then the sublattice $l/0$ is local (see [2, Lemma 2.3]). This is not true for g -supplements of a maximal element m of a lattice in general. But we have the following result.

Proposition 2.11. *Let L be a compactly generated lattice with a zero socle and m be a g -maximal element of L . If l is a g -supplement of m , then $l/0$ is a g -local lattice. Moreover $l \wedge m$ is the largest essential element ($\neq l$) of $l/0$.*

Proof. l is a g -supplement of m if and only if $l \vee m = 1$ and $l \wedge m \ll_g l/0$ by Lemma 2.2. Since $m \leq L$, $l \wedge m \leq l/0$ by [3, Ex. 4.5]. Since $l/0$ is a compactly generated lattice with zero socle, there are proper essential elements of $l/0$ by [3, Ex.5.11]. Let $a \in l/0$ such that $a \leq l/0$ and $a \neq l$. If $a \leq m$, then $a \leq l \wedge m$. If $a \not\leq m$ ($a \not\leq l \wedge m$), then since m is maximal, $a \vee m = 1$. Now $l = l \wedge 1 = l \wedge (a \vee m) = a \vee (l \wedge m)$. Since $l \wedge m \ll_g l/0$, $a = l$. This is a contradiction. Thus $l \wedge m$ is the largest essential element ($\neq l$) of $l/0$.

III. COFINITELY WEAK G -SUPPLEMENTED LATTICES

In this section, cofinitely (weak) g -supplemented lattices are defined and some properties of cofinitely (weak) g -supplemented lattices are obtained.

Definition 3.1. If every cofinite element of a lattice L has a weak g -supplement in L , then L is said to be *cofinitely weak g -supplemented*.

Without loss of generality, weak g -supplements of cofinite elements can be regarded as compact elements for compactly generated lattices.

Proposition 3.2. *If b is a weak g -supplement of a cofinite element a in a compactly generated lattice L , then there is a weak g -supplement c of a in L such that $c \leq b$ and c is compact.*

Proof. Since L is compactly generated, $b = \bigvee_{i \in I} c_i$ where each c_i is compact. Then $1 = a \vee b = a \vee (\bigvee_{i \in I} c_i) = \bigvee_{i \in I} (a \vee c_i)$. Since $1/a$ is compact, $1 = \bigvee_{i \in F} (a \vee c_i) = a \vee (\bigvee_{i \in F} c_i)$ for some finite subset F of I . Also $c = \bigvee_{i \in I} c_i$ is compact by [3, Proposition 2.1]. Since $c \leq b$, $a \wedge c \leq a \wedge b \ll_g L$ and therefore $a \wedge c \ll_g L$, by Lemma 1.2 (1). Thus c is a weak g -supplement of a in L .

The following example shows that Proposition 3.2 need not be true for lattices that are not compactly generated.

Example 3.3. Let $L = \{(x, 0) \mid x \in [0, 1]\} \cup \{(0, y) \mid y \in [0, 1]\} \subseteq R^2$ and define the order \leq on L as follows. $(a, b) \leq (c, d)$ if either $b = d = 0$ and $a \leq c$; or $a = c = 0$ and $b \leq d$; or $b = c = 0$ and $a \leq d$. One can easily verify that L is a complete modular lattice with the largest element $(0, 1)$ and the smallest element $(0, 0)$. Since the quotient sublattice $(0, 1)/(1, 0)$ is simple, it is compact. So $(1, 0)$ is a cofinite element of L . Let a be a real number with $0 < a < 1$. Clearly, $(0, a) \vee (1, 0) = (0, 1)$ and $(0, a) \wedge (1, 0) = (a, 0)$ is small and therefore g -small in L , so $(0, a)$ is a weak g -supplement of $(1, 0)$ in L . On the other hand, there is no compact element in L except for $(0, 0)$, therefore there is no compact weak g -supplement (b, c) of $(1, 0)$ with $(b, c) \leq (0, a)$.

Next result shows that every quotient sublattice of a cofinitely weak g -supplemented lattice is also cofinitely weak g -supplemented.

Proposition 3.4. *If L is a cofinitely weak g -supplemented lattice, then $1/a$ is also a cofinitely weak g -supplemented sublattice for every element a of L .*

Proof. Take a cofinite element b from $1/a$. Since $1/b$ is a compact sublattice of $1/a$, $1/b$ is a compact quotient sublattice of L , that is b is cofinite in L . Since L is a cofinitely weak g -supplemented lattice, b has a weak g -supplement x in L , i.e. $x \vee b = 1$ and $x \wedge b \ll_g L$. Since $x \wedge b \ll_g L$, $(x \vee a) \wedge b = (x \wedge b) \vee a \ll_g 1/a$ by Lemma 1.2 (3). So $x \vee a$ is a weak g -supplement of b in $1/a$.

Now to show that any arbitrary join of cofinitely weak g -supplemented principal ideals is again cofinitely weak g -supplemented we need following lemmas whose proofs can be obtained by slight modification of Lemma 2.7 and Lemma 2.8.

Lemma 3.5. *Let $m/0$ be a cofinitely weak g -supplemented sublattice of L for an element m of L and u be a cofinite in L . If $m \vee u$ has a weak g -supplement in L , then there is a weak g -supplement of u in L .*

Lemma 3.6. *Let m_i be elements of a lattice L for $i = 1, \dots, n$ with $m_i / 0$ cofinitely weak g -supplemented for each $i = 1, \dots, n$ and u be a cofinite element of L . If there is a weak g -supplement of $u \vee m_1 \vee \dots \vee m_n$ in L , then there is a weak g -supplement of u in L .*

Theorem 3.7. *If $\{a_i/0\}_{i \in I}$ is a collection of cofinitely weak g -supplemented sublattices of L and $1 = \bigvee_{i \in I} a_i$, then L is cofinitely weak g -supplemented.*

Proof. Clear by Theorem 2.9.

We know that cofinitely g -supplemented lattices are cofinitely weak g -supplemented. Next, we give a condition under which the converse of this is true for compactly generated lattices. But first we need following lemma.

Lemma 3.8. *If a cofinite element a has a weak g -supplement b in a compactly generated lattice L and for every compact element c with $c \leq b$, $\text{rad}_g(c/0) = c \wedge \text{rad}_g(L)$, then a has a compact g -supplement in L .*

Proof. Since a is cofinite, $1/a$ is compact. So, by Proposition 3.2, a has a compact weak g -supplement c with $c \leq b$, i.e. $1 = a \vee c$ and $a \wedge c \ll_g L$. Then $a \wedge c \leq \text{rad}_g(L)$ by Lemma 2.5 (2). So $a \wedge c \leq c \wedge \text{rad}_g(L) = \text{rad}_g(c/0)$. Since c is compact, $\text{rad}(c/0) \ll c/0$ by [9, Proposition 9 (iii)] and therefore $\text{rad}(c/0) \ll_g c/0$. Since $a \wedge c \leq \text{rad}_g(c/0)$, $a \wedge c \ll_g c/0$ by Lemma 1.2 (1). Hence c is a compact g -supplement of a in L .

Using Lemma 3.8 we obtain the following results.

Theorem 3.9. *Let $\text{rad}_g(c/0) = c \wedge \text{rad}_g(L)$ for every compact element c of a compactly generated lattice L . Then L is cofinitely weak g -supplemented if and only if L is cofinitely g -supplemented.*

Proof. (\Rightarrow) Take a cofinite element a of L . Since L is cofinitely weak g -supplemented there is a weak g -supplement b of a in L . Therefore, there is a g -supplement of a in L by Lemma 3.8. Thus L is cofinitely g -supplemented.

(\Leftarrow) Clear since every g -supplemented lattice is weakly g -supplemented.

Corollary 3.10. *Let $\text{rad}_g(c/0) = c \wedge \text{rad}_g(L)$ for every compact element c of a compact lattice L . Then L is weakly g -supplemented if and only if L is g -supplemented. Furthermore, in this case every compact element of L is a g -supplement.*

Proof. First part is clear by Theorem 3.9 since every element in a compact lattice is cofinite. If c is a compact element in L , then there is a weak g -supplement b of c in L . That is $c \vee b = 1$ and $c \wedge b = c \wedge \text{rad}_g(L) = \text{rad}_g(c/0) \ll_g c/0$. This means that the element c , which is compact, is a g -supplement in L .

Let R be an associative ring with identity and M be a unitary right R -module. Then the *radical* of M is defined to be the intersection of all maximal submodules of M and it is denoted by $\text{Rad } M$. If M has no

maximal submodule, then $\text{Rad } M = M$. Now we have the following analogues of Theorem 3.9 and Corollary 3.10 which are new for modules.

Theorem 3.11. *Let M be a right R -module such that for every finitely generated submodule N of M , $\text{Rad } N = N \cap \text{Rad } M$. Then M is cofinitely weak g -supplemented if and only if M is cofinitely g -supplemented.*

Corollary 3.12. *Let M be a finitely generated right R -module such that for every finitely generated submodule N of M , $\text{Rad } N = N \cap \text{Rad } M$. Then M is weakly g -supplemented if and only if M is g -supplemented. Furthermore, in this case every finitely generated submodule of M is a g -supplement.*

IV. REFERENCES

- [1] R. Alizade and S. E. Toksoy, "Cofinitely weak supplemented lattices," *Indian J. Pure Appl. Math.*, vol. 40, no. 5, pp. 337-346, 2009.
- [2] R. Alizade and S. E. Toksoy, "Cofinitely supplemented modular lattices," *Arab J Sci Eng*, vol. 36, no. 6, pp. 919-923, 2011.
- [3] G. Calugareanu, *Lattice Concepts of Module Theory*. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [4] M. L. Galvao and P. F. Smith, "Chain conditions in modular lattices," *Coll. Math.*, vol. 76, no. 1, pp. 85-98, 1998.
- [5] B. Koşar, "Cofinitely G -supplemented modules," *British Journal of Mathematics Computer Science*, vol. 17, no. 4, pp. 1-6, 2016.
- [6] B. Koşar, C. Nebiyev and A. Pekin, "A generalization of g -supplemented modules," *Miskolc Math. Notes*, vol. 20, no. 1, pp. 345-352, 2019.
- [7] C. Nebiyev and H. H. Ökten, "Weakly g -supplemented modules," *European J. of Pure and Appl. Math.*, vol. 10, no. 3, pp. 521-528, 2017.
- [8] H. H. Ökten, " G -supplemented lattices," *Miskolc Math. Notes*, vol. 22, no. 1, pp. 435-441, 2021.
- [9] B. Stenström, "Radicals and socles of lattices," *Arch. Math.*, vol. XX, pp. 258-261, 1969.
- [10] A. Walendziak, "On characterizations of atomistic lattices," *Algebra Univers*, vol. 43, no. 1, pp. 31-39, 2009.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Rekreasyon Amaçlı Mekânların Kullanımı Üzerine Bir Araştırma: “Düzce Üniversitesi Konuralp Kampüsü Örneği”

 Serir UZUN^{a,*}

^a *Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Orman Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: seriruzun@duzce.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1030435

ÖZ

Üniversiteler, öğrencilerin akademik eğitimle meslek edindikleri kurumlar olmalarının yanı sıra sosyal, kültürel ve psikolojik olarak da kendilerini geliştirdikleri, yetiştirdikleri ve olgunlaştıkları yerlerdir. Öğrencilerin hem bireysel hem de toplumsal gelişimleri üniversite kampüslerinin sahip olduğu rekreasyon amaçlı mekanları ve bu mekanların kullanımları ile doğrudan ilişkilidir. Bu çalışma ile öğrencilerin kampüslerin rekreasyon amaçlı mekanlarına ait kullanımlarını, kullanım tercihlerini ve yeterliliklerini değerlendirmeleri amaçlanmıştır. Çalışmanın yapıldığı Şubat-Haziran 2019 tarihleri arasında eğitim-öğretim gören 15.339 ön lisans ve lisans öğrencileri evreni oluşturmuş ve 388 öğrenci ile yüz yüze görüşme yöntemiyle anket çalışması uygulanmıştır. Çalışma sonucunda kız öğrencilerin yeşil alanları, erkek öğrencilerin spor alanlarını daha çok kullandıkları belirlenmiştir. Kız öğrenciler yeşil alanları sohbet etmek amaçlı kullanırken, erkeklerin en çok futbol sahalarını, sağlıkçıların ise yüzme havuzlarını kullandıkları görülmüştür. Öğrencilerin genel olarak kampüsteki yeşil alanları, spor alanlarını ve kültürel alanları yetersiz buldukları belirlenmiştir. Sosyal alanında eğitim gören öğrenciler tiyatro, sergi vb. alanlarını, fen alanında eğitim gören öğrenciler ise konferans salonlarını yetersiz bulmuşlardır.

Anahtar Kelimeler: *Rekreasyon, Rekreasyon amaçlı mekan, Kampüs, Düzce Üniversitesi*

A Study on the Use of Recreational Spaces: “The Case of Düzce University Konuralp Campus”

ABSTRACT

Universities are the places where students develop, train and mature themselves socially, culturally and psychologically, as well as being institutions where they gain a profession through academic education. Both the individual and social development of students are directly related to the recreational spaces of the university campuses and the use of these spaces. With this study, it is aimed to evaluate the use, usage preferences and qualifications of the recreational areas of the campuses. The universe of 15,339 associate and undergraduate students studying between February and June 2019, when the study was conducted, formed the universe and a survey was conducted with 388 students by face-to-face interview method. As a result of the study, it was determined that female students use green areas more and male students use sports areas more. It was observed that while female students used the green areas to chat, boys mostly used the football fields and the health professionals used the swimming pools. It was determined that the students generally found the green areas, sports areas and cultural areas on the campus insufficient. Students studying in the field of social work, theater, exhibition, etc. students in the field of science found the conference halls insufficient.

Keywords: *Recreation, Recreational space, Campus, Duzce University*

I. GİRİŞ

Ülkelerin ekonomik, sosyal ve kültürel yönden kalkınıp gelişebilmesi açısından büyük öneme sahip olan üniversiteler genel anlamda; ülkenin ihtiyaç duyduğu hizmet alanlarına uzman işgücü yetiştirirken aynı zamanda toplum yararı için araştırmaların yapılarak bilgilerin üretildiği, bu bilgilerin yayılmasının ve gelecek kuşaklara aktarılmasının sağlandığı öğretim ve araştırma kurumları olarak tanımlanmaktadır [1,2,3]. Üniversitelerin hem üzerlerine düşen görevleri tam olarak yerine getirebilmeleri hem de başarılı olabilmeleri için toplumda meydana gelen değişimlere bağlı olarak gelişim göstermeleri elzemdir. Geçmişten günümüze kadar üniversitelerin eğitim verdiği alanlar irdelendiğinde; içinde buldukları dönemdeki toplumun sosyo-kültürel yapısı, hızla artan nüfus ve buna bağlı bilimsel araştırma ve meslek eğitimine artan talepler, üniversitelerin bünyesinde oluşan değişimler, yeni ihtiyaçlar ve istekler ile tek bir yapıdan, birden çok işlevin aynı alanda yapılabildiği kent içi ve kent dışı kampüs modellerine kadar değişimlerin yaşandığı görülmektedir [4,3].

Türkçe yerleşke anlamına gelen kampüs; araştırma ve eğitim merkezlerinin, öğrenci yurtlarının, öğretim üyeleri lojmanlarının, sosyal tesislerin, açık yeşil alanlar, spor alanları, yürüme yolları ve kültürel alanlar gibi rekreasyon alanlarının, meydanların ve alışveriş mekanlarının kapladığı birçok işlevi bir arada barındıran bir eğitim alanıdır [5,6]. Üniversite kampüsleri çalışma, barınma, rekreasyon ve ulaşım gibi üzerinde taşıdığı işlevler doğrultusunda; akademik bölge, idari bölge, barınma bölgesi ve rekreasyon bölgesi olmak üzere dört ana bölümden meydana gelmektedir [7].

Çalışmanın konusu da olan kampüslerin rekreasyon bölgeleri öğrencilerin, öğretim üyelerinin ve memurların boş zamanlarını çeşitli aktiviteler ile zenginleştirerek eğlenme ve dinlenmelerine imkan veren mekanlardır. Bu rekreasyon amaçlı mekanlar açık ve yeşil alanları, spor tesislerini ve kültürel tesisleri kapsamaktadırlar. Spor tesisleri; farklı spor aktivitelerinin yapılmasına imkan veren açık ve kapalı spor alanlarını; kültürel tesisler; konferans, kongre, sempozyum ve çalıştay gibi toplantı faaliyetlerinin yer aldığı salonları, sinema, tiyatro, konser ve sergi alanlarını, hobi atölyelerini ve alışveriş, yeme, içme vb. ihtiyaçlarını karşılayabildikleri açık ve kapalı mekânları; açık ve yeşil alanlar ise; kampüsün sınırlarını, bahçelerini, açık mekanda oturma ve dinlenme alanlarını, oyun alanlarını, anıt, yönlendirme tabelaları, çeşme ve donatı elemanlarını (aydınlatma, çöp kutusu, bank, pergola vb.) ve kampüs alanının ormanlık alanları, küçük gölleri ve kayalık alanları gibi doğal güzelliklerini içermektedirler [8,9].

Kampüslerdeki rekreasyon amaçlı mekanlar; öğrencilere ders saatleri dışındaki vakitlerinde çeşitli etkinliklere katılmaları, farklı yörelerden gelen farklı gelenek ve göreneklere sahip öğrencilerin kültürel etkileşimler sağlamaları, öğrenci ve öğretim üyeleri arasındaki ilişkiyi kültürel ve sosyal açıdan da geliştirmeleri, disiplinler arası bağlantı ve ilişkiler kurularak bilgi paylaşımları yapılacak ortamlar yaratmaları, öğrencilere meslek eğitimi dışındaki sergi, müzik, tiyatro, spor karşılaşmaları vb. faaliyetlere katılma imkanı vermeleri ve öğrencilere kampüs yaşamında verdiği rollerle toplum hayatına hazırlamaları açısından oldukça önem taşımaktadır [10,11,12]. Ayrıca bu mekânlar kent ve kentli ile bütünleşmeyi sağlamak açısından da oldukça önem arz etmektedirler [13]. Bu nedenle öğrencilerin akademik eğitimle mesleki açıdan yetişmelerinde önemli rol oynayan üniversitelerin öğrencilerin sosyal, psikolojik ve kültürel anlamda da gelişmelerini sağlamak için hem akademik, hem fiziksel hem de sosyal kalitelerinin yüksek olması gerekmektedir. Bu çalışma ile Düzce Üniversitesi merkez kampüsünde eğitim gören öğrencilerin kampüsün rekreasyon amaçlı mekanlarının kullanımı ile ilgili kişisel görüşlerinin alınması ve bu alanların yeterliliklerinin değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

II. MATERYAL ve METOT

Çalışma alanı Düzce ilinde bulunan yaklaşık 168 ha arazi üzerinde kurulu olan Düzce Üniversitesi Konuralp (Merkez) Kampüsüdür (Şekil 1). Düzce Üniversitesi Konuralp kampüsünde 11 fakülte, 1 enstitü, 2 meslek yüksekokulu, 1 yüksekokul, 1 araştırma hastanesi, 30 araştırma merkezi, merkez

kütüphane, sosyal tesis, şenliklerin yapıldığı ortak alan, spor merkezi (stadyum, olimpik yüzme havuzları, tenis, voleybol ve basketbol sahaları, kapalı spor salonu, fitness salonu vb.) ve sosyal aktivite alanları bulunmaktadır. Yapısal alanların dışında rekreasyonel ihtiyaçları karşılama için geniş yeşil alanları, piknik alanı ve yapımı halen devam etmekte olan botanik bahçesi de bulunmaktadır.



Şekil 1. Düzce Üniversitesi Konuralp Kampüsü

Araştırmanın evreni Düzce Üniversitesi Konuralp kampüsünde çalışmanı yapıldığı Şubat-Haziran 2019 tarihleri arasında 11 fakülte ve 2 meslek yüksekokulunda eğitim-gören 15.339 ön lisans ve lisans öğrencilerinden oluşmaktadır (Tablo 1). Evreni temsil edecek örneklem büyüklüğünün belirlenmesinde %95 güven düzeyi ve %5 hata payı dikkate alınarak 375 öğrenciye ulaşılması gerektiği belirlenmiştir [14]. Çalışma kapsamında 2019 yılı Şubat-Haziran ayları arasında 388 öğrenci ile yüz yüze görüşme yöntemiyle anket çalışması yapılarak veriler elde edilmiştir.

Tablo 1. Araştırma kapsamında anket uygulanan fakülte/meslek yüksekokulları ve anket sayısı

| Eğitim alanı | Fakülte | Cinsiyet | Sayı | Elde edilen anket sayısı |
|-------------------------------|--------------------------|----------|------|--------------------------|
| Fen | Orman Fakültesi | Kız | 245 | 17 |
| | | Erkek | 440 | 13 |
| | Fen Edebiyat Fakültesi | Kız | 1143 | 16 |
| | | Erkek | 586 | 14 |
| | Mühendislik Fakültesi | Kız | 810 | 32 |
| | | Erkek | 2225 | 23 |
| | Teknoloji Fakültesi | Kız | 407 | 12 |
| | | Erkek | 1781 | 31 |
| | Teknik Eğitim Fakültesi | Kız | 3 | 4 |
| | | Erkek | 58 | 6 |
| Ormancılık Meslek Yüksekokulu | Kız | 16 | 9 | |
| | Erkek | 75 | 11 | |
| Sosyal | İşletme Fakültesi | Kız | 1563 | 27 |
| | | Erkek | 1551 | 28 |
| | Eğitim Fakültesi | Kız | 1101 | 17 |
| | | Erkek | 402 | 13 |
| | İlahiyat Fakültesi | Kız | 382 | 12 |
| | | Erkek | 151 | 13 |
| | Spor Bilimleri Fakültesi | Kız | 132 | 17 |
| | | Erkek | 431 | 13 |

Tablo 1 (devam). Araştırma kapsamında anket uygulanan fakülte/meslek yüksekokulları ve anket sayısı

| Sağlık | Tıp Fakültesi | Kız | 460 | 17 |
|--------------------------------------|---------------|-------|---------------|------------|
| | | Erkek | 381 | 13 |
| Sağlık Bilimleri Fakültesi | | Kız | 410 | 11 |
| | | Erkek | 109 | 9 |
| Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu | | Kız | 356 | 7 |
| | | Erkek | 121 | 3 |
| Toplam | | | 15.339 | 388 |

Çalışmada uygulanan anket formunun oluşturulmasında konuyla ilgili literatür taraması yapılmış; Tolon [15], Erçevik [16], Ayvacı [4], Çınar [17], Düzenli [18], Erçevik ve Önal [12], Düzenli ve diğ. [19], çalışmalarından yararlanılmıştır. Çalışmada kullanılan anket formu 4 bölüm, 17 soru ve 25 yargıdan oluşmaktadır. Anketin birinci bölümünde öğrenciler hakkında genel bilgiler 6 farklı soru ile sorgulanmıştır. Anketin ikinci bölümünde 7 farklı soru ve 14 yargı ile öğrencilerin kampüsteki açık ve yeşil alan kullanımı ve yeterliliği ele alınmıştır. Anketin üçüncü bölümünde 2 soru ve 11 yargı ile öğrencilere göre kampüsteki sporla ilgili alanların kullanımı ve yeterliliği ölçülmüştür. Anketin dördüncü bölümünde 2 soru ile kampüsteki kültürel alanların yeterliliği ve öğrencilerin kampüste yer almasını istedikleri alanlar sorgulanmıştır. Elde edilen anket sonuçları SPSS 22.0 programında kodlanarak veri seti oluşturulmuştur [20]. Oluşturulan veri seti üzerinden yapılan tanımlayıcı istatistiklerle frekans dağılımları ve ortalamalar bulunmuştur. Yargılar arasında bir ilişki olup olmadığına da ki-kare analizi yapılarak bakılmıştır.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

A. GEÇERLİLİK VE GÜVENİRLİK ANALİZİ

Tablo 2’de çalışma kapsamında elde edilen verilere yapılan geçerlilik ve güvenilirlik analizine ait sonuçlar yer almaktadır. Çalışma kapsamında uygulanan anketlerin güvenilirlik analizi Cronbach Alpha katsayısı ile hesaplanmıştır. Anketlerin geçerlilik analizi ise örnekleme yeterlilik ölçüsü (KMO) ve Bartlett’s küresellik testi ile ortaya konmuştur. Uygulanan analizlerin sonucunda tüm veriler için ölçeğin güvenilirlik değeri 0,824 olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan alt ölçeklerin güvenilirlik sonuçlarının ise 0,772 ve 0,776 olduğu hesaplanmıştır. Tüm bu sonuçların güvenilirlik açısından herhangi bir sorun teşkil etmediği belirlenmiştir. Ölçeğin geçerliliğini belirlemek için yapılan analizler sonucunda KMO değeri 0,785 ve Bartlett’in Küresellik testi sonucu 2298,696; serbestlik derecesi (df) 300 ve önem düzeyi de (p) 0,000 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar çalışma kapsamında kullanılan ölçeğin geçerlilik açısından herhangi bir sorun oluşturmadığını göstermektedir [21,22].

Tablo2. Kullanılan anketin güvenilirlik ve geçerlilik sonuçları

| Çalışma Türü | Güvenilirlik Sonucu Cronbach Alpha Katsayısı | Geçerlilik Analizi | |
|---|---|--------------------|--------------------|
| | | KMO Değeri | Bartlett Değeri |
| Kampüsün yeşil alanlarının çok sık kullanılmama nedeni | 0,772 | | |
| Kampüs içindeki yürüyüş yollarının yetersiz görülme nedenleri | 0,776 | 0,785 | 2298,696 |
| Tüm yargılar | 0,824 | | |

B. ÖĞRENCİLERE AİT GENEL BİLGİLER

Çalışmaya katılan öğrencilerin cinsiyetlerine bakıldığında; %51’inin kız, %49’unun erkek olduğu; yaşlarına bakıldığında %59,8’inin 21-23 yaş arasında, %34,8’inin 20 ve daha altı yaşta olduğu

görülmektedir. Öğrencilerin eğitim alanları değerlendirildiğinde %48,4'ünün fen alanında, %36,1'inin sosyal alanında ve %15,5'inin sağlık alanında eğitim gördüğü belirlenmiştir. Öğrencilerin sınıf düzeylerine bakıldığında %39,7'sinin 2. sınıfta, 31,7'sinin 3. sınıfta ve %17,3'ünün 4. sınıfta okuduğu görülmektedir. Öğrencilerin konakladıkları yerler değerlendirildiğinde %35,6'sının öğrenci evlerinde, %25,5'inin özel yurt/apart dairelerde ve %20,4'ünün devlet yurdunda kaldığı belirlenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Öğrencilere ait genel bilgiler

| Kullanıcıların genel özellikleri | | Sayı (N) | Oran (%) |
|----------------------------------|------------------------|-------------|-------------|
| Cinsiyet | Kız | 198 | 51,0 |
| | Erkek | 190 | 49,0 |
| Yaş | 20 ve daha düşük yaş | 135 | 34,8 |
| | 21-23 arası yaş | 232 | 59,8 |
| | 24 ve daha büyük yaş | 21 | 5,4 |
| Eğitim Alanı | Fen | 188 | 48,4 |
| | Sosyal | 140 | 36,1 |
| | Sağlık | 60 | 15,5 |
| Sınıf | 1. sınıf | 44 | 11,3 |
| | 2. sınıf | 154 | 39,7 |
| | 3. sınıf | 123 | 31,7 |
| | 4. sınıf | 67 | 17,3 |
| Konaklama Yeri | Devlet yurdu | 79 | 20,4 |
| | Özel yurt/apart daire | 99 | 25,5 |
| | Öğrenci evi | 138 | 35,6 |
| | Aile ile | 63 | 16,2 |
| | Günübirlik gidip gelme | 9 | 2,3 |
| Toplam | | 388 | 100 |

C. KAMPÜSÜN AÇIK VE YEŞİL ALANLARININ KULLANIMI VE YETERLİLİĞİ

Ankete katılan öğrencilerin %52,6'sının kampüste günlük ortalama 5-6 saat geçirdikleri ve öğrencilerin %70,4'ünün kampüsteki yeşil alanlarını günlük 1-3 saat arası kullandıkları belirlenmiştir. Öğrencilerin hafta içi yeşil alanları kullanma sıklığına bakıldığında %28,6'sının 4 saat ve üzeri, 25,5'inin 2 saat kullandıkları, hafta sonu yeşil alanları kullanma sıklığına bakıldığında ise %28,9'unun 1 saat ve %28,9'unun 2 saat kullandıkları görülmüştür. Kampüsteki yeşil alanları öğrencilerin %38,7'si ders sonrası kullandığını ve %30,9'u ise dersleri olmadığı zamanlar kullandığını belirtmiştir (Tablo 4). Erçevik ve Önal (2011) üniversite kampüslerinde sosyal mekânların kullanımları üzerinde yaptıkları çalışmalarında üniversite öğrencilerinin üniversitelerinin sosyal ve kültürel alanlarını en fazla dersleri olmadığı zamanlarda daha sonra da ders öncesi ve sonrası zamanlarda kullandıklarını belirtmişlerdir [12]. McFarland ve diğ. (2008) Texas State Üniversitesi'nde lisans öğrencilerinin kampüs yeşil alanlarının kullanımı ile yaşam kalitesi algıları arasındaki ilişkiyi araştırdıkları çalışmada; öğrencilerin %66,8'inin kampüs yeşil alanlarını yüksek düzeyde kullandıklarını belirtmişlerdir [23].

Tablo 4. Öğrencilerin kampüsteki açık ve yeşil alan kullanımları

| | Seçenekler | Sayı (N) | Oran (%) |
|--|------------------------|-------------|-------------|
| Kampüste günlük ortalama kaç saat geçiriyorsunuz? | 1-2 saat | 30 | 7,7 |
| | 3-4 saat | 44 | 11,3 |
| | 5-6 saat | 204 | 52,6 |
| | 7 saat ve üstü | 110 | 28,4 |
| Kampüsteki yeşil alanları ne sıklıkla kullanıyorsunuz? | Kullanmıyorum | 89 | 22,9 |
| | Günlük 1-3 saat | 273 | 70,4 |
| | Günlük 4-6 saat | 26 | 6,7 |

Tablo 4 (devam). Öğrencilerin kampüsteki açık ve yeşil alan kullanımları

| | | | |
|---|--------------------------|------------|-------------|
| Hafta içi yeşil alanları ne sıklıkla kullanıyorsunuz? | Kullanmıyorum | 50 | 12,9 |
| | 1 saat | 86 | 22,2 |
| | 2 saat | 99 | 25,5 |
| | 3 saat | 42 | 10,8 |
| | 4 saat ve üzeri | 111 | 28,6 |
| Hafta sonu yeşil alanları ne sıklıkla kullanıyorsunuz? | Kullanmıyorum | 89 | 22,9 |
| | 1 saat | 112 | 28,9 |
| | 2 saat | 112 | 28,9 |
| | 3 saat | 60 | 15,5 |
| | 4 saat ve üzeri | 15 | 3,3 |
| Kampüsteki yeşil alanları en fazla hangi zaman diliminde kullanıyorsunuz? | Ders öncesi | 52 | 13,4 |
| | Ders sonrası | 150 | 38,7 |
| | Dersim olmadığı zamanlar | 120 | 30,9 |
| | Tatil günlerinde | 33 | 8,5 |
| | Hiçbir zaman | 33 | 8,5 |

Öğrencilerin cinsiyet değişkeni ile kampüsteki yeşil alanları kullanma sıklığı arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Kız öğrencilerin erkek öğrencilere oranla yeşil alanları daha fazla günde 1-3 saat arası kullandıkları belirlenmiştir. McFarland ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada erkek öğrencilerin kadın öğrencilerden daha yüksek oranda yeşil alanları kullanma eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir [23].

Öğrencilerin üniversite eğitim alanları ile kampüste günlük ortalama geçirdikleri saat arasında istatistiksel anlamda bir ilişki bulunmaktadır ($p<0,05$). Fen ve sosyal alanında eğitim gören öğrencilerin en çok 5-6 saat arasında kampüste zaman geçirdikleri, sağlık alanında eğitim gören öğrencilerin ise 7 saatten daha fazla zaman geçirdikleri belirlenmiştir. Bunda sağlık alanında eğitim gören öğrencilerin kampüste bulunan üniversite hastanesinde uygulama dersleri için çalışmalarının etkili olduğu söylenebilir.

Öğrencilerin sınıf düzeyleri ile kampüste günlük ortalama geçirdikleri saat, kampüsteki yeşil alanları kullanma sıklığı, hafta içi yeşil alanları kullanma sıklığı ve hafta sonu yeşil alanları kullanma sıklığı arasında istatistiksel anlamda bir ilişki bulunmaktadır ($p<0,05$). Kampüste 5 saat ve üstü vakit geçirenlerin çoğunlukla 3. sınıfta okuyan öğrencilerin olduğu belirlenmiştir. Kampüsteki yeşil alanları hem gün içerisinde, hem de hafta içi ve hafta sonu günlerinde en çok 1. sınıfta okuyan öğrencilerin kullandığı görülürken; 2. sınıfta okuyan öğrencilerin ise yeşil alanları tüm bu kullanım zamanlarında en fazla kullanmayan grup oldukları görülmüştür. McFarland ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada üniversite öğrencilerinin sınıf düzeyi arttıkça kampüsteki yeşil alan kullanımlarının azaldığını belirtmektedirler [23].

Öğrencilerin yeşil alanları kullanma amaçları değerlendirildiğinde arkadaşları ile sohbet etme ($1,45\pm 0,498$) ve sigara içme ($1,66\pm 0,473$) en etkili kullanma amacı olarak görülmekteyken; ders çalışma ($1,80\pm 0,401$), top oynama ($1,86\pm 0,338$) ve seyir amaçlı ($1,89\pm 0,311$) olarak kullanma en az etkili amaç olarak görülmektedir (Tablo 5). Düzenli (2010) kampüs açık mekân olanaklarını gençlerin psikososyal yapısına bağlı olarak incelediği araştırmasında kampüs alanındaki yeşil alanları öğrencilerin %43 oranla sohbet etme amacıyla kullandıklarını belirlemiştir [18]. McFarland ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada üniversite öğrencilerinin kampüsteki yeşil alanları daha çok sosyalleşmek için kullandıklarını belirtmişleridir [23]. Abu-Ghazze (1999) Ürdün Üniversitesi'nde davranış araştırmalarının kampüs tasarımına iletilmesi konulu araştırmasında; katılımcıların kampüs yeşil alanlarını daha çok sosyal etkileşim için tercih ettiklerini ortaya koymuştur [24].

Tablo 5. Öğrencilerin yeşil alanları kullanma amaçları

| Seçenekler | Arit. Ort* | St. Sapma |
|-------------|------------|-----------|
| Sohbet etme | 1,45 | 0,498 |
| Sigara içme | 1,66 | 0,473 |

Tablo 5 (devam). Öğrencilerin yeşil alanları kullanma amaçları

| | | |
|---------------------|------|-------|
| Uzanma/dinlenme | 1,70 | 0,457 |
| Yeme-içme | 1,73 | 0,482 |
| Müzik çalma/dinleme | 1,77 | 0,434 |
| Piknik yapmak | 1,79 | 0,410 |
| Ders çalışma | 1,80 | 0,401 |
| Top oynama | 1,86 | 0,338 |
| Seyir | 1,89 | 0,311 |

*1: Evet, 2: Hayır

Yeşil alanları kullanma amaçlarından sohbet etme yargısı ile öğrencilerin cinsiyet değişkeni arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Kız öğrencilerin erkek öğrencilerden daha fazla oranda bu yargıya katılım gösterdikleri belirlenmiştir. Speake ve diğ. (2013) Liverpool Hope Üniversitesi'nde kampüs yeşil alanlarının kullanımı üzerine yaptıkları araştırmada; kız öğrencilerin yeşil alanları daha çok sosyalleşme için kullanırken erkek öğrencilerin ise spor amaçlı kullandıklarını belirtmişlerdir [25].

Öğrencilerin üniversite eğitim alanları ile yeşil alanları kullanma amaçlarından sohbet etme ve yeme içme yargıları arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Fen ve sosyal alanında eğitim gören öğrencilerin sağlık alanında eğitim gören öğrencilere oranla yeşil alanları daha çok sohbet etme amaçlı kullandıkları belirlenmiştir. Sosyal ve sağlık alanında eğitim gören öğrencilerin fen alanında eğitim gören öğrencilere oranla yeşil alanları daha çok yeme-içme amaçlı kullandıkları görülmüştür.

Öğrencilerin sınıf düzeyleri ile yeşil alanları kullanma amaçlarından sohbet etme, ders çalışma, müzik çalma/dinleme yargıları arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Yeşil alanları sohbet etme amaçlı olarak en çok 2. sınıfta okuyan öğrencilerin, ders çalışma amaçlı olarak en çok 3. ve 4. sınıfta okuyan öğrencilerin ve müzik çalma/dinleme amaçlı en çok 1. sınıfta okuyan öğrencilerin kullandıkları belirlenmiştir.

Öğrencilerin kampüsteki yeşil alanları kullanmama nedenlerine bakıldığında sırasıyla en çok “yeşil alanları yeterli bulmadıkları ($2,22\pm 1,138$)”, “yeşil alanları cazip bulmadıkları ($2,41\pm 1,243$)”, yeşil alanları mevsimlik kullanımlar açısından korunaklı bulmadıkları (gölgeleme/yağmur/rüzgâr vb.) ($2,45\pm 1,175$)”, “yeşil alanlardaki donatı elemanlarını (oturma, çöp, aydınlatma) yeterli bulmadıkları ($2,45\pm 1,152$)” ve “mekânda ilgi çekici doğal alanların yer almadığı (göl, gölet, nehir vb.) ($2,45\pm 1,251$)” yargıları gelmektedir (Tablo 6). Ayvacı (2009) kampüslerdeki dış mekân tasarımında kullanıcı gereksinimlerini saptamaya yönelik yaptığı araştırmasında ankete katılan İstanbul Teknik Üniversitesi ve Ege Üniversitesinde okuyan öğrencilerin kampüs alanlarındaki ağaçlık ve çim alanları yeterli buldukları belirlenmiştir [4]. Erçevik ve Önal (2011) yaptıkları çalışmalarında üniversite öğrencilerinin kampüslerindeki sosyal ve kültürel alanları kullanmama nedenleri arasında en fazla etkinlik alanlarını yeterli bulmamaları ve cazip bulmamaları gelmektedir. Yine aynı çalışmada öğrencilerin büyük çoğunluğu etkinlik alanlarına ulaşmada problem yaşamadıklarını belirtmişlerdir [12].

Tablo 6. Öğrencilerin kampüsteki yeşil alanları kullanmama nedenleri

| Seçenekler | Arit. Ort* | St. Sapma |
|--|------------|-----------|
| Yeşil alanları yeterli bulmuyorum | 2,22 | 1,138 |
| Yeşil alanları cazip bulmuyorum | 2,41 | 1,243 |
| Yeşil alanları mevsimlik kullanımlara korunaklı bulmuyorum (gölgeleme/yağmur/rüzgar..) | 2,45 | 1,175 |
| Yeşil alanlardaki donatı elemanlarını (oturma, çöp, aydınlatma) yeterli bulmuyorum | 2,45 | 1,152 |
| Mekanda ilgi çekici doğal alanların yer almaması (göl, gölet, nehir vb.) | 2,45 | 1,251 |
| Değişik renk-form ve dokuya sahip bitkilerin yer almaması (çiçek/ağaç/çalı/meyve) | 2,51 | 1,114 |
| Yeşil alanları güvenli bulmuyorum (sokak hayvanları vb.) | 2,55 | 1,228 |

Tablo 6 (devam). Öğrencilerin kampüsteki yeşil alanları kullanmama nedenleri

| | | |
|--|------|-------|
| Alanda sanatsal öğeleri (heykel, plastik objeler vb.) yetersiz buluyorum | 2,61 | 1,223 |
| Yeşil alanlarda geçirecek kadar boş zamanım yok | 2,64 | 1,156 |
| Yeşil alanların çok gürültülü olması | 2,65 | 1,140 |
| Yeşil alanları temiz ve bakımlı bulmuyorum | 2,70 | 1,146 |
| Yeşil alanların çok fazla kalabalık olması | 2,71 | 1,219 |
| Yeşil alanlarda vakit geçirecek arkadaşım yok | 2,84 | 1,274 |
| Yeşil alanlara ulaşım problemi yaşıyorum | 3,19 | 1,225 |

*1: Kesinlikle katılıyorum, 2: Katılıyorum, 3: Kararsızım, 4: Katılmıyorum, 5: Kesinlikle katılmıyorum

Öğrencilerin sınıf düzeyleri ile kampüsteki yeşil alanları kullanmama nedenleri yargılarından “yeşil alanları cazip bulmuyorum”, “yeşil alanlardaki donatı elemanlarını (oturma, çöp, aydınlatma) yeterli bulmuyorum”, “yeşil alanlarda değişik renk-form ve dokuya sahip bitkilerin yer almaması (çiçek/ağaç/çalı/meyve)”, “yeşil alanlara ulaşım problemi yaşıyorum”, “yeşil alanları temiz ve bakımlı bulmuyorum” yargıları arasında istatistiksel anlamda bir ilişki bulunmaktadır ($p<0,05$). Yeşil alanların cazip olmadığına 1. ve 3. sınıfta okuyan öğrenciler en fazla oranda katılırken; yeşil alanlardaki donatı elemanlarının (oturma, çöp, aydınlatma) yeterli olmadığına 1. sınıfta okuyan öğrencilerin en fazla katılım gösterdikleri görülmüştür. 4. sınıfta okuyan öğrencilerin yeşil alanlarda değişik renk-form ve dokuya sahip bitkilerin olmamasına, 3. sınıfta okuyan öğrencilerin ise yeşil alanların temiz ve bakımlı olmamasına diğer sınıflarda okuyan öğrencilerden daha düşük oranda katılım gösterdikleri belirlenmiştir.

D. KAMPÜSÜN SPORLA İLGİLİ ALANLARININ KULLANIMI VE YETERLİLİĞİ

Ankete katılan öğrencilerin %59,8’inin kampüsteki spor alanlarını kullandıkları, %39,2’sinin spor alanlarını hafta sonları kullandıkları, %34,6’sının da dersleri olmadıkları zaman kullandıkları belirlenmiştir (Tablo 7). Öğrenciler %29,9 oranla en çok yürüyüş yollarını kullandıklarını ve %13,1 oranla fitness salonunu kullandıklarını belirtmişlerdir.

Tablo7. Öğrencilerin kampüs spor alanlarını kullanımları

| | | Sayı (N) | Oran (%) |
|--|---------------------------------|-------------|-------------|
| Kampüsteki spor alanlarını kullanıyor musunuz? | Evet | 232 | 59,8 |
| | Hayır | 156 | 40,2 |
| Kampüsteki spor alanlarını ne zaman kullanıyorsunuz? | Hafta içi | 78 | 20,1 |
| | Hafta sonu | 152 | 39,2 |
| | Her zaman | 44 | 11,3 |
| | Hiçbir zaman | 114 | 29,4 |
| Kampüsteki spor alanları en fazla hangi zaman diliminde kullanıyorsunuz? | Ders öncesi | 62 | 16 |
| | Ders sonrası | 71 | 18,3 |
| | Öğlen arası | 27 | 6,9 |
| | Dersim olmadığı zamanlar | 134 | 34,6 |
| | Hiçbir zaman | 94 | 24,2 |
| Kampüsteki en çok hangi spor alanlarını kullanırsınız? | Yürüyüş yolları | 116 | 29,9 |
| | Fitnes salonu | 51 | 13,1 |
| | Yüzme havuzu | 40 | 10,3 |
| | Futbol (stadyum) | 42 | 10,8 |
| | Basketbol | 36 | 9,3 |
| | Voleybol | 32 | 8,2 |
| | Tenis | 27 | 7,0 |
| | Kapalı spor salonu | 44 | 11,4 |

Öğrencilerin cinsiyet değişkeni ile kampüsteki spor alanlarını kullanıp kullanma durumu ve en çok kullandıkları spor alanları türü arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Erkek

öğrencilerin kız öğrencilere oranla spor alanlarını daha çok kullandıkları ve futbol alanlarını tercih ettikleri belirlenmiştir. Müderrisoğlu ve Uzun (2004) üniversite öğrencilerinin rekreasyonel eğilimlerini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmalarında cinsiyetle futbol oynamak arasında %59 oranında ilişki olduğunu ve erkek öğrencilerin futbolu tercih ettiklerini belirlemişlerdir [26]. Coakley ve White (1992) ve Greendorfer (1993) tarafından yapılan benzer çalışmalarda da erkeklerin kadınlara oranla spor alanlarını daha çok tercih ettikleri belirlenmiştir [27,28].

Öğrencilerin üniversite eğitim alanları ile kampüsteki spor alanlarını kullanıp kullanma durumu arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Sağlık ve sosyal alanında eğitim gören öğrencilerin fen alanında eğitim gören öğrencilere oranla daha çok spor alanlarını kullandıkları görülmüştür. Sağlık alanında eğitim gören öğrencilerin yüzme havuzlarını diğer eğitim alanlarında okuyan öğrencilere oranla daha çok tercih ettikleri görülmüştür.

Ankete katılan öğrencilerin %70,4'ü yürüyüş yollarını yetersiz bulduklarını belirtmişlerdir. Öğrenciler kampüsteki spor alanlarını değerlendirdiğinde ise %44,3'ü yüzme havuzlarını, %58,5'i tenis kortlarını, %55,4'ü kapalı spor salonlarını ve %46,4'ü ise fitness salonunu yetersiz bulurken; %39,2'si basketbol sahalarını, %39,9'u voleybol sahalarını ve %39,7'si futbol sahalarını (Stadyum) yeterli bulmaktadır (Tablo 8). Öğrencilerin basketbol, voleybol ve futbol sahalarını yeterli bulmalarının nedeni olarak devlet yurtlarının bu imkânlarla sahip olması ve devlet yurdunda kalan öğrencilerin ihtiyaçlarını buralarda karşılamasının etkili olduğu söylenebilir. Ayvacı (2009) yaptığı araştırmasında ankete katılan İstanbul Teknik Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %40'ı basketbol sahasını, %40'ı tenis sahasını, %43'ü stadyumu yeterli bulurken, %43'ü voleybol sahasını ve %39'u yüzme havuzunu yetersiz bulmaktadır. Ege Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %51'i stadyumu, %65'i yüzme havuzunu yeterli bulurken, %40'ı basketbol sahasını, %43'ü voleybol sahasını ve %37'si tenis sahasını yetersiz bulmaktadır. Yine aynı çalışmada İstanbul Teknik Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %38'i "kampüsteki yaya yolları dar" önermesine katılıyorum derken, Ege Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %41'i kesinlikle katılıyorum yanıtını vermiştir [4].

Tablo 8. Kampüs spor alanlarının öğrenciler tarafından değerlendirilmesi

| | | Sayı (N) | Oran (%) |
|-------------------------|-----------------|-------------|-------------|
| Yürüyüş yolları | Yeterli | 84 | 21,6 |
| | Yetersiz | 273 | 70,4 |
| | Fikrim yok | 31 | 8,0 |
| Yüzme havuzu | Yeterli | 127 | 32,7 |
| | Yetersiz | 172 | 44,3 |
| | Fikrim yok | 89 | 22,9 |
| Tenis kortu | Yeterli | 61 | 15,7 |
| | Yetersiz | 227 | 58,5 |
| | Fikrim yok | 100 | 25,8 |
| Basketbol sahası | Yeterli | 152 | 39,2 |
| | Yetersiz | 141 | 36,3 |
| | Fikrim yok | 95 | 24,5 |
| Voleybol sahası | Yeterli | 155 | 39,9 |
| | Yetersiz | 134 | 34,6 |
| | Fikrim yok | 99 | 25,5 |
| Futbol sahası (Stadyum) | Yeterli | 154 | 39,7 |
| | Yetersiz | 113 | 29,1 |
| | Fikrim yok | 121 | 31,2 |
| Kapalı spor salonu | Yeterli | 77 | 19,8 |
| | Yetersiz | 215 | 55,4 |
| | Fikrim yok | 96 | 24,8 |
| Fitness salonu | Yeterli | 171 | 44,7 |
| | Yetersiz | 180 | 46,4 |
| | Fikrim yok | 37 | 9,5 |

Yapılan analizler sonucunda öğrencilerin cinsiyeti ile kampüs spor alanlarında yürüyüş yollarını yeterli bulup bulmaması ve futbol sahalarnı yeterli bulup bulmaması arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Kız öğrenciler yürüyüş yollarını yetersiz bulurken; erkek öğrencilerin ise futbol sahalarnı yetersiz buldukları belirlenmiştir.

Öğrencilerin eğitim alanları ile kampüs spor alanlarından voleybol sahalarnı ve futbol sahalarnı yeterli bulup bulmamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Sosyal alanında eğitim gören öğrenciler için kampüsteki voleybol sahalarnı, futbol sahalarnı ve fitness salonu yeterli görülürken; en çok sağlık alanında eğitim gören öğrenciler için bu alanlar yetersiz görülmüştür.

Öğrencilerin sınıf düzeyleri ile kampüs spor alanlarından yüzme havuzunun yeterli olup olmaması, basketbol sahalarnı yeterli olup olmaması, voleybol sahalarnı yeterli olup olmaması ve kapalı spor salonunun yeterli olup olmaması arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Kampüs spor alanlarından yüzme havuzlarını, basketbol sahalarnı 2. sınıfta okuyan öğrencilerin; kapalı spor salonları ile voleybol sahalarnı ise 4. sınıfta okuyan öğrencilerin diğer sınıf düzeylerinde okuyan öğrencilere oranla daha yetersiz gördükleri belirlenmiştir.

Ankete katılan öğrencilerin kampüs içindeki yürüyüş yollarını yetersiz görme nedenleri değerlendirildiğinde sırasıyla en çok kampüste “taşıt ve yaya trafiğinin ayrılmamış olmasından ($2,02\pm0,982$)”, “yolların görsel açıdan tatmin edici olmamasından ($2,06\pm1,038$)” ve “yolların çok eğimli olmasından ($2,09\pm1,041$)” kaynaklandığı belirlenmiştir (Tablo 9). Ayvacı (2009) yaptığı araştırmasında ankete katılan İstanbul Teknik Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %38’i “kampüsteki yaya yolları dar” önermesine ‘katılıyorum’ derken, Ege Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %24,ü ‘kesinlikle katılıyorum’ yanıtını vermiştir [4].

Tablo 9. Öğrencilerin kampüsteki yürüyüş yollarını değerlendirmeleri

| Seçenekler | Arit. Ort* | St. Sapma |
|---|------------|-----------|
| Taşıt ve yaya trafiğinin ayrılmamış olması | 2,02 | 0,982 |
| Yolların görsel açıdan tatmin edici olmaması | 2,06 | 1,038 |
| Yolların çok eğimli olması | 2,09 | 1,041 |
| Yaya kaldırımlarının dar olması | 2,21 | 0,991 |
| Engelliler için düzenleme yapılmamış olması | 2,26 | 1,054 |
| Yaya yollarında kullanılan döşeme elemanlarının yürümeye uygun olmaması | 2,29 | 1,098 |
| Yollarda gölgelendirme amaçlı bitkilendirmenin olmaması | 2,30 | 1,054 |
| Yol kenarlarında bank vb. oturma mekânların yeterli olmaması | 2,33 | 1,121 |
| Yollarda merdivenlerin çok fazla olması | 2,36 | 1,138 |
| Yönlendirme ve bilgilendirme levhalarının yeterli olmaması | 2,43 | 1,036 |
| Aydınlatma elemanlarının eksik olması | 2,68 | 1,078 |

*1: Kesinlikle katılıyorum, 2: Katılıyorum, 3: Kararsızım, 4: Katılmıyorum, 5: Kesinlikle katılmıyorum

Yapılan değerlendirmeler sonucunda öğrencilerin cinsiyet değişkeni ile kampüsteki yürüyüş yollarını yetersiz görme yargılarından “yol kenarlarında bank vb. oturma mekânlarının yeterli olmaması” ve “yaya yollarında kullanılan döşeme elemanlarının yürümeye uygun olmaması” yargıları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Kız öğrencilerin erkek öğrencilere göre yürüyüş yollarında bank vb. oturma mekânlarının olmaması ve yollarda kullanılmış olan döşeme elemanlarının yürüyüş açısından uygun olmaması yargılarına daha fazla oranda katıldıkları belirlenmiştir.

Öğrencilerin üniversite eğitim alanları ile kampüsteki yürüyüş yollarını yetersiz görme yargılarından “taşıt ve yaya trafiğinin ayrılmamış olması” yargısı arasında istatistiksel anlamda bir ilişki bulunmaktadır ($p<0,05$). Sosyal alanda eğitim gören öğrencilerin taşıt ve yaya trafiğinin ayrılmamış olması yargısına diğer alanda eğitim gören öğrencilere göre daha yüksek oranda katıldıkları belirlenmiştir.

Öğrencilerin sınıf düzeyleri ile kampüsteki yürüyüş yollarını yetersiz görme yargılarından “yollarda gölgelendirme amaçlı bitkilendirmenin olmaması” ve “aydınlatma elemanlarının eksik olması” yargıları arasında istatistiksel anlamda bir ilişki bulunmaktadır ($p<0,05$). 2. sınıfta okuyan öğrenciler yollarda gölgelendirme sağlayacak bitkilendirmelerin olmadığı yargısına diğer sınıflarda okuyan öğrencilerden daha az katılmaktadırlar. 4. sınıf öğrencilerinin yollardaki aydınlatma elemanlarının eksik olması yargısına diğer sınıflarda okuyan öğrencilerden daha çok katıldıkları görülmektedir.

D. KAMPÜSTEKİ KÜLTÜREL ALANLARIN YETERLİLİĞİNİN ANALİZİ

Öğrenciler kampüsteki şenlik/konser alanlarını %56,7 oranında, konferans alanlarını %41,5 oranında ve tiyatro, sergi vb. alanları da %53,6 oranında yetersiz bulduklarını belirtmişlerdir. Öğrenciler kampüsteki yeme-içme alanlarını değerlendirdiklerinde %66’sı kafe-restoranları, %61,9’u ise açık mekânlarda yeme içme olanaklarını yetersiz bulmaktadır. Öğrencilerin %43,6’sı otoparkları yetersiz bulurken, %21,4’ü otoparkların yeterliliği konusunda fikirlerinin olmadığını belirtmiştir (Tablo 10). Öğrencilerin otopark alanlarını yetersiz bulmalarındaki en büyük etkenin araçların yollara park edilmesi ve araç trafiğini oldukça etkilemesi bunun yanı sıra; fikri olmayan öğrencilerin sayısının çokluğunun da öğrencilerin büyük kısmının araç sahibi olmamalarından kaynaklandığı söylenebilir. Ayvacı (2009) yaptığı araştırmasında ankete katılan Ege Üniversitesi öğrencilerinin %70’inin kampüsteki şenlik alanı için ‘yetersiz’ yanıtını verdiğini belirtmiştir. Yine aynı çalışmada ankete katılan İstanbul Teknik Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %27’si kampüsteki otopark alanlarının yeterliliği hakkında ‘fikrim yok’ yanıtını verirken, Ege Üniversitesinde okuyan öğrencilerin %29’u ‘yeterli’ yanıtını vermiştir [4].

Tablo 10. Kampüsün kültürel alanlarının öğrenciler tarafından değerlendirilmesi

| | | Sayı (N) | Oran (%) |
|---------------------------------|-----------------|-------------|-------------|
| Şenlik/konser alanları | Yeterli | 88 | 22,7 |
| | Yetersiz | 220 | 56,7 |
| | Fikrim yok | 80 | 20,6 |
| Konferans salonu | Yeterli | 149 | 38,4 |
| | Yetersiz | 161 | 41,5 |
| | Fikrim yok | 78 | 20,1 |
| Tiyatro, sergi vb. alanları | Yeterli | 121 | 31,2 |
| | Yetersiz | 208 | 53,6 |
| | Fikrim yok | 59 | 15,2 |
| Kafe-Restoran | Yeterli | 47 | 12,1 |
| | Yetersiz | 256 | 66,0 |
| | Fikrim yok | 85 | 21,9 |
| Açık mekânda yeme içme alanları | Yeterli | 65 | 16,8 |
| | Yetersiz | 240 | 61,9 |
| | Fikrim yok | 83 | 21,4 |
| Otopark | Yeterli | 136 | 35,1 |
| | Yetersiz | 169 | 43,6 |
| | Fikrim yok | 83 | 21,4 |

Öğrencilerin eğitim alanları ile kampüsün kültürel alanlarından tiyatro vb. alanlarının yeterli olup olmaması ve konferans salonlarının yeterli olup olmaması arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Sosyal alanında eğitim gören öğrenciler için kampüsteki tiyatro, sergi vb. alanlar daha yüksek oranda yetersiz görülürken; fen alanında eğitim gören öğrenciler için konferans salonları daha yüksek oranda yetersiz görülmüştür.

Öğrencilerin sınıf düzeyleri ile kampüsün kültürel alanlarından konferans salonlarının yeterli olup olmaması, açık mekânda yeme içme alanlarının yeterli olup olmaması ve otopark alanlarının yeterli olup olmaması arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Öğrencilerin sınıf düzeyi arttıkça konferans salonlarını yeterli bulmadıkları belirlenmiştir. Kampüsün kültürel alanlarından açık mekânda yeme-içme alanlarını sırasıyla 2. ve 3. sınıfta okuyan öğrencilerin, otoparkları ise 2. sınıfta

okuyan öğrencilerin diğer sınıf düzeylerinde okuyan öğrencilere oranla daha yetersiz gördükleri belirlenmiştir.

Ayrıca ankette açık uçlu olarak sorulan “kampüste yapılar dışında kalan açık mekânlarda, yer almasını istedikleri alanlarla” ilgili soruya öğrencilerin çoğu; alışveriş merkezi (AVM), yaşam merkezleri, market, sokak hayvanları için kulübeler ve bisiklet yolları istediklerini belirtmişlerdir.

IV. SONUC

Bu çalışma ile Düzce Üniversitesi merkez kampüsünde eğitim gören öğrencilerin kampüsün rekreasyon amaçlı mekanlarının kullanımı ile ilgili kişisel görüşlerinin alınması ve bu alanların yeterliliklerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda çalışmaya ağırlıklı olarak katılanların kız öğrenci, 21-23 yaş aralığında, fen alanında eğitim aldığı, 2. sınıfta okuduğu ve öğrenci evlerinde konakladıkları belirlenmiştir.

Öğrencilerin kampüste günlük ortalama 5-6 saat geçirdikleri ve kampüsteki yeşil alanları; günlük 1-3 saat arası, hafta içi 4 saat ve üzeri, çoğunlukla ders sonrası ve hafta sonu ise 1-2 saat kullandıkları belirlenmiştir. Kız öğrencilerin yeşil alanları hem daha çok hem de sohbet etmek amaçlı kullandıkları belirlenmiştir. Fen ve sosyal alanında eğitim gören öğrencilerin yeşil alanları sohbet etme amaçlı, 3. ve 4. sınıf öğrencilerinin ise ders çalışma amaçlı kullandıkları görülmüştür. Öğrenciler kampüsteki yeşil alanları yeterli ve cazip bulmadıkları için kullanmadıklarını belirtmişlerdir.

Öğrencilerin yarısından fazlasının kampüsteki spor alanlarını kullandıkları, daha çok hafta sonları ve derslerinin olmadığı zamanlar kullanmayı tercih ettikleri görülmüştür. Erkek öğrencilerin spor alanlarını daha fazla kullandıkları ve futbol alanlarını tercih ettikleri, sağlık ve sosyal alanında eğitim gören öğrencilerin daha fazla spor alanlarını kullandıkları ve sağlık alanında eğitim gören öğrencilerin ise yüzme alanlarını tercih ettikleri belirlenmiştir.

Öğrencilerin büyük bir kısmının yürüyüş yollarını, yüzme havuzlarını, tenis kortlarını, kapalı spor salonlarını ve fitness salonunu yetersiz bulduğu bunun yanı sıra basketbol sahalarını, voleybol sahalarını ve futbol sahalarını (stadyum) yeterli bulduğu ortaya konmuştur. Kız öğrenciler yürüyüş yollarını, erkek öğrenciler ise futbol sahalarını yetersiz bulmuşlardır.

Öğrencilerin yürüyüş yollarını; taşıt ve yaya trafiğinin ayrılmamış olması, yolların görsel açıdan tatmin edici olmaması ve yolların çok eğimli olması nedeniyle yetersiz gördükleri belirlenmiştir. Kız öğrencilerin yol kenarlarında bank vb. oturma elemanlarını yetersiz buldukları ve yollardaki döşemeleri yürüyüş için uygun bulmadıkları belirlenmiştir.

Öğrencilerin kampüsteki şenlik/konser alanlarını, konferans alanlarını ve tiyatro, sergi vb. alanları, kafe-restoranları, açık mekânlarda yeme içme olanaklarını, otoparkları yetersiz buldukları belirlenmiştir. Sosyal alanında eğitim gören öğrenciler kampüsteki tiyatro, sergi vb. alanları, fen alanında eğitim gören öğrenciler ise konferans salonlarını yetersiz görmüşlerdir. Öğrencilerin sınıf düzeyi arttıkça konferans salonlarını yetersiz bulmaktadırlar.

Çalışmanın sonuçlarından yola çıkarak öğrencilerin genel olarak kampüsün rekreasyon amaçlı mekanlarını yeterli bulmadıkları söylenebilir. Öncelikli olarak kampüsün yeşil alanlarını gerek değişik renk-doku- formlarda bitkilendirme ile gerekse su öğeleri ve heykel vb. sanatsal öğeler ile daha cazip hale getirilmelidir. Yeşil alanlarda mevsimlik kullanımlara uygun oturma gruplarına ve yeterli donatı elemanlarına yer verilmelidir. Başboş gezen sokak hayvanları için kulübeler yapılarak belli yerlere toplanmalıdırlar. Spor salonlarından öncelikle yoğun kullanılan fitness salonunun yetersiz kaldığı düşünülerek sayısı artırılmalıdır. Açık alanda voleybol sahalarına yer verilmelidir. Kampüs genelinde yolların eğimli olması nedeniyle yürüyüş yolları kenarlarında oturma-dinlenme alanlarına yer verilmelidir. Otopark yetersizliğinden dolayı yol kenarlarına park etmiş araçlar özellikle toplu taşımalar

açısından oldukça sıkıntı yaratmaktadır. Otopark sorununun çözülmesi gerekmektedir. Kültürel alanlardan sinema, tiyatro ve sergi salonlarına ihtiyaç vardır. Kampüs genelinde kafe, restoran ve açık alanda yeme imkanı veren tesislerin sayısı arttırılmalıdır. Ayrıca öğrencilerin kampüs alanında ihtiyaç olduğunu belirttiği AVM, sinema salonları, yaşam merkezleri, bay-bayan kuaför, market ve bisiklet yolları vb. kullanımlara yer verilmelidir.

Sonuç olarak; Düzce üniversitesi eğitim- öğretim hayatına başladığı tarihten itibaren gün geçtikçe büyümekte ve gelişmektedir. Bu büyüme ve gelişim sırasında üniversitelerin öncelikli hedefi olan eğitim-öğretim ve araştırmaların yanı sıra sosyal, kültürel, sanatsal ve sportif etkinlikler için uygun rekreasyon amaçlı mekanlar yaratılarak öğrencilerin çevre ile ilişki kurabilmelerine, kendilerini geliştirme, yetiştirme ve sosyalleşmelerine zemin hazırlanmalıdır.

V. KAYNAKLAR

- [1] İ. C. Kaba, “Türkiye’deki üniversitelerde kampüs rekreasyonu’nun mevcut durumu ve kampüs rekreasyon modellemesi,” Yüksek Lisans tezi, Spor Yönetim Bilimleri Anabilim Dalı, Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [2] A. N. Irgatoğlu, “Üniversite kampüsleri fiziksel gelişim ve tasarımı: Yozgat Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Kampüsü örneği,” Yüksek Lisans tezi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2011.
- [3] L. Şahin, “Kampüslerin dış mekân tasarım ilkeleri açısından irdelenmesi; Işık Ayazağa Kampüsü örneği,” Yüksek Lisans tezi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye, 2019.
- [4] G. Ayvacı, “Üniversite kampüslerindeki dış mekân tasarımında kullanıcı gereksinimlerinin belirlenmesine yönelik bir araştırma,” Doktora tezi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [5] P. V. Turner, “Campus an American planning tradition,” *Landscape Journal*, vol. 5, no. 1, pp. 66-67, 1986.
- [6] K. Sönmezler, “Üniversiteler,” Yüksek Lisans tezi, Mimarlık Bölümü, Mimar Sinan Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1995.
- [7] U. Erkman, *Büyüme ve Gelişme Sorunları Açısından Üniversite Kampüslerinde Planlama ve Tasarım Sorunları*, İstanbul, Türkiye: İTÜ Mimarlık Fakültesi Baskı Atölyesi, 1990.
- [8] R. P. Dober, *Campus Desing*, John Wiley & Sons Inc., U.S.A. 1992.
- [9] B. S. Sıramkaya ve K. Çınar, “Üniversite Kampüs yerleşkelerinde ortak kullanım mekânlarının incelenmesi: Selçuk Üniversitesi Aleaddin Keykubat kampüsü örneği,” *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 27. s. 2, ss. 61-72, 2012.
- [10] C. Çağlar, “Kampus tipi üniversite modeline yaklaşım ve bunun Eskişehir Kentinde uygulanması,” Yüksek Lisans tezi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye, 1976.
- [11] M. N. Türeyen, *Yükseköğretim Kurumları Kampüsler*, İstanbul, Türkiye: Tasarım Yayın Grubu, 2002.
- [12] B. Erçevik ve F. Önal, “Üniversite kampüs sistemlerinde sosyal mekân kullanımları,” *Megaron Journal*, c. 6, s. 3, ss. 151-161, 2011.

- [13] İ. Tekeli, "Büyük kent dışı üniversitelerin kuruluş yeri sorunları üzerine," *Mimarlık Dergisi*, c. 10, s. 12, ss. 36-40, 1972.
- [14] T. Yamane, *Temel Örnekleme Yöntemleri*. (Çev: A. Esin, M. A. Bakır, C. Aydın ve E. Gürbüzsel), 1. baskı, İstanbul: Literatür Yayıncılık, ss. 53, 2001.
- [15] M. B. Tolon, "Üniversite kampüsleri dış mekân tasarım ilkeleri ve Ankara Üniversitesi Gölbaşı Kampüsü peyzaj tasarımı," Yüksek Lisans tezi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.
- [16] B. Erçevik, "Üniversitelerde sosyal mekân kullanımlarının incelenmesi: kent üniversitesi, kent içi ve kent dışı kampüsler," Yüksek Lisans tezi, Mimarlık Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [17] N. Çınar, "Üniversite kampüslerindeki peyzaj erişilebilirliğinin engelliler açısından irdelenmesi," Yüksek Lisans tezi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2010.
- [18] T. Düzenli, "Kampüs açık mekân olanaklarının gençlerin psikososyal yapısına bağlı olarak incelenmesi: K.T.Ü. Kanuni kampüsü örneği," Doktora tezi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, 2010.
- [19] T. Düzenli, S. Mumcu ve D. Akyol, "Üniversite kampüsü açık mekânlarının gençler tarafından kullanım amaçlarının belirlenmesi," *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*, c. 10, s. 49, ss. 766-772, 2017.
- [20] SPSS Base 12.0, *Bilgisayar Programı*, SPSS Institute Inc., 2003.
- [21] K. Özdamar, *Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi*, 4. baskı, Eskişehir, Türkiye: Kaan Kitabevi, 2002.
- [22] Ş. Kalaycı, *SPSS Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri*, 7. baskı, Ankara, Türkiye: Asil Basın Yayın Dağıtım, 2016.
- [23] A. L. McFarland, T. Waliczek and J. Zajicek. "The relationship between student use of campus green spaces and perceptions of quality of life," *HortTechnology*, vol. 18, no. 2, pp. 232-238, 2008.
- [24] T. M. Abu-Ghazze, "Communicating behavioral research to campus design – factors affecting the perception and use of outdoor spaces at the University of Jordan," *Environment and Behavior*, vol. 31, no. 6, pp. 764-804, 1999.
- [25] J. Speake, S. Edmondson and H. Nawaz, "Everyday encounters with nature: Students' perceptions and use of university campus green spaces," *Human Geographies: Journal of Studies and Research in Human Geography*, vol. 7, no. 1, pp. 21-31, 2013.
- [26] H. Müderrisoğlu ve S. Uzun, "Abant İzzet Baysal Üniversitesi Orman Fakültesi öğrencilerinin rekreasyonel eğilimleri," *Turkish Journal of Forestry*, c. 5, s. 2, ss. 108-121, 2009.
- [27] J. J. Coakley and A. White, "Making decisions: Gender and sports participations among British adolescents," *Sociology of Sport Journal*, vol. 9, pp. 20-35, 1992.
- [28] S. L. Greendorfer, "Gender role stereotypes and early childhood socializations," *Psychology of Women Quarterly*, vol. 11, pp. 327-340, 1993.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Su Mimarisi ve Sarnıçlar; Ula Bozyer Sarnıcının Yeniden İşlevlendirilmesi

 Murat Erdal DERE^{a,*}

^a Dr. Mimar, Muğla, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: muraterdaldere@gmail.com

DOI: 10.29130/dubited.1027854

ÖZ

Suyun insan yaşamının temel ihtiyaçlarından biri olması nedeniyle ilk yerleşimlerin tatlı su kaynaklarının civarında başladığı bilinmektedir. Zamanla şehirlerin büyümesi, su kaynaklarından uzaklaşılması veya mevcut su kaynaklarının yetersiz kalmasıyla suyu yerleşimlere getirme teknikleri gelişmiştir. Yerleşim yerlerine gelen suyu insanların ihtiyacına sunmak ve ihtiyaç fazlasını saklamak için yapılan yapılar su mimarisi kavramıyla tasnif edilmektedir. Su mimarisi, insanın temel ihtiyacı olan suya ulaşmasını, kullanımını ve diğer niteliklerini yansıtan yapılar olarak inşa edilen dönemin kültürü hakkında fikir vermektedir. Bu makale kapsamında suyla ilişkili mimari eserlerin bütüncül bir tasnifi yapılarak, Muğla'nın Ula ilçesindeki sarnıçlar incelenmiştir. Çatı formları itibariyle Küre, Sivri ve Kubbeli, suya ulaşımına göre çatı başlangıcında savaklı ve zeminde kapaklı sarnıç tipolojileri tespit edilmiştir. Yerel yönetim kararı ile restore edilerek yeniden işlev kazandırılmak istenen Bozyer Sarnıcı, kubbeli ve çatı başlangıcında savaklı sarnıçlardandır. Makalenin amacı bu sarnıç örneğinden hareketle su mimarisinin tarihte nasıl işlevlendirildiği bilgisi ile birlikte günümüzde yeniden işlev kazandırılarak kültürel mirasa katkı sağlamayı hedeflemektedir. Sarnıçların belgeleme yöntemiyle tipolojileri oluşturulmuş, benzer yapı ve yapıdan gelen iz yöntemiyle Bozyer Sarnıcının restitüsyon ve restitüsyona esas restorasyon projeleri hazırlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mimari, Restorasyon, Sarnıç, Su, Ula.

Water Architecture and Cisterns; Reuse of Ula Bozyer Cistern

ABSTRACT

Since water is one of the basic human needs, it is known that the first settlements began near freshwater sources. Over time, techniques for providing water to settlements have evolved as cities grow, move away from water sources, or when existing water resources are insufficient. The structures built to provide the water coming to the settlements for people's needs and to store the surplus are classified with the concept of water architecture. The water architecture gives an idea of the culture of the time, built as structures that reflect the basic need of people to access water, its uses and other qualities. Within the scope of this article, a holistic classification of water-related architectural works has been made and the cisterns in the city of Muğla, Ula district have been examined. Dome, pointed and dome cistern typologies were determined for the roof shapes, depending on the water access, weir at the beginning of the roof and covered cistern on the ground. One of the domed cisterns with a sluice at the beginning of the roof is the Bozyer cistern, which the local government has decided to restore and put back into service. The aim of the article is to use this cistern example to contribute to cultural heritage by making it new functions today, along with knowing how water architecture worked throughout history. The typologies of the cisterns were made using the documentation method, and the restitution and restoration projects of the Bozyer cistern were prepared using the method of traces from a similar structure.

Keywords: Architecture, Restoration, Cistern, Water, Ula.

I. GİRİŞ

Su insan yaşamının temel ihtiyaçlarındandır. Özellikle doğu kültüründe “su”, medeniyetin önemli bir unsuru olagelmıştır. Bu unsurun Türk-İslam mimarisi diline tüm çeşitlilikleriyle aktarılmasının sırrı belki de “*Hiç içtiğiniz suyu düşündünüz mü?*”¹ [1] (Esed, 1999, s. 1217) ayetinde saklıdır.

Yerleşim yerlerinin seçimlerinde su kaynakları etkili olmuş, su kaynaklarının yetersiz kalması göçlere neden olmuştur. İnsanlar suyun kaynağına ulaşmak ve kullanmak için yoğun çaba ve emek sarf etmek zorunda kalmışlardır. Suya kavuşmak için çeşitli yöntemler, yollar denenmiştir. Bu ve benzer nedenlerle canlılar için hayati önemi olan su, aynı zamanda yüzyıllardır kutsanmış, kutsallaştırılmıştır. Modern dönemde geliştirilen yöntemlerle suya ulaşmak kolaylaşmış, borularla istenen yerlere taşınmış, evlerin, işyerlerinin içine yerleşmiştir. Emek harcıyarak ulaşılan suya, atalarımız kutsallık payesi verirken, günümüzde elimizin altında olan ve emek harcamadan ulaşabildiğimiz su, bizim için ne kadar kutsal olabilir ki? “*Su gibi aziz ol*” duasıyla atalarımız memnuniyetlerini de su ile dile getirmişlerdir.

Dünya, ölmeden önce içilen bir yudum sudan ibarettir düşüncesine sahip olan atalarımız, suyun kıymetini bilmiş ve bunun için farklı işlevlere sahip mimari mekânlar inşa etmişlerdir. Bu konuyu bütüncül manada Önge; “*Yer yüzüne düşen kar ve yağmur sularını sarnıç ve depolarda, mevcut akarsuları bendlerde toplamak, toplanan suları uygun meyillerle kanallar veya tüneller içinde, kemerler üzerinde belli yerlere sevk etmek; şehirlere gelen suları mahzenlerden, maslaklardan gereğince terazilerden geçirerek çeşitli yerlere dağıtmak; şehirlerde havuzlar, şadırvanlar, çeşmeler yapmak; alçak seviyelerdeki zemin sularını dolaplarla yükseklerle çıkartmak; yeraltı sularından istifade için kuyular açmak gibi, çeşitli tesisler, Anadolu’da oldukça eski devirlerden beri düşünülmüş ve tatbik edilmişlerdir.*” [2] (Önge, Türk Mimarisinde Selçuklu ve Osmanlı Dönemlerinde Su Yapıları, 1997, s. 1) şeklinde özetlemektedir. Bu bağlamda su mimarisi konusunu işleyen kaynaklardan yararlanarak, Türk-İslam medeniyetinin su mimarisi eserlerini kısaca dört ana başlıkta toplamak mümkündür² [15];

1. Suyun membandan şehre getirilmesi için yapılan mimari eserler;
 - 1.1. Su Bendleri (Setleri) (Setler; taş veya kerpiç duvarla suyun toplanması sağlanmıştır.)
 - 1.2. Künkten Su Yolları,
 - 1.3. Su Kemerleri,
 - 1.4. Su Terazisi Yapıları,
2. Temel ihtiyacı karşılamak için yapılan mimari eserler;
 - 2.1. Sebil,
 - 2.1.1. Bir Külliye'nin Parçası olan Sebil,
 - 2.1.1.1. Cephe Sebili,
 - 2.1.1.2. Köşe Sebili,
 - 2.1.1.3. Pencere Sebili,
 - 2.1.2. Müstakil Sebil,
 - 2.2. Çeşme,
 - 2.3. Sarnıç,
 - 2.4. Su Kuyusu,
3. Temizlenme amacıyla yapılan mimari eserler;
 - 3.1. Hamam,
 - 3.2. Şadırvan,
 - 3.2.1. Sadece Havuzdan İbaret Şadırvanlar,
 - 3.2.2. Üst Örtüsü Sütunlarla Taşınan Şadırvanlar,
 - 3.2.3. Baldaken Şadırvanlar,
 - 3.2.4. Münferit Şadırvanlar,
4. Estetik haz için yapılan mimari eserler,
 - 4.1. Selsebil;

¹ Vakı’a Suresi 68 ayet meali

² Ula Bozyer Sarnıcı projesi kapsamında su mimarisine ilişkin literatürün taranması sonucunda yapılan tasniftir.

- 4.1.1. Basamaklı Selsebil,
- 4.1.2. Aynalı Selsebil,
- 4.1.3. Rampalı Selsebil,
- 4.2. Havuz.

Suyun membaından şehre getirilmesi için yapılan mimari eserler; yerleşimler her ne kadar suya yakın kurulsalar da ahalinin suya ulaşımı zamanla ciddi bir sorun teşkil etmiştir. Şehir nüfusunun büyümesiyle şehir genişlemiş ve doğal olarak suya, su miktarına duyulan ihtiyaç artmıştır. İnsanın temel ihtiyacı olan suyu başka kaynaklardan karşılamak için önce “su bendleri” [3] (Arseven, 1984, s. 96) (su setleri-baraj; suyun toplanması amacıyla), bu bendlerden şehre ulaşacak su yolları inşa edilmiş ve suyun cazibeli şekilde şehre ulaşımı sağlanmıştır. Suyun akışını sağlamak, tepeler arasında istenilen eğim oranı ve akış hızını arttırmak için günümüzde de gördüğümüz su kemerleri inşa edilmiştir. Su kemerleri ve su yolları ile şehre gelen suyun şebekeye ulaşımını sağlamak ve suyun basıncını ayarlamak için su terazi yapılarına ihtiyaç duyulmuş ve inşa edilmiştir. Böylelikle su tedarik zincirleri tamamlanmış mahalle başlarına hatta evlere dek su getirilmiştir.

Temel ihtiyacı karşılamak için yapılan mimari eserler; sebil, çeşme, su kuyusu ve sarnıç olmak üzere dört ana başlıkta toplanmıştır.

Sebil; Anadolu coğrafyasında genelde büyükşehirlerin önemli meydanlarında halkın ihtiyaçlarına yönelik hayırseverlerin inşa ettirdikleri ve içinde su dağıtan insanların buldukları büyük çeşmelerdir. Sebiller, inşa edildiği dönemin mimari üsluplarını ve bezemelerini doğal olarak yapıya yansıtmışlardır. Sebiller ya bir külliyein parçası ya da bağımsız yapı olarak inşa edilmişlerdir. Bir külliyein parçası olarak inşa edilen sebiller, konumlarına nispetle adlandırılmışlardır. Bunlar; bir cephe içine konumlandırılmışsa “cephe sebili” [4], köşeye konumlandırılmışsa “köşe sebili” [4] veya bir cephe içinde sadece pencere açıklığı şeklinde inşa edilmişlerse “pencere sebili” [4], isimlerini almışlardır. Ayrıca önemli merkez ve caddelere bir külliyein parçası olmadan müstakil yapı olarak da inşa edilmişlerdir. Sebiller plan tipleri itibarıyla; yuvarlak, yarım daire ve çokgen planlı tasarlanmış ve üzerleri geniş saçaklı kubbeye örtülmüştür. Kubbeyi taşıyan sütun ya da taşıyıcı ayakların arası ise; “bronz yahut mermer şebekeler, kornişler, kitabeler ve saçaklardan meydana gelir.” [4] (Urfalıoğlu, 2009, s. 250).

Çeşme; çeşme kelimesini Celal Esad Arseven şöyle tarif etmektedir: “Su kaynağı manasında Türkçede göz kelimesinin Farsça karşılığı olan çeşim sözünden alınmıştır. Kaynağından bir hazneye toplanarak veya borularla getirilerek akıtılan suların alınmasına mahsus lüleli veya musluklu bir hazne şeklinde mermerden, taştan veya sair malzemedeki yapılmış umuma mahsus su alma yeri.” [5] (Kızılkayak, 2011, s. 20) şeklinde tanımlamaktadır. “Türk sanatının çeşitli dönemlerine ait çeşmeleri mimari özellikleri yanı sıra taş işçiliği ile süslenmiş mermer veya taş kaplamalarıyla önem taşırlar.” [6] (Barışta, 1995, s. IX). Çeşmelerin Türk yapı sanatlarında ayrı bir yeri vardır. “Özellikle Osmanlı döneminde şehir dokusunun en elverişli yerinde inşa edilen ve halkın su ihtiyacını karşılamayı amaçlayan çeşmelerde: Hem yararlı olma niteliği göz önünde tutulmuş hem de estetik değerler sergilenmiştir.” [6] (Barışta, 1995, s. IX). Bu konuyu Prof. Dr. Sadettin Ökten kısaca; “Eskiden İstanbul sokağının bir yerinde mutlaka bir akar çeşme vardı. Kitabesinden suyun ardındaki manevi değer ve hikmeti öğrenir, lülesinden de serin suyun kendisinden faydalanma imkânınız olurdu. Yalakta biriken suları ise eski İstanbul’un ayrılmaz bir parçası olan diğer canlılar, mesela kuşlar içerdi.” [7], (Ökten, 2019, s. 154) şekilde özetlemektedir.

Temizlenme maksadıyla yapılan mimari eserler; hamam ve şadırvan olmak üzere iki ana başlıkta toplanmıştır.

Hamam Roma döneminde ortaya çıkmış, Müslümanların Suriye bölgesini Romalılardan fethiyle, Roma hamamlarıyla tanışılmıştır. Başta Araplar sonra da Türkler, Roma hamamının temel prensiplerine dokunmadan kendi yorumlarıyla yeni bir hamam türü ortaya çıkarmışlar ve bu hamamlar Avrupa’da “Türk Hamamı” olarak adlandırılmıştır. Roma hamamı ile Türk hamamı arasındaki temel fark; birinde havuz ve küvet içine su doldurulurken, diğesinde havuz ve küvet olmayıp suyun cazibeli bir şekilde

çeşmeye ve çeşmeden de kurnaya akmasıdır. Ayrıca Türk hamamında göbek taşı olması diğer ayırt edici bir özelliktir. Bu özelliği Arseven; “Sıcaklığın müşterek kısmının ortasında ya çember ya da sekizgen biçiminde yüksekçe kerevet vardır, yıkanacakların terlemek ve vücutlarını ovdurmak için uzandıkları, genellikle epey sıcak olan bu yere göbek taşı denir.” [3] (Arseven, 1984, s. 102), şeklinde tanımlamaktadır.

Şadırvan; genellikle cami avlusu içinde bulunan, çevresindeki musluklardan ve ortasındaki fiskiyeden su akan üzeri açık veya kubbeli abdest alma yeridir. Genel olarak her camide bulunur. Şadırvanın ortasındaki havuzu, estetik bir kubbe örtüsü kaplar ve sütunlarla çevrilidir. Altıgen veya sekizgen yapıyı çevreleyen saçakların altında musluklar bulunur, oturaklar taş veya ahşaptandır. Bunun haricinde Edirne Eski Cami’inde olduğu gibi bazen tek sıra halinde düz de olabilir. Ali Kılıcı, şadırvanları; “*Havuzdan ibaret, Üst Örtüsü Havuz Köşelerine Yerleştirilmiş Sütunlarla Taşınan, Baldaken ve Münferit*” [8] (Kılıcı, 2010, s. 220), olmak üzere dört ana başlıkta toplamıştır.

Estetik haz için yapılan mimari eserler; selsebil ve havuzlardır. Selsebil; “Arapça ‘tatlı su’ manasına gelen ve cennette bir pınarın adı olan selsebil kelimesinin Kur’an-ı Kerim’de³ [1] geçtiği söylenir.” [9] (Ünver & Önge, 1981, s. 339). Doğada bulunan çağlayan, şelale veya pınardan esinlenerek inşa edilen selsebiller, alt alta yerleştirilmiş küçük havuzculardan meydana gelip, üstten gelen suyun kendi içindeki haznesini doldurup kenarlarından taşarak veya belli deliklerden akarak bir alttakini doldurmasıyla hem görsel hem de işitsel bir oyunla insana haz veren mimari öğelerdir.

Selsebillerin merdivene benzer kademeler biçimde yerleştirilmiş düzeneğe “*Basamaklı Selsebil*” [10] denir. Bu tarz selsebillerin en güzel örneğini Topkapı Sarayı XVI. yy. Sultan III. Murad Köşkünde bulunmaktadır. “*Aynalı Selsebil*” [10]; kemerli bir niş içine yerleştirilmiş şakuli bir mermer pano üzerinde simetrik tertipte yer alan konsol biçimindeki çanakçıklardan oluşan sebillerdir. Suyun yüksek bir noktadan başlayarak eğimli bir rampadan akış hızı ayarlanarak bir havuzda toplanması tarzında inşa edilenlere “*Rampalı Selsebil*” [10] (Tanman, 2009, s. 449), denir.

Havuzlar; saray veya özel bahçeleri süslemek amacıyla yapılan havuzlar, fiskiyeli ve fiskiyesiz olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Avrupa’nın birçok şehir meydanlarında fiskiyeli havuzlara rastlamak mümkündür. Kültürümüzdeki havuzlar ister fiskiyeli isterse fiskiyesiz olsun saray veya konak bahçelerinin merkezine konumlanmış, seyir zevki vererek dinlendiren mimari öğelerdir. Bahçeler haricinde avlusu olan medrese, han veya hamamların soyunmalık kısımlarının merkezine konumlandırıldıklarına sıkça rastlanmaktadır.

II. SARNIÇ

Geniş İslam coğrafyasında ihtiyaç duyulan her yerde, özellikle ticaret ve hac kervan yolları üzerinde belli aralıklarla sarnıçlar bulunduğu işaret eden Bozkurt, sarnıcı yağmur suyunu biriktirip saklamak, temiz ve tatlı su ihtiyacını karşılamak için inşa edilmiş su deposu yapıları şeklinde tarif etmektedir. Bozkurt devamla; “*Sarnıç kelimesi, “su depolamak üzere yapılmış üstü kapalı veya açık havuz” anlamındaki Arapça sıhrîciden (çoğulu sahârîc) gelmektedir.”* [11] (Bozkurt, 2008, s. 158), şeklinde etimolojik olarak mana vermektedir. Yaptığımız araştırmalarda sarnıç üzerine yazılmış ilk eser Yılmaz Önge’ye aittir. Önge, makalesinde; “*Sarnıçlar, toprak sathındaki yağmur ve kar sularını toplamak için yapılmış üzeri açık veya kapalı havuzlardır. Toprak derinliklerindeki sular da kuyular vasıtasıyla toplanır. Tetkik edebildiğimiz sahadaki kapalı sarnıçlar, suyun toplandığı kare veya dikdörtgen planlı bir havuz ile bunun üzerini örten, moloz taştan inşa edilmiş bir kubbe veya tonozdan ibarettir.”* [12] (Önge, 1967, s. 24), diyerek sarnıcı havuz üzeri örtülü yağma taş mekândan ibaret şeklinde tarif etmektedir. A. Şevki Duymaz ise sarnıçların çatılarının değişik geometrik formlarından hareketle; “*Sarnıçların kendine özgü bir mimari şekli olup, bu şekil aslında suyun daha kolay toplanması amacıyla*

³ İnsan Suresi 17-18 ayet meali; “Ve [cennette] kendilerine zencefille tatlandırılmış bir fincan içecek verilecek, oradaki ‘Selsebil’ isimli bir kaynaktan”

ortaya konulmuştur. Kubbeli, tonozlu, konik külahlı, yayvan ve düz çatılı üst örtü formlarıyla suyun daha kolay bir şekilde toplanmasına imkân verir.” [13] (Duymaz, 2009, s. 226), diyerek çatı formlarının yağmur suyunun bulunduğu mevkiinin yağış şekline göre sarnıç haznesine akışının kolaylaştırmasından bahsetmektedir.

Bir binanın unsuru olarak özellikle şebeke suyu gelişiminden önce, evlerin bodrum katlarında küçük sarnıçlar yapılır ve bu sarnıçlarda, damdan (çatı) oluklarıyla bodrum katına indirilen yağmur suları, kullanılmak için biriktirilirdi. Daha eski dönemlerde ise, suyu bir mahalle ya da şehir halkı tarafından kullanılmak üzere, çok daha büyük boyutlarda sarnıçlar yapılırdı (İstanbul Yerebatan Sarnıcı, Beçin İç Kale Sarnıcı vs.).

Muğla ilindeki sarnıçların bir kısmı kitabeleriyle günümüze ulaşmıştır. Bu kitabelerden yapıların inşa edildiği tarih ve banisi hakkında bilgi edinilebilmektedir. Açıkgöz’ün Muğla yöresinde yaptığı araştırmalarda Bodrum-Güvercinlik arasında yolun deniz tarafında konumlanan ve kitabesinde *Hasbüna'llah ve ni'me'l-vekil ni'me'l-Mevla ve ni'me'n-nasir-Sahibü'l hayrat ve'l-hasenat El-Hacc Abdullah el-Muğlavi- Sene 1180 (Miladi 1766)* bilgisi yer almaktadır [14] (Açıkgöz, 2005, s. 19).

A. SARNIÇLARIN TASNİFİ

Sarnıçların inşa edilme tipolojisine göre; oyma, gömme ve kısmi gömme, sarnıçlar olmak üzere üç ana başlıkta toplayarak tasnif etmek mümkündür.

Şekil 1 (a), (b) ve (c) görüldüğü gibi kayayı oyarak elde edilen sarnıç tipleridir. Oyularak oluşturulan su haznesi kışın yağın kar ve suyla dolmaktadır. Kışın suyla dolan bu sarnıçlar yaz aylarında kullanılmaktadır. Bu sarnıçlara “Oyma” sarnıcı şeklinde adlandırılabilir [15].



Şekil 1. Kayayı Oyma şeklinde yapılan Sarnıç, Tillo-Siirt (Fotoğraf; M.E. Dere)

Özellikle yerleşim yerlerinde zeminin oyularak oluşturulan çukurun etrafı taş veya tuğla malzemeden örülerek ve üzerleri su geçirimsiz harçla sıvandıktan sonra üzeri genelde tonozla kapatılarak elde edilen sarnıçlara da Şekil 2 (a) ve (b) görüldüğü gibi “Gömme” sarnıçlar şeklinde kavramlaştırılabilir [15]. Bu sarnıçların hazneleri yağmur sularıyla beslenmektedir.



Şekil 2. Beçin İç Kale: (a) girişteki büyük Sarnıç- (b) bir evin altında küçük Sarnıç (Fotoğraf; M.E. Dere)

Zemine kısmi olarak gömülen sarnıçlar ise Muğla yöresinde sık rastlanan sarnıç çeşidi olup araştırma konusu olarak aşağıda detaylı şekilde işlenmiştir.

B. ULA YÖRESİ SARNIÇ YAPILARININ TASNİFİ

Plan olarak dairesel formda olup, “Kısmi Gömme Sarnıç” kategorisinde yer alırlar. Zemin kısmi olarak açılır, etrafı harçlı moloz taş ile silindirik formda örülür ve içleri su geçirimsiz horasan harcıyla sıvanarak suyun haznede kalması sağlanır. Gömülü kısım ise hazne yüksekliğinde olup yaklaşık 2,00 m civarındadır. Böylelikle toprağın ısı yalıtım özelliğinden faydalanılarak hem suyun dinlenmesi hem suyun sıcaktan bozulmaması hem de yaz mevsiminde suyun serin kalması sağlanmaktadır. Sarnıçların mutlaka dışa açılan bir kapıları ve haznesinin zeminine dek inen taş merdivenleri bulunmaktadır [15].

B. 1. Çatı Formları İtibariyle Sarnıçlar

Ula yöresinde, mevcut sarnıçlar kısmi gömme sarnıçlar olup, yaptığımız incelemeler sonucunda çatı formları bağlamında birbirlerinden ayrıştıkları gözlenmiştir. Sarnıçların tasnifini ise çatı formlarına göre; Şekil 3’tekine “Sivri”, Şekil 4 ve 5’tekine “Kubbeli” ve Şekil 6’dakine “Yüksek Kubbeli”, sarnıçlar olmak üzere üç başlıkta toplamak mümkündür. Muğla Yatağan yöresi sarnıçlarını incelemiş olan Kunduracı; “Muğla çevresindeki bu sarnıçların daha çok kubbeli üst örtüsünden dolayı Gumbet ismi ile tanındıkları öğrenilmiştir.” [16], şeklinde başka bir tanımlama getirilmektedir.

Bu tasnifin “Sivri Kubbeli Sarnıca” örnek teşkil eden (Şekil 3), Ula-Yeşilova (eski Çaydere) yolu üzerinde ve tapunun; Muğla ili, Ula ilçesi, Alparslan Mahallesi, Kabacapınar Mevkiinin, 78 Ada, 10 Parselinde ki mevcut sarnıçtır [15].



Şekil 3. Sivri Kubbeli Kabacapınar Sarnıcı (Fotoğraf; M.E. Dere)

Kubbeli Sarnıca (Şekil 4) ise, yine aynı yol güzergahı üzerinde mevcut Yeşilova yol kavşağındaki (eski Çaydere) tapunun; Muğla ili, Ula ilçesi, Yeşilova Mahallesi, Çaydere Mevkiinin, 45 pafta, 79 ada ve 40 Parselindeki sarnıç örnek teşkil etmektedir [15].



Şekil 4. Kubbeli Çaydere Sarnıcı (Fotoğraf; M.E. Dere)

Kubbeli Sarnıcına bir başka örnek ise; Ula İlçesi, Demirtaş Mahallesi, Kızılcaekin Mevkii, 35 pafta, 43 ada, 2 parselde yer alan Kızılcaekin Sarnıcı (Şekil 5), Ula ile eski Çaydere Köyünü (günümüzde Yeşilova mahallesi) bağlayan yol üzerindedir [15].



Şekil 5. Küre Kubbeli Kızılcaekin Sarnıcı (Fotoğraf; M.E. Dere)

Yüksek Kubbeli (Şekil 6) Sarnıcına ise, Gökova köyünün Kozlukuyu mevkiinde yer alan, tapunun; Muğla ili, Ula ilçesi, Gökova Mahallesi, 173 Ada ve 8 Parselindeki sarnıç örnek teşkil etmektedir [15]



Şekil 6. Yüksek Kubbeli Gökova Sarnıcı (Fotoğraf; M.E. Dere)

B. 2. Sarnıçların Suyu Ulaşmalarına Göre

Yaptığımız çalışmalar ve incelemeler sonrasında Ula yöresinde mevcut sarnıçların su haznelerinin dolumu iki şekilde sağlanmaktadır. Bunları; “zemininden kapaklı” ve çatı başlangıcında “savaklı” sarnıçlar, şeklindeki tasnif etmek mümkündür. Bunlardan zemininde kapağı (deliği) olanlar (Şekil 7a) yanlarında dere veya akarsu olan sarnıçlardır ki, su haznelerinin dolumu, akan sudan açılan su arkı yardımıyla ve zeminde açılan kapak (delik) sayesinde olmaktadır. Bu delikler (kapaklar) yerine göre bir ya da iki adettir [15].

Akarsu veya dereye yakınlığı olmayan sarnıçlar ise yağmur sularıyla dolan sarnıçlardır. Bu sarnıcın haznesinin dolumu ise, kubbeli çatılardan süzülerek inen suyun, silindirik formdaki beden duvarının bitimiyle, çatı başlangıçlarında açılan savaklardan (delikler) (Şekil 7b) akıp toplanmasıyla sağlanmaktadır. Ayrıca silindirik beden duvarlarının bittiği hiza içe doğru eğimli olup çatıdan beden duvarına doğru akan suların savaka ulaşması, oradan da iç hazneye dökülüşü sağlanmaktadır [15].



(a)



(b)

Şekil 7. (a) Haznesi dışarıdan su arkı ile dolan Sarnıç tipi örneği (b) Savaklarla içine yağmur suyunu haznesinin dolmasını sağlayan Sarnıç tipi örneği (Fotoğraf; M.E. Dere)

Özetle; yöredeki sarnıçların, Muğla-Ula yol güzergahlarında ve belirli mesafelerde kısmi gömme şeklinde yer üstünde inşa edildikleri ve dairesel plan şemasına sahip oldukları görülmektedir. Söz konusu yörenin; su kaynağından veya sadece yağmur suyu ile beslenen iki ayrı tip sarnıca rastlanmıştır. Kubbe kasağının başlangıcında savak denilen açıklıklarla yağmur suyunun sarnıcın içine akışı sağlanmış, diğerinde toprak seviyesindeki beden duvarındaki açıklıktan yararlanılarak su depolanmıştır.

Sarnıçlarda kapı açıklığından iç mekâna, taş basamaklı merdivenlerle de hazneye ulaşım sağlanmaktadır.

III. ULA BOZYER SARNICI

A. KONUMU

Ula, Muğla'nın antik dönemlere kayıtlanan eski yerleşimlerinden ve günümüzün 13 ilçesinden biridir. İlçenin tarihi konusunda Eroğlu; Atina'da yapılan bir kazıda ortaya çıkan kitabede, M.Ö. 440 yıllarında kurulan İyon birliğine bağlı Karya şehirleri arasında Ula adının yer aldığı ayrıca Kanuni Sultan Süleyman'ın Rodos seferi dönüşü 7 Ocak 1523'te ordugahını Ula'ya kurduğu bilgisini Rodos seferi kayıtlarına dayanarak vermektedir [17] (Zekai Eroğlu, 2011, s. 169).



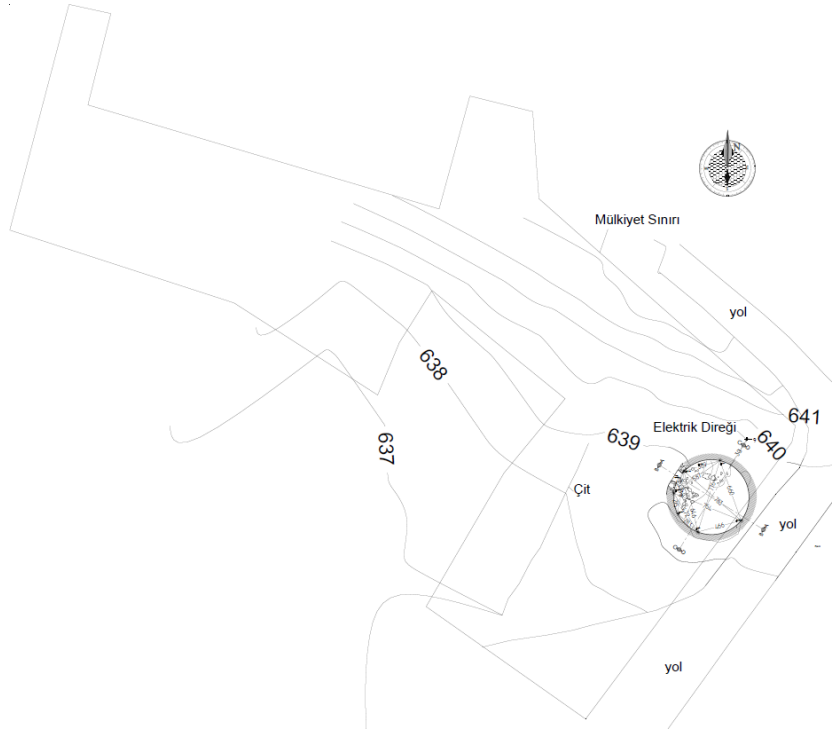
Şekil 8. Muğla il sınırı ve ilçeleri [18]

Bozyer Sarnıcı, Muğla İli, Ula İlçesi (Şekil 8), Alparslan Mahallesi'nin Bozyer Mevkiinde yer alan ve tapuda eski 43 pafta, 76 ada, 59 parsel numarasında kayıtlı, yeşil alan içinde ve 1934,08 m²'lik alana sahip olup (Şekil 9) Belediye mülkiyetindedir. Muğla Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu'nun 24.06.2005 tarih ve 951 sayılı kararı ile de tescillenmiştir [19].

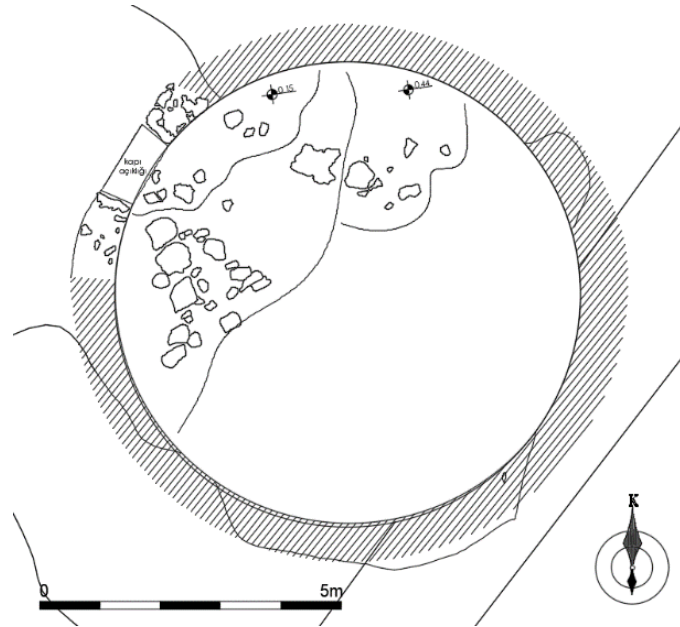


Şekil 9. Sarnıç Vaziyet ve çevresindeki Mülkiyetler [20]

Bozyer Sarnıcı (Şekil 9-10); kuzey ve doğusu yolla çevrilidir. Sarnıcın kuzeyinde Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Ula Ali Koçman Meslek Yüksek Okulu, doğusunda 76 Ada 87 parsel üzerinde özel mülkiyetli Apartman, güneyinde yine 76 Ada ve 76 parselli imarlı arsa ve batısında da 75 ada, 58 parsel tarla nitelikli mülkiyetlerle çevrilidir [15].



Şekil 10. Bozyer Sarnıcı, Rölöve Vaziyet Planı (Çizim M.E. Dere) [15]



Şekil 11. Bozyer Sarnıcı Rölöve Planı (Çizim; M.E. Dere) [15]

B. YAPININ TARİHİ

Muğla yöresi sarnıçların inşa tarihleri genel itibarıyla 16 yy. tarihlendirilmektedir. Bu konuda Kunduracı; “Muğla ve çevresinde çok sık rastladığımız silindirik gövdeli, kubbe örtülü tarihi değere

sahip gümbetlerin 16 yy.'da Kanuni Sultan Süleyman'ın Rodos seferi sırasında izlediği yol güzergahında yoğunlaştığı görülür.” [16], şeklinde ifade etmektedir. Açıkgöz ise Bodrum yöresi sarnıç kitabelerinden hareketle 18 yy. [14] işaret etmektedir.

Alparslan Mahallesiinde Bozyer Mevkiinde yer alan Bozyer Sarnıcının (Şekil 11) yapım tarihi kesin olarak bilinmemekle birlikte; yapım tekniği, üslubu plan düzenlemesi ve benzer yapılar itibariyle 18. yüzyılda inşa edildiği tahmin edilmektedir [15]. Kunderacı Muğla'nın Yatağan yöresi sarnıçlarının inşa tarihi hakkında;



Şekil 12. Bozyer Sarnıcı (Fotoğraf; M.E. Dere)

Tescilli Bozyer Sarnıç yapısı inşasında kabayonu taş malzeme kullanılmıştır (Şekil 13). Eğimli bir araziye konumlanmış sarnıç (Şekil 12), “kısmi gömme” sarnıçlardan ve “gövdesi silindirik” olanlar grubuna girmektedir.



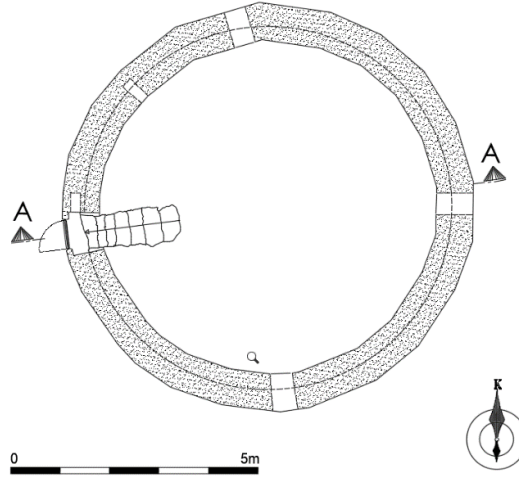
Şekil 13. Bozyer Sarnıcı iç haznedeki görüntü (Fotoğraf; M.E. Dere)

Dairesel planlı Bozyer Sarnıcı tek bir mekândan oluşmaktadır. Yapı yaklaşık 7,80 m çapında olup yığma moloz taş tekniğinde inşa edilmiştir. Duvarları toprakla hemzemin olmuş beden duvarları haricindeki toprak üst duvarları ve çatı kubbesi yıkılmıştır. Yapının girişi kuzeybatı tarafındadır [15].

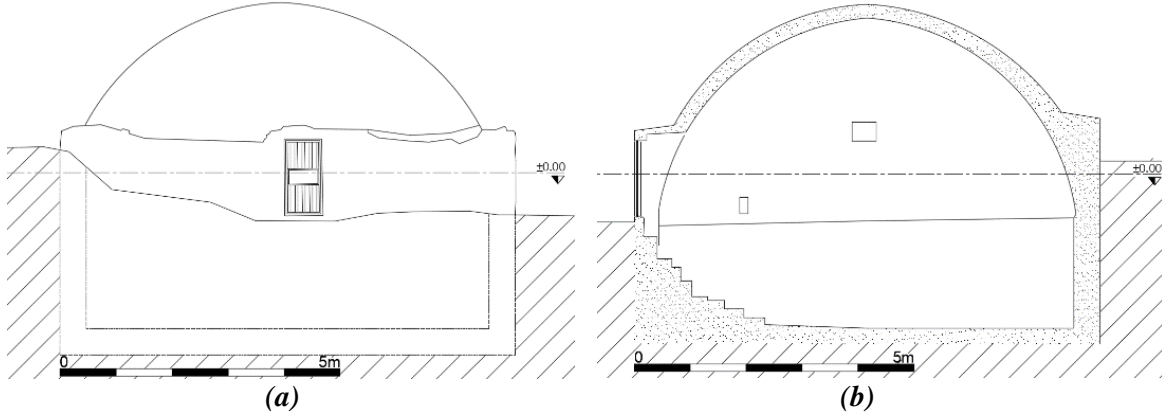
C. BENZER SARNIÇ YAPILARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Çalışma konusu Bozyer Sarnıcı ile Yeşilova (eski Çaydere) ve Kızılcaekin mevkiindeki sarnıçların aynı yol güzergahları üzerinde bulunmaları ve yapım tekniği bakımından tipolojik benzerlikleri sebebiyle söz konusu sarnıçları aynı döneme tarihlendirilebilir. Aynı plan örgütleriyle, yani dairesel planlı, kısmi gömme, savaklı ve kubbeli biçimleriyle benzer yapı özelliği göstermektedirler.

Çaydere Sarnıcı (Şekil 14); Ula İlçesi, Yeşilova Mahallesi, Çaydere Mevkii, 45 pafta, 79 ada, 40 parselde, köy meydanında yer alan Çaydere sarnıcı Ula'nın Alparslan, Elmalı ve Gökova mahallerini birbirine bağlayan kavşağa komşudur (Şekil 4).



Şekil 16. Kızılcaekin Sarnıç Planı (Çizim M.E. Dere) [15]



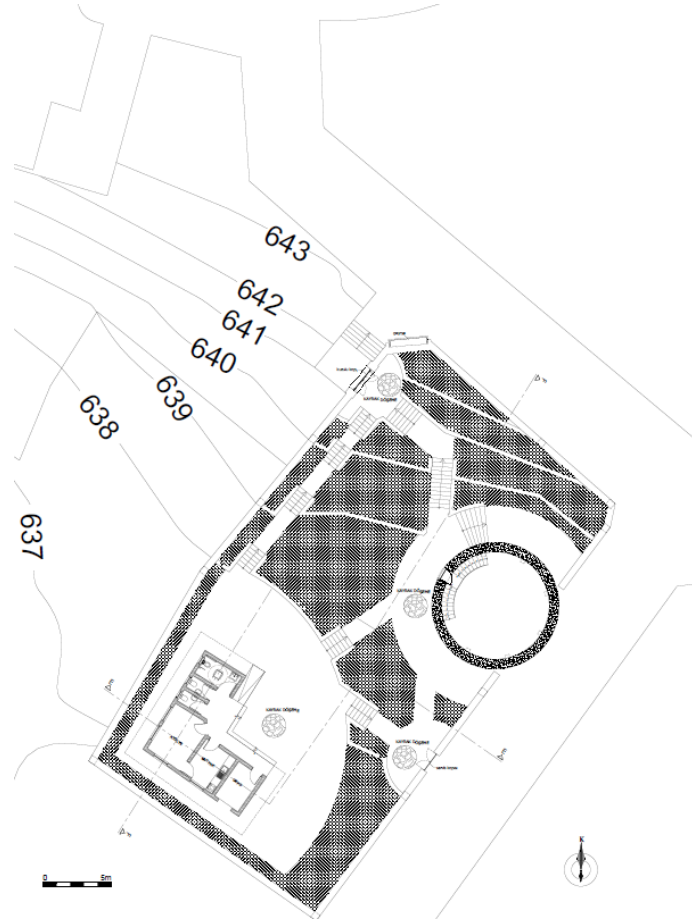
Şekil 17. (a) Kızılcaekin Sarnıç Ön Görünüş, (b) Kızılcaekin Sarnıç A-A Kesiti (Çizim M.E. Dere) [15]

Sarnıç iç mekân çapı yaklaşık 6,80 m iken zeminden kubbeye mesafe 5,90 m yüksekliktedir. Yani yaklaşık küre formuna haizdir.

D. BOZYER SARNICININ REKONSTRÜKSİYON PROJESİ

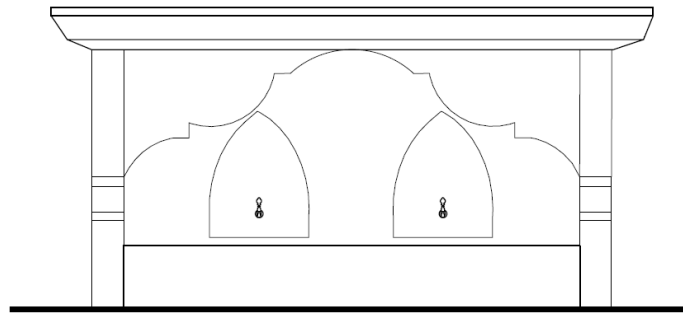
Mülkiyeti Ula Belediyesi'nde olan ve yeşil alan içinde kalan Bozyer Sarnıcı projesi, Ula Belediye Başkanı ve teknik personelleriyle yapılan 24.08.2021 tarihli toplantıda söz konusu tarihi tescilli yapıya yüklenecek fonksiyon belirlenmiştir. Sarnıcın yer aldığı 1934,08 m²'lik yeşil alanın sarnıcın bulunduğu 830,00 m²'lik kısmı sanat ve sosyal etkinliklerin yürütüleceği "sanat evi" olarak işlev yüklenmiştir. Bu doğrultuda hazırlanan proje Muğla Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu tarafından 23.09.2021 tarih ve 11465 sayılı kararı; "24.06.2005 tarih ve 951 sayılı kararıyla tescilli su sarnıcının rölöve, restitüsyon ve ilave yapılanmayı içeren rekonstrüksiyon" [15] ile onaylanmıştır.

Sarnıcın bulunduğu alanın kuzey, doğu ve güneyi yollarla çevrilidir. Söz konusu alanın kuzey-güney sınırları arasında yaklaşık 6,00 m'lik kot farkı vardır (Şekil 18). Sarnıcın konumlandığı eğimli arazinin çevresi kot farklarına göre kademeli olarak ve her kademede babalarla birleştirilmiş taş duvarla sınırlandırılmıştır (Şekil 21).

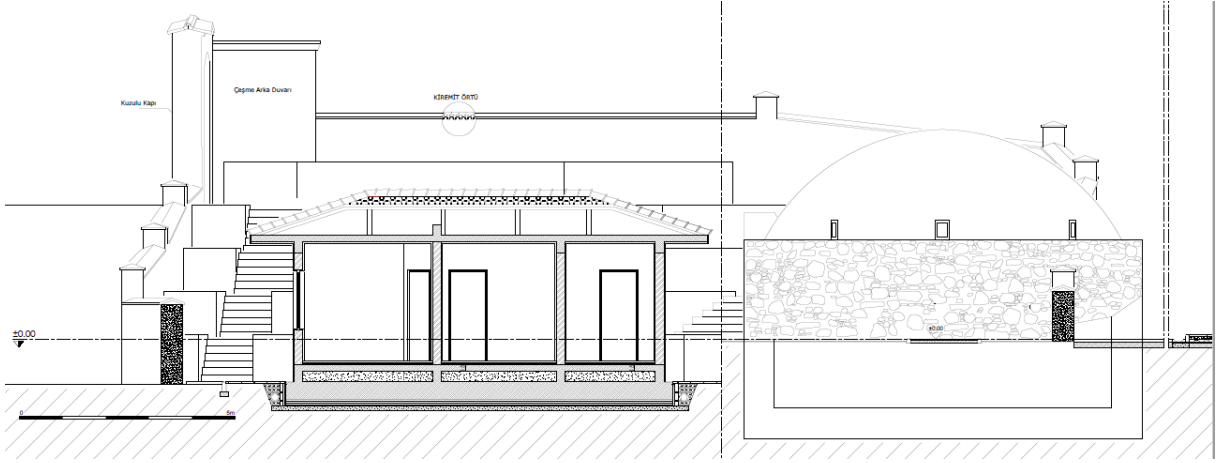


Şekil 18. Sarnıç Çevre Düzenlemesi ve Yerleşke Planı (Çizim M.E. Dere) [15]

Tanımlanan alanın, kuzey batı köşesine yöreye has kuzulu kapıdan (Şekil 22) ve güneybatı yönünde sarnıcın altından çift kanat demir ferforje kapıdan giriş sağlanmaktadır (Şekil 18). Ayrıca konu su mimarisi olduğundan tanımlı alanın kuzeybatı köşesine yörenin memba suyu olan Sandıras suyunun çeşmeden akıtılması için çeşme tasarlanmıştır (Şekil 19).

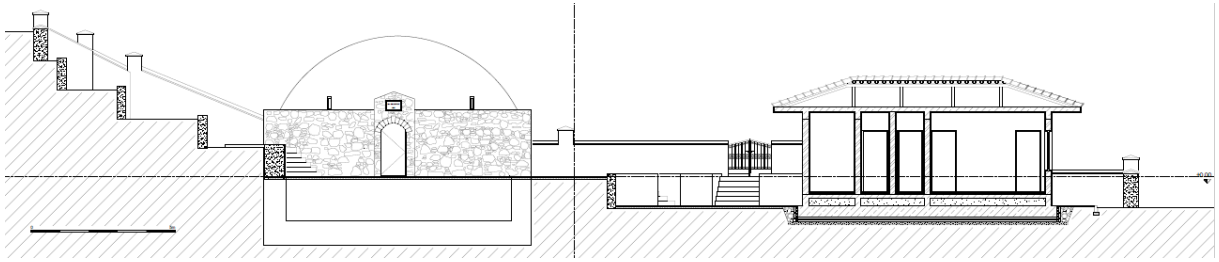


Şekil 19. Çeşme Ön Görüntü (Çizim M.E. Dere) [15]

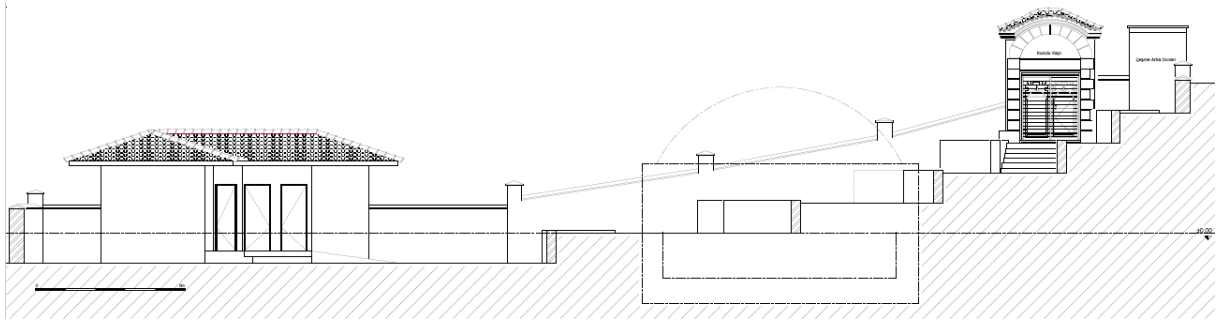


Şekil 20. E-E Kesiti (Çizim M.E. Dere) [15]

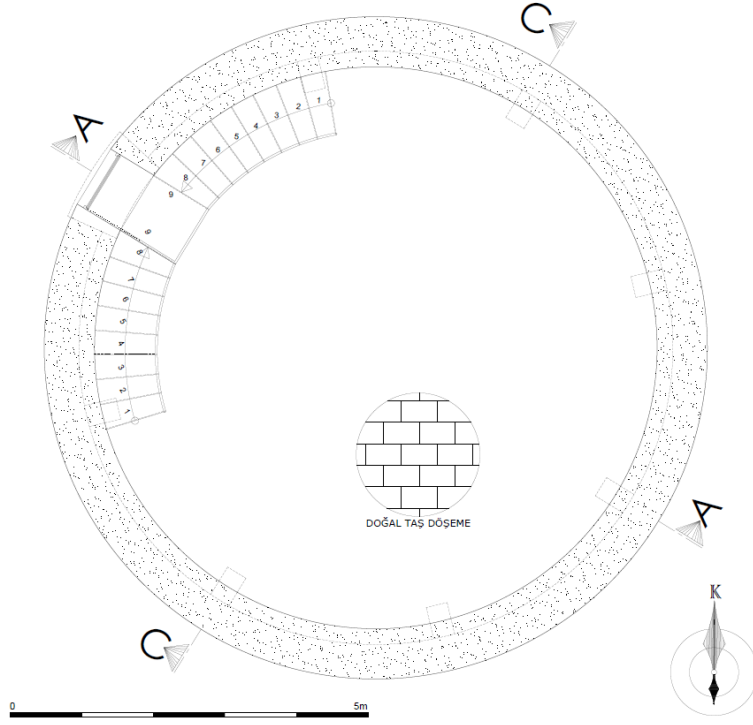
Arazi içindeki kot farkları korunmuş ve kademeler taş duvarla betimlenmiştir (Şekil 22). İki kademe arası oluşturulan düz satıh çimlendirilecektir (Şekil 21). Kot farkları arasında gerek sarnıç yapısına gerekse yeni tasarlanan müstemilata iki farklı merdiven güzergahından ulaşım sağlanması tasarlanmıştır (Şekil 20-21).



Şekil 21. F-F Kesiti (Çizim M.E. Dere) [15]

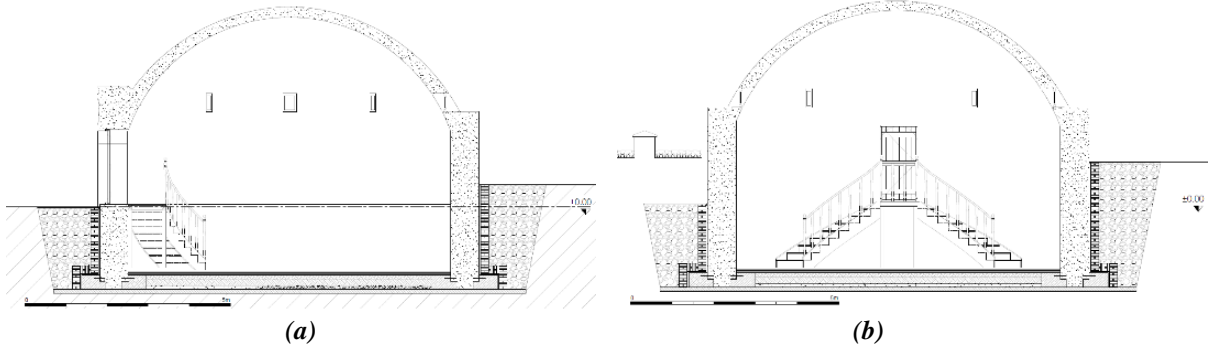


Şekil 22. Güneydoğu Görünüşü (Çizim M.E. Dere) [15]



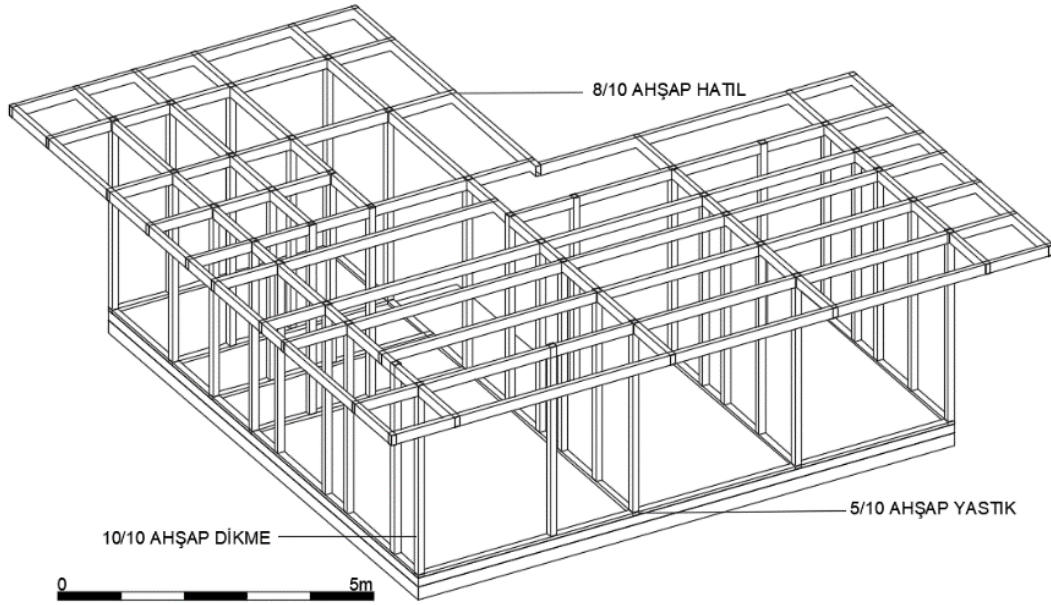
Şekil 23. Sarnıç Planı (Çizim M.E. Dere) [15]

Sarnıç yapısının mevcut beden duvarları sağlamlaştırıldıktan sonra Kurul onaylı projesine göre tamamlanacaktır. Sarnıcın iç mahaline sarnıç benden duvarlarına paralel çift kollu ahşap merdivenle ulaşımı sağlanacaktır (Şekil 23, 24a ve 24b). Bu yapıyı konu alan rekonstrüksiyon projesinin amacı; bu yapının özgün işlev ve tasarımına zıt olmayan amaçla korunması, malzeme, detay ve yapısal bütünlüğünün sağlanması ve işlevsel/yapısal sürdürülebilirliğinin oluşturulması ile kent hayatına entegrasyonu ve gelecek nesillere aktarımı hedeflenmiştir.



Şekil 24. (a) Kesit A-A, (b) Kesit C-C (Çizim M.E. Dere) [15]

Sarnıç, su mimarisinin öğelerinden olup gelecek nesillere aktarılacak mekânsal hafızanın deneyimlenmesinde önemli bir işlev yükleneyecektir. Bunun yanında galeri işlevi görebileceği sanatsal etkinliklerin bir parçası olarak da kullanılabilir. Fakat sanatsal etkinlikler için ihtiyaç duyulan mekânsal büyüklüklere cevap veremeyeceğinden ek bir yapı tasarlanmıştır. Ek yapı yani müştemilat ahşap konstrüksiyonlu (Şekil 25) olup, içinde ıslak hacimler, sanat atölyesi, mutfak ve depoyu içinde barındıracak şekilde planlanmıştır. Bu müştemilat asal yapı olan sarnıcın silüetini etkilemeyecek şekilde arazinin en alt köşesine yerleştirilmiştir. Tescilli Bozyer Sarnıcı ile ihtiyaç duyulan diğer işlevlerin içinde barındırılan "L" formundaki müştemilat arasında bir meydan oluşturulmuş, (Şekil 18) böylelikle Sarnıç odak haline getirilmiştir [15].



Şekil 25. Müştemilatın İzometrik Ahşap Konstrüksiyon Görünüşü (Çizim M.E. Dere) [15]

IV. SONUC

Yaşamın büyük ölçüde merkezinde yer alan su mimarisi her toplum tarafından farklı sistem ve uygulama yöntemleri ile çeşitlilik göstermiş ve yine her toplum kendi benimsediği anlayışı doğrultusunda su yapıları inşa etmiştir. Zamanın bir getirisi olarak değişen yaşam şartlarıyla birlikte suyun yaşam alanlarına kolay ulaşması her geçen gün su mimarisinin yok olmasına yol açmıştır.

Su mimarisi Türk-İslam medeniyetinde önemli bir yer tutmaktadır. Suyu konu edinmiş, zorunluluğu işleve büründürmüş ve işlevi estetik değerlerle yüksek bir mimari forma dönüştürülmüş bu medeniyette zengin örneklerine sıklıkla rastlamak mümkündür. Çalışmada su mimarisinin bütüncül olarak ele alınarak tasnifi yapılmıştır. Bu tasnife göre Muğla ilinin Ula ilçesinde yer alan sarnıçlar incelenmiş ve detaylandırılarak kendi içinde tipolojilere ayrılmıştır.

Yaptığımız çalışmalar ve incelemeler sonrasında Ula ilçesindeki mevcut sarnıçlar dairesel formlu kısmi gömme sarnıçlar olup, çatı formlarına nispetle; sivri, kubbeli ve yüksek kubbeli olmak üzere üç farklı tipolojiye ayrılmıştır. Bu sarnıçların diğer bir ayrımı ise su haznelerinin suyla beslenmesine göre yapılmıştır. Bunlar; zemininden kapaklı ve çatı başlangıcında savaklı sarnıçlar şeklinde tasnif etmek mümkündür.

Projelendirilen Bozyer Sarnıcına sanat ve sosyal etkinliklerin yürütüleceği sanat evi işlevinin yüklenmesi, Ula ilçe merkezine artı değer katacaktır. Sarnıç, zaman içinde çeşitli sergilere ev sahipliği yaparak, ilçedeki sosyal etkinliklerinin odağı haline gelecektir. Zamanla ilkokuldan üniversite öğrencilerine, toplumun her katmanına hitap edecek bu yapının, mekânsal kurgusu ile geçmişte yaşayanların su ile ilişkisinin deneyimlenerek, anlaşılmasına katkı sağlayarak eğitsel bir işlev de görecektir. Ayrıca aynı parselde sarnıca saygılı ve mimari yapıyla bütünleşen müştemilatın sanat atölyesi olarak kullanımı mekânın sürekli kullanılarak, hayati fonksiyon kazanmasını sağlayacaktır.

Sonuç olarak, tescilli tarihi eser için restorasyona esas hazırlanan ve kurumlar tarafından onaylanan mimari projeler ve raporlar; yapıya ait restorasyon sürecinde izlenecek yolları, kullanılacak yöntemleri ve kaynakları açıklamak için düzenlenmiştir. Bu hazırlıkların amacı tarihi eserlerin özgün işlev ve başlangıç tasarımına zıt olmayan amaçla korunması; malzeme, detay ve yapısal bütünlüğünün

sağlanması ve işlevsel-yapısal sürdürülebilirliğinin oluşturulmasıyla gelecek nesillere aktarılması için yapılmıştır. Burada en önemli amaç, yapının özgün kimliğinden uzaklaştırılmadan yüklenen, aslına veya zamanın ruhuna uygun ama asıl işlevine ters olmayan fonksiyonu ile koruma ve kullanma dengesinin sağlanmasıyla restorasyonu sağlıklı bir şekilde tamamlamaktır. Bu ilkeler doğrultusunda hazırlanan projeler ile yapı kendi kaderine terk edilmişliğinden ve gün geçtikçe daha da tahrip olan, bakımsız ve harap halden kurtulması amaçlanmıştır. Restorasyonun tamamlanmasıyla da Türk-İslam Sanatına ve bu yöre toplumunun kültür hafızasına yeniden kazandırılarak, toplumsal hafızamızın mekânsal düzlemde kurgusu hem anlaşılacak hem de tarihi eserin yeni işleviyle kullanılarak korunması sağlanacaktır. Böylelikle yapının kaldırabildiği ölçüde zamanın ruhuna göre düzenlenmesi hem yapının yaşamasını hem de neslin tarihle bağ kurmasını sağlamış olacaktır.

V. KAYNAKLAR

- [1] M. Esed, *Kur'an Mesajı Meal-Tefsir*, 5. baskı, İstanbul, Türkiye: İşaret Yayınları, 1999, ss. 1106-1217.
- [2] Y. Önge, *Türk Mimarisinde Selçuklu ve Osmanlı Dönemlerinde Su Yapıları*, Ankara, Türkiye: Türk Tarih Kurumu Basımevi, 1997, ss. 1.
- [3] C.E. Arseven, *Türk Sanatı*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Cem Yayınevi, 1984, ss.96-102.
- [4] N. Urfaloğlu, "Sebil," *Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: TDV İSAM Yayınları, 2009, c. 36, ss. 249-251.
- [5] G. Kızılkayrak, *Kadıköy Çeşmeleri; Kaynaktan Mahalleye Ab-ı Hayat*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Kadıköy Belediyesi, 2011, ss. 20.
- [6] H. Ö. Barışta, *İstanbul Çeşmeleri Azapkapı Saliha Sultan Çeşmesi*, 1. baskı, Ankara, Türkiye: T.C. Kültür Bakanlığı Yayınları, 1995, Önsöz, ss. IX.
- [7] S. Ökten, *Aslında Bir Sanat Var*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Tuti Kitap, 2019, ss. 154.
- [8] A. Kılıcı, "Şadırvan," *Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: TDV İSAM Yayınları, 2010, c. 38, ss. 220-221.
- [9] S. Ünver, Y. Önge, "Selsebillerimiz," *Vakıflar Dergisi*, s. XIII, ss. 339-374, 1967.
- [10] M.B. Tanman, "Selsebil," *Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: TDV İSAM Yayınları, 2009, c. 36, ss. 448- 449.
- [11] N. Bozkurt, "Sarnıç," *Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi*, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: TDV İSAM Yayınları, 2009, c. 36, ss. 158-159.
- [12] Y. Önge, "Antalya yöresinde Türklerin yaptığı eski su sarnıçları," *Arkitekt*, s. 325, ss. 24-26, 1967.
- [13] A. Ş. Duymaz, "Teke yöresi sarnıçları," *XIII. Ortaçağ ve Türk Dönemi Kazıları ve Sanat Tarihi Araştırmaları Sempozyumu*, Denizli, 2009, ss. 225-234.
- [14] N. Açıkgöz, "Muğla kır sarnıçları," *Muğla Kent Tarihi Dergisi*, s. 1, ss. 19-20, 2005.

- [15] M. E. Dere, “Ula bozyer sarnıcı, rölöve, restitüsyon ve restorasyon projeleri ve raporları,” T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Kültür Varlıkları ve Müzeler Genel Müdürlüğü Muğla Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu, Rap. 48.07.1353, 2021
- [16] O. Kunduracı, *Muğla-Yatağan Çevresindeki Türk Devri Mimarisi ve El Sanatları*, 1. baskı, Muğla, Türkiye: Muğla Valiliği Kültür Yayını, 2007, ss. 63-72.
- [17] Z. Eroğlu, *Muğla Tarihi*, 2. Baskı, Muğla, Türkiye: Muğla Belediyesi Kültür Yayınları, 2011, ss. 169.
- [18] Milliyet Gazetesi. (2021, 21 Aralık). *Muğla Haritası* [Çevrimiçi]. Erişim: <https://s.milimaj.com/others/image/harita/mugla-ili-haritasi.png>.
- [19] Anonim, “Ula bozyer sarnıcı,” T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Kültür Varlıkları ve Müzeler Genel Müdürlüğü Muğla Kültür Varlıklarını Koruma Bölge Kurulu, Rap. 48.07.1353, 2005
- [20] Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğü. (2021. 30 Ekim). *Parsel Sorgulama Uygulaması* [Çevrimiçi]. Erişim: <https://parselsorgu.tkgm.gov.tr/#ara/cografi/37.105976789633004/28.430978357791904>.



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Düzeltilme Makalesi

Düzeltilme: Mersin İlindeki Küçük ve Orta Ölçekli Mobilya İşletmelerinde Hammadde Sorunu Üzerine Bir Araştırma

 Hasan SERİN^{a,*},  Mehmet CEYHAN^b

^a Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Fakültesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, TÜRKİYE

^b Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: hasanserin@ksu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1065410

ÖZ

Ana faaliyet konusu üretim olan mobilya işletmeleri temel olarak orman ürünlerini hammadde olarak kullanmaktadır. Masif odun, liflevha, yongalevha ve tabakalı ağaç malzeme üretim sürecine giren önemli hammadde bileşenlerindedir. Bu hammaddelerin yetersizliği ve özel tüketim alanlarının oluşması mobilya işletmeleri için hammadde sorunlarını ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmada Mersin ilindeki küçük ve orta ölçekli mobilya işletmelerinin karşılaştıkları hammadde sorunları araştırılmıştır. Çalışma kapsamında işletmelerin hammadde temin problemleri, hammadde stokları, hammadde öncelikleri, en fazla kullandıkları hammaddeler, hammadde kullanım amaçları, çeşitli hammadde türlerini kullanma ve kullanmama nedenleri, hammadde sipariş süreçleri ve hammadde Ar-Ge faaliyetleri irdelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda mobilya işletmelerinin hammadde tedarik problemleriyle ilgili genelde sorun yaşamadıklarını ifade ederken, sermaye yetersizliği gibi birkaç sebepten dolayı hammadde stokundan kaçınıldığı ve firmaların %95'i siparişe yönelik üretim yaptığı ortaya çıkmıştır.

Düzeltilme: Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji dergisinin 2020 8(1) sayısının 258-263 sayfalarında yayımlanan "Mersin ilindeki küçük ve orta ölçekli mobilya işletmelerinde hammadde sorunu üzerine bir araştırma" adlı makalenin yazarlarında değişiklik yapılmıştır. Ayrıca desteklenen proje hakkında bilgi ve teşekkür yazısı eklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mobilya İşletmeleri, Hammadde, Anket, Türkiye

Erratum: An Investigation on Problem of Raw Material at Small and Medium Sized Furniture Firms in Mersin Province, Turkey

ABSTRACT

Firms of furniture which their basic events are production essentially use products of forest as a raw material. Glued laminated timber, fiberboard, particleboard, and solid wood are significant raw material components in process of manufacture. Lack of these raw materials and generating of particular consumption fields have found out problems of raw material for furniture firms. In this study, problems of raw material that small and medium sized furniture firms in Mersin province, Turkey are investigated. At this research, certain issues are analyzed such as marketing, raw material stocks, raw material problems, usually used raw materials, intended use of raw

materials. As results of this study, these are expressed that furniture firms don't have problems of raw material supply, can't keep out stock of raw material because of several reasons clearly undercapitalization and 95,8% of firms product in reference to order.

Erratum: The authors of the article "An investigation on problem of raw material at small and medium sized furniture firms in Mersin Province" published in pages of 258-263 in Duzce University Science and Technology Journal 2020; 8(1) issue has been changed. Also, the information about supported project and acknowledgement have been added.

Keywords: Furniture Firms, Rawmaterial, Survey, Turkey

I. GİRİŞ

Mobilya endüstrisinde bulunan hammaddeler kaplama, yonga levha, kereste, kontrplak, lif levha gibi malzemelerden oluşmaktadır [1, 2]. Seri üretim yapan firmaların sayısındaki artış masif ahşap malzemenin kullanımını azaltmakta, alternatif orman ürünlerine olan talebi artırmaktadır. 2015 yılında mobilya sektöründe yaklaşık 16 milyar liralık üretim gerçekleştirilmiştir. Sektörün mobilya üretim miktarı ile ilgili son 2 yıldır veri açıklanmamıştır. Ancak, 10. Kalkınma Planı gelecek öngörülerinde üretim miktarı 2016 yılı için 16,3 milyar, 2017 için 19, 2018 yılı içinse 22 milyar lira olarak tahmin edilmiştir [7]. Panel levha üreticilerinin yaşadıkları üretim zorlukları (yurtdışından odun cipsi ve tomruk ithalatı ile ayrıca tutkal gibi yardımcı maddelerin yüksek fiyatlı olması gibi) işletme maliyetlerini artırmakta ve dolayısıyla kimi üreticiler düşük kaliteli üretime yönelmektedirler. Bu da tedarikçi konumdaki mobilya firmalarının son ürün kalitesini düşürmekte ve rekabet üstünlüğü yakalamasına engel oluşturmaktadır [3].

Orman endüstrisinde önemi olan kereste marangozlukla inşaatta kullanılan ve ağaç gövdelerinin boyuna biçilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Türkiye'de özel sektör işletmelerinde kereste üretimi yapılmakta olup özel sektördeki işletmelerin yaklaşık %12'si parke üretimi ve kereste yapmaktadır. Modern teknoloji tekniğiyle işletmelerden bazıları üretim yaparken büyük bir çoğunluğu ise düşük kapasiteli makinelerle atölye düzeyinde üretim gerçekleştirmektedir [4, 5].

Sanayi sektörü üretim faaliyetlerini gerçekleştiren üç sektörden biri olmaktadır. Hammadde ve ara malların belli bir prosesten geçilerek her türlü ürünün elde edilmesi faaliyeti olarak tanımlanabilmektedir [10, 11]. Türkiye imalat sanayi içerisinde yer alan orman ürünleri firmaları, %25 oranında bir paya sahip olmaktadır ve istihdam aldığı pay ise %10 olarak belirtilmektedir [9, 12]. Orman ürünleri firmaları; finansman sıkıntısı, talep yetersizliği, pazarlamada yaşanan sorunlar gibi birçok engel ile karşılaşmakta ve özelliklede hammadde temini ile ilgili problemlerle yüzleşmek sorunda kalmaktadırlar [8].

II. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada mobilya endüstrisinde hammadde tercihleri ve hammadde tedarik problemlerini belirlemek için Mersin ilindeki mobilya işletmeleri seçilmiştir. Mersin ilindeki mobilya işletmelerinin benzerlik ve farklılıkları, hammadde tercihleri ve hammadde tedarik problemleri açısından araştırılmıştır. Hukuki yapılarına göre araştırmak için hazırlanan anket formları ile yüz yüze görüşme metodu uygulanmıştır.

Hammadde tercihleri ve yaşanan hammadde problemlerini araştırmak için 29 adet soru içeren bir anket formu oluşturulmuştur. Bu anket formu işletmeyi tanıtıcı, hammadde öncelikleri, kullanım amaçları, çeşitli hammaddelerin kullanılma ve kullanılmama nedenleri, hammadde siparişleri gibi sorulardan oluşmaktadır. Elde edilen anket formları değerlendirmeye alındıktan sonra verilerin işlenmesi için SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) istatistik paket programına veriler girilmiştir. Çapraz tablolar ve ki kare testi uygulanmıştır.

III. BULGULAR

Mersin ilindeki küçük ve orta ölçekli mobilya işletmelerine, yüz yüze görüşülerek elde edilen anketlerden SPSS veri girişinden sonra istatistiksel analiz sonuçları aşağıda sunulmuştur.

Tablo 1. Hammadde temin problemi

| | | Hammadde temin problemi | | |
|--|------------------------|--------------------------------|--------------|---------------|
| | | (%) | | |
| | | Evet | Hayır | Toplam |
| Hukuki Yapı p>0,05 | Şahıs İşletmesi | 10.2 | 89.8 | 100 |
| | Anonim Şirket | 25.0 | 75.0 | 100 |
| | Limitet Şirket | 10.7 | 89.3 | 100 |
| | Genel Toplam | 10.8 | 89.2 | 100 |

%95 güven düzeyinde yapılan χ^2 testi ile işletmelerin hammadde temin problemleri karşılaştırılmış ve istatistiksel analizden elde edilen çapraz tablo sonuçları Tablo 1’de verilmiştir. Sonuçlara göre hukuki yapıları açısından işletmeler arasında anlamlı farklılıklar bulunmamaktadır. Sonuçlara göre şahıs işletmelerinin %89,8’lik kısmı, anonim şirketlerin %75’lik kısmı ve limitet şirketlerin %89,3’lük kısmı hammadde temin problemi yaşamamaktadırlar. Anonim şirketlerin %25’lik kısmı, limitet şirketlerin %10,7’lik kısmı ve şahıs işletmelerinin %10,2’lik kısmı ise hammadde temin problemi yaşadıklarını belirtmişlerdir.

Tablo 2. Hammadde stoku bulundurma

| | | Hammadde stoku bulundurma | | |
|--|------------------------|----------------------------------|--------------|---------------|
| | | (%) | | |
| | | Evet | Hayır | Toplam |
| Hukuki Yapı p<0,05 | Şahıs İşletmesi | 12.5 | 87.5 | 100 |
| | Anonim Şirket | 75 | 25 | 100 |
| | Limitet Şirket | 42.9 | 57.1 | 100 |
| | Genel Toplam | 21.7 | 78.3 | 100 |

Tablo 2’ye göre hukuki yapıları açısından işletmeler arasında anlamlı farklılıklar vardır. Sonuçlara göre şahıs işletmelerinin %87,5’i ve limitet şirketlerin %57,1’i hammadde stoku bulundurmazken; anonim şirketlerin %75’i ve limitet şirketlerin %42,9’u hammadde stoku yaptıklarını belirtmişlerdir.

Tablo 3. Hammadde tercih öncelikleri

| | N | Oran |
|---------------|----------|-------------|
| | | (%) |
| Fiyat | 37 | 30.8 |
| Kalite | 79 | 65.8 |
| Miktar | 2 | 1.7 |
| Zaman | 2 | 1.7 |
| Toplam | 120 | 100 |

İşletmelerin hammadde öncelikleri Tablo 3’te gösterilmektedir. Çalışma kapsamındaki işletmelerin %65,8’i hammadde tedarik sürecinde kaliteye öncelik verirken, %30,8’i fiyatın hammadde kararlarını etkilediğini belirtmişlerdir. Miktar ve zaman unsurları ise işletmelerin %1,7’şer kısmı tarafından öncelik verilmektedir. Hammaddenin boyutu ise hiçbir işletme tarafından önemli bulunmamıştır.

Tablo 4. Yeterli hammadde stoku yapamama nedenleri

| | | Yeterli hammadde stoku yapamama nedenleri (%) | | | | |
|--|------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|
| | | Sermaye yetersizliği | Stok yapacak hammadde bulamama | Stok yapacak alan yetersizliği | Diğer | Toplam |
| Hukuki Yapı p>0,05 | Şahıs İşletmesi | 61 | 1.3 | 16.9 | 20.8 | 100 |
| | Anonim Şirket | - | - | 100 | - | 100 |
| | Limitet Şirket | 57.1 | - | 35.7 | 7.1 | 100 |
| | Genel Toplam | 59.8 | 1.1 | 20.7 | 18.5 | 100 |

Tablo 4'e göre hukuki yapıları açısından işletmeler arasında anlamlı farklılıklar bulunmaktadır. Sonuçlara göre anonim şirketlerin tamamı stok yapacak alan yetersizliğini ifade ederken; şahıs işletmelerinin %61'i ile limitet şirketlerin %57,1'i sermaye yetersizliğinden dolayı hammadde stoku yapamadıklarını belirtmişlerdir. Genel toplama göre ise mobilya işletmelerinin %59,8'i sermaye yetersizliğini, %20,7'si stok yapacak alan yetersizliğini, %18,5'i diğer etkenleri ve %1,1'i stok yapacak hammadde bulamamalarını neden olarak göstermiştir.

Tablo 5. İşletmelerin üretim şekilleri

| | | İşletmelerin üretim şekilleri (%) | | | | |
|--|------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------|-------|--------|
| | | Siparişe göre üretim | Pazara dönük üretim | Seri üretim | Diğer | Toplam |
| Hukuki Yapı p<0,05 | Şahıs İşletmesi | 100 | - | - | - | 100 |
| | Anonim Şirket | 75 | 25 | - | - | 100 |
| | Limitet Şirket | 85.7 | 7.1 | 3.6 | 3.6 | 100 |
| | Genel Toplam | 95.8 | 2.5 | 0.8 | 0.8 | 100 |

Tablo 5'e göre hukuki yapıları açısından işletmeler arasında anlamlı farklılıklar vardır. Sonuçlara göre şahıs işletmelerinin %100'ü, limitet şirketlerin %85,7'si ve anonim şirketlerin %75'i siparişe göre üretim yaptıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca anonim şirketlerin %25'i pazara dönük üretim şeklini benimsemişlerdir. Bu anlamlı farklılığın analizi için Duncan testi yapıldığında ise en yüksek ortalamaya sahip şahıs işletmelerinin A grubunda, limitet şirket ile anonim şirketlerin ise B grubunda yer aldıkları görülmüştür. Genel anlamda ise işletmelerin %95,8'i siparişe göre üretim yaptıkları görülmektedir.

Tablo 6. İşletmelerin üretim şekilleri

| | | En çok kullanılan hammadde (%) | | | | |
|--|------------------------|--------------------------------|------------------------|------|-------------|--------|
| | | Sert odun kerestesi | Yumuşak odun kerestesi | MDF | Yonga levha | Toplam |
| Hukuki Yapı p>0,05 | Şahıs İşletmesi | 9.1 | 4.5 | 84.1 | 2.3 | 100 |
| | Anonim Şirket | 25 | - | 50 | 25 | 100 |
| | Limitet Şirket | 10.7 | - | 78.6 | 10.7 | 100 |
| | Genel Toplam | 10 | 3.3 | 81.7 | 5 | 100 |

İşletmelerin en çok kullanılan hammadde sorusuna verdikleri cevaplar %95 güven düzeyinde yapılan χ^2 testi ile karşılaştırılmış ve elde edilen çapraz tablo sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Çizelge 6'ya göre hukuki yapıları açısından işletmeler arasında anlamlı farklılıklar bulunmamaktadır. Sonuçlara

göre şahıs işletmelerinin %84,1'i, limitet şirketlerin %78,6'sı ve anonim şirketlerin %50'si MDF kullandıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca anonim şirketlerin %25'i sert odun kerestesi, %25'i de yonga levha kullanmaktadırlar. Bu anlamlı farklılığın analizi için Duncan testi yapıldığında ise en yüksek ortalamaya sahip anonim ve limitet şirketlerin A grubunda, şahıs işletmelerinin ise B grubunda yer aldıkları görülmüştür. Genel anlamda ise işletmelerin %81,7'si MDF, %10'u sert odun kerestesi, %5'i yonga levha ve %3,3'ü de yumuşak odun kerestesi kullandıklarını ifade etmişlerdir.

IV. SONUC

Günümüz bilgi ve iletişim çağında mobilya işletmelerinin geneli Tablo 1'de gösterildiği üzere hammadde tedarik problemi yaşamamaktadır. Rekabet unsurunun önemi göz önünde tutulduğunda müşterileriyle daha sıkı bağlar kurmak isteyen ve müşteri memnuniyetini önceliği yapan mobilya işletmeleri, firmanın yenilikçilik anlayışının tedarik zinciri yönetimini etkilemesi dikkate alındığında [6] hammadde tedarikinde kaliteyi ilk sıraya koymaktadır. Miktar, zaman ve fiyat faktörlerini kaliteden sonra bir yere koymaktadırlar.

Akyüz ve arkadaşları (2003), yaptıkları çalışmada mobilya üretimi ile ilgilenen işletmelerin büyük çoğunlukla MDF kullanımını tercih ettiklerini belirtmişlerdir. Bunun nedeni ise MDF'deki çalışma özelliklerinin az oluşu ve direnç özelliklerinde görülen yükseklik olduğunu ifade etmişlerdir. Yonga levhayı öncelikli olarak kullanan işletmelerin temel tercih nedeninin ise fiyatının düşük olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Mobilya işletmelerinin büyük çoğunluğu (%81,7) hammadde olarak MDF kullanmaktadır. Yurdakul ve arkadaşlarının (2013)'nin çalışması mobilya endüstrisinin en fazla ithal ettiği hammadde kalemlerini OSB, kereste ve kaplama olarak göstermiştir. Gerek faaliyet gösterilen bölgede gerekse ulusal düzeyde MDF üretiminin mevcut olması işletmelere ekstra bir avantaj sağlayabilecektir.

Son olarak mobilya işletmelerinin büyük çoğunluğunun hammadde üzerine Ar-Ge çalışmaları istihdam etmedikleri gözlenmiştir. İlk etapta üretim veya pazarlama departmanına Ar-Ge faaliyetleri yapacak birinin alınması ve sonraki aşamalarda sadece Ar-Ge ile ilgilenen birimin kullanılması işletmenin iç tedarik zincirinin etkinliğini arttırabilecektir. Ayrıca gerek görüldüğü yerlerde üniversiteler ve araştırma merkezlerinden destek alınması da verimlilik ve etkinliği arttırmada fayda sağlayabilecektir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2015/3-3 YLS).

V. KAYNAKLAR

[1] İ. Akyüz, "Mobilya satın almada tüketici davranışlarını etkileyen psikolojik, sosyo-psikolojik ve sosyo-kültürel faktörlerin incelenmesi" Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, 2006.

[2] Ü. Yurdakul, M. Çolak ve T. Çetin, "Mobilya endüstrisinde kullanılan hammaddeler ve tedarikinde karşılaşılan sorunlar," *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, c. 13, s: 2, ss. 220-227, 2013.

[3] N. N. Yılmaz, "Türkiye ev mobilyası sektörünün değer zinciri yaklaşımıyla incelenmesi," Uzmanlık tezi, T.C. Kalkınma Bakanlığı, 2014.

[4] T. Erdem, "Mobilya tarihine genel bakış ve art deco," Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Kültür Üniversitesi, 2007.

- [5] Orta Karadeniz Kalkınma Ajansı. (2019, 15 Haziran). *Ağaç ürünleri ve mobilya sektör raporu, 2013* [Çevrimiçi]. Erişim: https://www.oka.org.tr/assets/upload/dosyalar/94mobilya-sektor-raporu_v2.pdf.
- [6] A. B. Dalgakıran, “Üretim İşletmelerinde tedarik zinciri yönetimi yaklaşımı sorunları ve çözüm önerileri: Örnek uygulama,” Yüksek Lisans tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yaşar Üniversitesi, 2016.
- [7] TOBB. (2019, 20 Eylül). *Türkiye mobilya ürünleri meclisi sektör raporu, 2017* [Çevrimiçi]. Erişim: <https://tobb.org.tr/Documents/yayinlar/2018/MobilyaSektorleriMeclisi.PDF>.
- [8] K. C. Akyüz, H. Serin, İ. Akyüz ve H. Cındık, “Doğu Karadeniz bölgesindeki orman ürünleri sanayi işletmelerinin hammadde tercihleri ve tedarik sorunları,” *Artvin Orman Fakültesi Dergisi, Kafkas Üniversitesi*, s. 1-2, ss. 68-75, 2003.
- [9] K. C. Akyüz, İ. Akyüz, H. Serin ve H. Cındık, “Batı Akdeniz bölgesinde yer alan orman ürünleri sanayi işletmelerinin ihracat problemleri,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, c. A, s. 1, ss. 97–110, 2004.
- [10] K.C. Akyüz, C. Külahlı, İ. Yıldırım ve Y. Balaban, “Using of advanced manufacturing technologies in forest products industry enterprises in İnegöl,” *Turkish Journal of Forestry*, s. 14, ss. 113-120, 2013.
- [11] K.C. Akyüz, T. Gedik, ve İ. Akyüz, “Trabzon Arsin organize sanayi bölgesinde yer alan işletmelerinin rekabet stratejileri ve kalite anlayışları,” *Karadeniz Teknik Üniversitesi Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, c. 2, s. 4, ss. 65-82, 2010.
- [12] İ. Yıldırım, K.C. Akyüz, T. Gedik, Y. Balaban, ve Y. Çabuk, “Türkiye ahşap levha endüstrisinin Avrupa Birliği ülkeleri ile rekabet edebilirliği,” *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, c. 10, s. 13, ss. 11-22, 2008.