



**SELÇUK
ÜNİVERSİTESİ**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK - BİLİM VE
TEKNOLOJİ DERGİSİ**

**SELCUK UNIVERSITY
JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE AND
TECHNOLOGY
(SUJEST)**

EISSN 2147-9364

HAKEMLİ DERGİDİR

OWNER/SAHİBİ

Owner on Behalf of Engineering Faculty of Selçuk University **Prof. Dr. Ferruh YILDIZ**
Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Adına Dekan **Prof. Dr. Ferruh YILDIZ**

Chief Editor/Şef Editör

Prof. Dr. Muzaffer KAHVECİ

Editors/Editörler

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Assist. Prof. Dr. Ömer Kaan BAYKAN

Advisory Board/Danışma Kurulu

Prof. Dr. Cengiz ALYILMAZ, Ataturk University
Prof. Dr. Ercan AKSOY, Bitlis Eren University
Prof. Dr. Lena HALOUNOVA, Czech Technical University
Prof. Dr. Petros PATIAS, The Aristotle University
Prof. Dr. Sitki KULUR, Istanbul Technical University
Prof. Dr. Dervis KARABOGA, Erciyes University
Prof. Dr. Ibaraki SOICHI, Kyoto University
Prof. Dr. Matchavariani LIA, Tbilisi State University
Prof. Dr. Seref SAGIROGLU, Gazi University
Prof. Dr. Vijay P. SINGH, Texas A and M University

Language Editing/Yabancı Dil Editörü

Prof. Dr. Ali BERKTAY

Composition and Printing/Baskı ve Dizgi

Dr. Lutfiye Karasaka
Res. Assist. Ismail KOC

Correspondance Address/Yazışma Adresi

Selçuk Üniversitesi Muhendislik Fakültesi Dekanlığı
42075-Kampüs, Selçuklu, Konya-TURKEY

Tel : 0 332 241 0 634
Fax : 0 332 241 0 635
E-mail : sujest@selcuk.edu.tr
Web : <http://sujest.selcuk.edu.tr>

Editorial Board (Yayın Kurulu)

Ahmet Afsin Kulaksiz, Selcuk University, TURKEY

Alla Anohina-Naumeca, Riga Technical University, LATVIA

Ashok K. Mishra, Clemson University, USA

Baris Binici, Middle East Technical University, TURKEY

Coskun Bayrak, University of Arkansas, USA

Demetrio Fuentes Ferrera, University of Castilla-La Mancha, SPAIN

Fahrettin Ozturk, The Petroleum Institute, UAE

Haci Murat Yilmaz, Aksaray University, TURKEY

Heinz Ruther University of Cape Town, SOUTH AFRICA

Homayoun Moghimi, Payame Noor University, IRAN

Ihsan Ozkan, Selcuk University, TURKEY

John Trinder, The University of New South Wales, AUSTRALIA

Kerim Kocak, Selcuk University, TURKEY

Loredana Judele, Technical University of Iasi, ROMANIA

Mohamed Bouabaz, Université 20 août 1955-Skikda, ALGERIA

Mohd Arif Wani, California State University, USA

Mortaza Yari, University of Tabriz, IRAN

Ömer Aydan, University of the Ryukyus, JAPAN

Sanchoy K. Das, New Jersey Institute of Technology, USA

Selim Dogan, Selcuk University, TURKEY

Spase Shumka, Agricultural University of Tirana, ALBANIA

Tahira Geroeva, Baku State University, AZERBAIJAN

Vladimir Androkhonov, Novosibirsk Soil Research Institute, RUSSIA

Ali Kocak, Yildiz Technical University, TURKEY

Alpaslan Yazar, Selcuk University, TURKEY

Ataur Rahman, University of Western Sydney, AUSTRALIA

Cihan Varol Sam Houston State University, USA

Dan Stumbea, Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, ROMANIA

Eva Burgetova, Czech Technical University, CZECH REPUBLIC

Georgieva Lilia, Heriot-Watt University, UNITED KINGDOM

Halil Kursad Ersoy, Selcuk University, TURKEY

Hi-Ryong Byun, Pukyong National University, SOUTH KOREA

Huseyin Devenci, Selcuk University, TURKEY

Iraida Samofalova, Perm University, RUSSIA

Juan Maria Menendez Aguado, University of de Oviedo, SPAIN

Laramie Vance Potts, New Jersey Institute of Technology, USA

Mila Koeva, University of Twente, NETHERLANDS

Mohamed Metwaly Abu Anbar, Tanta University, EGYPT

Moonis Ali Khan, King Saud University, KSA

Murat Karakus, University of Adelaide, AUSTRALIA

Saadettin Erhan Kesen, Selcuk University, TURKEY

Selcuk Kursat Isleyen, Gazi University, TURKEY

Shukri Maxhuni, Prizen University, KOSOVA REPUBLIC

Syed Tufail Hussain Sherazi, University of Sindh, PAKISTAN

Thomas Niedoba, AGH University of Science and Technology, POLAND

Zoran Sapuric, University American College Skopje, MACEDONIA

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK, BİLİM VE TEKNOLOJİ DERGİSİ
Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology
(SUJEST)

ISSN 2147 – 9364 (Elektronik)

Cilt	6	Haziran	2018	Sayı	2
Volume	6	June	2018	Number	2

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

Araştırma Makalesi (Research Article)

FAST K-MEANS COLOR IMAGE CLUSTERING WITH NORMALIZED DISTANCE VALUES

Fast K-Means Color Image Clustering with Normalized Distance Values

.....**Nurdan AKHAN BAYKAN, Ali SAGLAM (English) 175-187**

**PVP-AŞILANMIŞ NiFe₂O₄ NANO PARÇACIKLARININ YÜZEY POLİMERİZASYONU
TEKNİĞİ İLE SENTEZİ**

Synthesis of PVP-grafted NiFe₂O₄ Nanoparticles with the Surface Initiated Polymerization Technique

.....**Sema VURAL, Aysel ALPHAN, Süleyman KÖYTEPE, Turgay SEÇKİN 188-197**

**ÖĞÜTÜLMÜŞ CAM ELYAF TAKVİYELİ BETON (GRC) ATIKLARININ ÇİMENTO İKAME
MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

Usability of Glass Fiber Reinforced Concrete (GRC) Wastes as Cement Substitute Material

.....**Ozlem SALLI BİDECI, Kader MERCANOĞLU, Alper BİDECI 198-206**

**IN-BODY RANGING FOR ULTRA-WIDE BAND WIRELESS CAPSULE ENDOSCOPY USING
NEURAL NETWORKS BASED ON PARTICLE SWARM OPTIMIZATION**

In-Body Ranging for Ultra-Wide Band Wireless Capsule Endoscopy Using Neural Networks Based on Particle Swarm Optimization

.....**Muzaffer KANAAN, Rüşü AKAY, Memduh SUVEREN (English) 207-217**

**INVESTIGATION OF SHEAR BEHAVIOR OF REINFORCED CONCRETE BEAMS UNDER
SIMPLE AND FIXED SUPPORT CONDITIONS**

Investigation of Shear Behavior of Reinforced Concrete Beams Under Simple and Fixed Support Conditions

.....**Mehmet KAMANLI, Alptug UNAL (English) 218-226**

METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK NiFe₂O₄/AKTİF KARBON NANOKOMPOZİTİ İLE ADSORPSİYONU: KİNETİK VE İZOTERM

Adsorption of Methylene Blue By Magnetic NiFe₂O₄ / Activated Carbon Nanocomposite: Kinetics And Isotherm

.....Ayhan Abdullah CEYHAN, Orhan BAYTAR 227-241

SEPIOLİT-KİTOSAN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ ve BU KOMPOZİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Synthesis of Sepiolite-Chitosan Composites and Investigation of Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Using This Composite

.....Türkan ALTUN, Şerife PARLAYICI 242-254

FPGA TABANLI DİJİTAL HABERLEŞME SİSTEMLERİNİN SYSTEM GENERATOR ARACI İLE ANALİZİ

Analysis of FPGA Based Digital Communication Systems with System Generator Tool

.....İbrahim IŞIK, Mehmet Emin TAĞLUK 255-265

EFFECTS OF THE GRADATION MAPS OBTAINED BY TWO DIFFERENT METHODS ON THE LAND CONSOLIDATION PROJECTS IN TURKEYS

Effects of the Gradation Maps Obtained by Two Different Methods on the Land Consolidation Projects in Turkeys

.....Mevlüt UYAN, Tayfun ÇAY (English) 266-278

PENCERE BOŞLUKLU PERDE DUVARLA GÜÇLENDİRİLMİŞ 1/3 ÖLÇEKLİ BETONARME ÇERÇEVELERİN DAVRANIŞI

The Behavior of Strengthening 1/3 Scaled Reinforced Concrete Frames by Using Reinforced Concrete Shear Walls with Openings

.....Fatih Süleyman BALIK, Fatih BAHADIR, Mehmet KAMANLI, Hasan Hüsnü KORKMAZ, Alptuğ ÜNAL, M. Yaşar KALTAKCI 279-295

SARNIÇ KÖY (HAVRAN/BALIKESİR) ÇEVRESİNDEKİ ANDEZİTLERİN AYRIŞMA BOZUNMA AÇISINDAN İNCELENMESİ

Investigation of Andesites Exposed in the Vicinity of Sarnıç Village (Havran / Balıkesir) in Terms of Weathering and Decomposition Process

.....Ekin KÖKEN, Ahmet ÖZARSLAN 296-316

METİLEN MAVİSİ VE ALİZARİN'İN LÜMİNESANS SPEKTROMETRESİ İLE ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ VE BAZI METAL DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

Determination of Acidity Constants of Methylene Blue and Alizarin with Luminescence Spectrometry and Investigation of Some Metal Sensitivities

.....Fadim YEMİŞ, Nilgün YENİL 317-330

MEGA ŞEHİR İSTANBUL'UN FIRTINALARININ ARAŞTIRILMASI

Investigation of the Storms of Mega City Istanbul

.....Emrah Tuncay ÖZDEMİR 331-342

**DETERMINATION OF MATERIAL RESPONSE AND OPTIMIZATION OF JOHNSON-COOK
DAMAGE PARAMETERS OF ALUMINIUM 7075 ALLOY**

Determination of Material Response and Optimization of Johnson-Cook Damage Parameters of
Aluminium 7075 Alloy

.....Burak BAL (English) 343-354

FAST K-MEANS COLOR IMAGE CLUSTERING WITH NORMALIZED DISTANCE VALUES

¹Nurdan AKHAN BAYKAN, ²Ali SAGLAM

^{1,2}Selcuk University, Engineering Faculty, Computer Engineering, Konya, TURKEY

¹ nurdan@selcuk.edu.tr, ² alisaglam@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 11.01.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 25.10.2017)

ABSTRACT: Image segmentation is an intermediate image processing stage in which the pixels of the image are grouped into clusters such that the data resulted from this stage is more meaningful for the next stage. Many clustering methods are used widely to segment the images. For this purpose, most clustering methods use the features of the image pixels. While some clustering method consider the local features of images by taking into account the neighborhood system of the pixels, some consider the global features of images. The algorithm of the K-means clustering method, that is easy to understand and simple to put into practice, performs by considering the global features of the entire image. In this algorithm, the number of cluster is given by users initially as an input value. For the segmentation process, if the distribution of the pixels over a histogram is used, the algorithm runs faster. The values in the histogram must be discrete in a certain range. In this paper, we use the Euclidean distance between the color values of the pixels and the mean color values of the entire image for taking advantage of the every color values of the pixels. To obtain a histogram that consists of discrete values, we normalize the distance value in a specific range and round the values to the nearest integers for discretization. We tested the versions of K-means with the gray-level histogram and the distance value histogram on an urban image dataset getting from ISPRS WG III/4 2D Semantic Labeling dataset. Comparing the two histograms, the distance value histogram proposed in this paper is better than the gray-level histogram.

Key Words: Clustering, Histogram, Image segmentation, K-means

Normalize Edilmiş Uzaklık Değerleri ile Hızlı K-ortalama Renkli Görüntü Segmentasyonu

ÖZ: Görüntü segmentasyonu, görüntü piksellerinin kümelere gruplandığı orta seviye bir görüntü işleme aşamasıdır. Öyle ki, bu şamadan elde edilen veri daha sonraki aşamalar için önceki veriye göre daha anlamlı hale gelmiş olur. Birçok kümeleme metodu, görüntü segmentasyonu amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu amaçla, çoğu kümeleme metodu görüntü piksellerinin özelliklerini kullanılmaktadır. Bazı kümeleme metotları piksellerin komşuluk sistemini kullanarak görüntünün yerel özelliklerini ele alırken, bazıları da görüntünün genel özelliklerini ele almaktadır. Anlaşılması kolay ve uygulaması basit olan K-ortalama algoritması, bütün görüntünün özelliklerini ele alarak segmentasyon yapmaktadır. Bu algortmada, küme sayısı başlangıç giriş değeri olarak kullanıcı tarafından verilmektedir. Bu segmentasyon işlemi için, eğer piksellerin bir histogram üzerindeki dağılımı kullanılırsa algortma daha hızlı çalışmaktadır. Bu histogram üzerindeki değerler belirli bir aralıkta ve ayırık olmak zorundadır. Bu çalışmada, piksellerin her bir renk değerinden faydalanmak için piksellerin renk değerleri ile görüntünün ortalama renk değerleri arasındaki Öklit uzaklığı kullanılmıştır. Ayırık değerlerden oluşan bir histogram elde etmek için, uzaklık değerlerini belirli değer aralığında normalize ettik ve bu değerleri ayırıklaştırmak için en yakınındaki tamsayıya yuvarladık. Bu K-means metodu, ISPRS WG III/4 2D Semantic Labeling veri setinden alınan kentsel görüntüler üzerinde gri seviye değerlerinin ve uzaklık mesafesi değerlerinin histogramları ile test edilmiştir.

İki histogram karşılaştırıldığında, uzaklık değeri histogramı gri seviye değer histogramından daha iyi sonuç vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kümeleme, Histogram, Görüntü segmentasyonu, K-ortalama

INTRODUCTION

The main goal of the clustering methods is to group the given data according to their similarities so that the elements of any group will be similar entities (de Amorim and Makarenkov, 2016). To solve many practical problems, such as image segmentation, the clustering methods are commonly used in image processing applications. Image segmentation is an important intermediate digital image-processing problem by this way the data becomes more useful and meaningful for next stages. Digital images are the discrete forms of images, such that it allows to make many processes on it easily and the storage of it in binary format. Image pixels are the smallest and the most fundamental elements of an digital image (Gonzalez and Woods, 2007).

Segmentation of an image mostly depends on the color values of image pixels and the neighborhood between them. The locally segmentation algorithms that respects to the neighborhood of pixels tend to achieving to the goal more quickly than globally segmentation algorithms that consider the features of the entire image for each operation, because the locally segmentation algorithms have inherently low computation complexities (Felzenszwalb and Huttenlocher, 2004; Saglam and Baykan, 2017). However, globally segmentation algorithms are favorable to analyze an image especially if the cluster number has been specified, because they regard the image elements as aggregate. The K-means algorithm, which is also commonly used to segment images, is the most popular clustering algorithm and it needs a specified cluster number. This algorithm is also known as Lloyd's algorithm (Lloyd, 1982).

The K-means algorithm initially chooses the cluster centers by randomly or some specified ways. A cluster center represents the related cluster which covers it. K-means makes progress iteratively. In the first iteration, each element in the whole data becomes a member of a cluster according to its closeness to the cluster centers. In the next iteration, each cluster center is recalculated by taking into account the average feature value (or values if the feature has a vector) of the elements in the cluster. After the calculation of the cluster centers, the memberships of the every element in the data are updated according to the values of the new cluster centers. If there is no changes in the cluster centers, the algorithm ends (Jain et al., 1999).

For the measurement of the closeness between the elements and the cluster centers in the clustering algorithm, the Euclidean distance has been used widely in the literature (Lin et al., 2014; Cheng et al., 2001; Rupali and Shweta, 2014). When the K-means algorithm is applied to a digital image for the segmentation purpose, the distances between many pixels and the k cluster centers must be calculated in each iteration of the algorithm. This means that it consumes a much processing time. To reduce the time complexity, the histogram of the pixel values such as grayscale values and brightness values is commonly used. In digital image processing, for a gray-level image, each pixel has a discrete gray-level integer value, which is ranging from 0 to 255 (Lin et al., 2014). For this reason, a gray-level histogram has 256 bins such that each represents a gray scale value. In a gray-level histogram, a bin indicates an integer number that represents the number of the pixels that have the same gray value; the value also equals the bin number. When the closest cluster center of a bin number is calculated, all of the pixels whose gray-level values equal the bin number are assigned to the same cluster.

Many image segmentation methods mostly use the color values of color images instead of their gray-level values to obtain more accurate results. However, if using the histograms of the every color elements is intended, too many probabilities turn up ($256 \times 256 \times 256$ for RGB color space). This needs very much processing time, therefore, in these cases, the histogram-based approach is not used, and the distance values between every pixels and every cluster centers are calculated in each iteration (Lin et al., 2014).

In this paper, to use the color values and to take advantage of the histogram-based fast approach, we use the distance values between the color values of pixels and the mean color values of all pixels of the entire images (the mean color values are normalized in a specific range and rounded to the nearest integer values) instead of the gray-level values of the pixels. The RGB color space has been used as color space, and the Euclidean distance has been used as distance measurement (Mignotte 2008; Cheng et al. 2001). We applied the fast gray-level histogram-based approach and the proposed approach based on the histogram of the color distances on the images obtained by airborne sensors acquired from ISPRS WG III/4 2D Semantic Labeling dataset (Axelsson 2000; Labeling and Vaihingen 2016). The ground truth of the images is also available in the data set. As the two histogram-based approaches are compared, it seems that the color distance histogram that is proposed in this paper is better than the gray-level histogram.

MATERIAL AND METHOD

Let $I = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ be the pixel set of the input image I where the number of pixels of the input image is n .

Traditional K-means Algorithm for Gray Level Image Segmentation

Let $I_{gray} = \{p_1^G, p_2^G, \dots, p_n^G\}$ be the set of gray-level values of image pixels of the input image I , such that p_i^G is the gray-level value of the pixel p_i , where $i = 1, 2, \dots, n$, and $C^G = \{c_1^G, c_2^G, \dots, c_k^G\}$ be the cluster centers in the gray-level space where the specified number of cluster is k (Jain and Dubes 1988; Jain 2010). The distance value $d(p_i^G, c_j^G)$ between the gray value of i th pixel and j th cluster center is calculated as in Eq.1.

$$d(p_i^G, c_j^G) = |p_i^G - c_j^G| \quad (1)$$

Normally, the K-means algorithm ends when any changing at the positions of the cluster centers does not happen. However, for image segmentation, achieving this case may need too much loops because of being many pixels in the image. Due to this reason, a tolerance value can be applied to change the positions of the cluster centers (Lin et al. 2014; Likas et al. 2003). In this paper, we limit the number of loops to a upper limit value m instead of applying a tolerance value. Nevertheless, in our experiments, all cluster centers came to unchanging state for all images in the dataset before without reaching the upper limit of loops. The graphical demonstrations of the total changes of the cluster centers values for each image appear in the section result and discussion.

The output set I_{labels} defines the segmented image that consist of the label set $I_{labels} = \{p_1^L, p_2^L, \dots, p_n^L\}$ such that p_i^L corresponds to the label number of the i th pixel of the input image I , where $i = 1, 2, \dots, n$, $p_i^L = 1, 2, \dots, k$ and k is the number of cluster. The labels corresponding to the pixels within the same segment have the same label number (Figure 1), e.g. if p_i and p_j are resulted within the same segment, p_i^L would be equal to p_j^L .

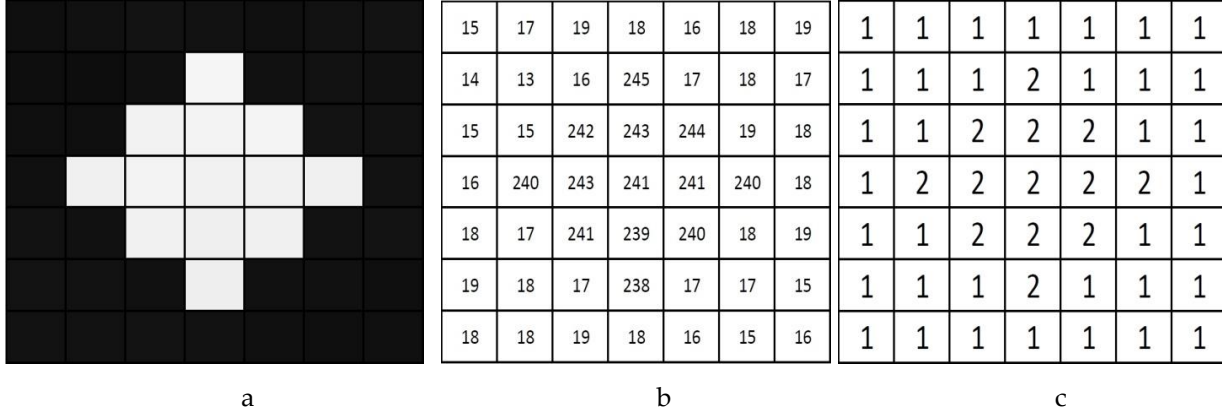


Figure 1. (a) Input image (b) The gray-level values of the input image (c) Label values of the segmentation result of the input image

The algorithm of the traditional K-means for gray-levels is shown in Figure 2. According to the algorithm, the initial values of the cluster centers are assigned from 0 to 255 randomly. On the other hand, in literature, the process of assigning initial values of the cluster centers is an individual problem. Many researcher introduce various techniques that are relevant to this problem (Tian et al. 2013; Gingles and Celebi 2014). Because, the initializing of the cluster centers values can considerably influence the results of K-means. In each loop, each data chooses the closest cluster center to itself, and its corresponding label number is assigned as the selected cluster center index. After this process, all of the cluster centers are updated, and it continues to the next loop. These process is realized until the fact that there is no change at the values of the cluster centers or the number of loops are up to the limit value m .

INPUT: $I_{gray} = \{p_1^G, p_2^G, \dots, p_n^G\}$, k, m, n
OUTPUT: $I_{labels} = \{p_1^L, p_2^L, \dots, p_n^L\}$

```

t ← 0
CG,t = {c1G,t, c2G,t, ..., ckG,t}
CG,t ← rand(0,255)
repeat
  for i ← 1 to n do
    min ← |piG - c1G,t|
    piL ← 1
    for j ← 2 to k do
      d(piG, cjG,t) = |piG - cjG,t|
      if d(piG, cjG,t) < min
        min ← d(piG, cjG,t)
        piL ← j
      end if
    end for
  end for
  t ← t + 1
  for a ← 1 to k do
    caG,t ← mean(pxG), where x = 1,2, ..., n and pxL = a
  end for
until t = m or sum(CG,t - CG,t-1) = 0

```

Figure 2. The algorithm of the traditional K-means for gray-level image segmentation

Fast K-means Algorithm Based on the Gray-Level Histogram

An ordinary image consists of many pixels. According to the traditional K-means, the distance value between every pixel and every clustering center must be calculated in each loop. This case consumes a lot of time. Reducing the time consuming, using the gray-level histogram of the image is a favorable method (de Amorim and Makarenkov 2016; Lin et al. 2014). A gray-level histogram of an digital image has certain number of bins such that each refers an integer gray-level value from 0 to 255. In the histogram, there are corresponding integer values for every bin, which denote the number of pixels having the same gray-level value (Figure 3). The algorithm of the fast K-means based on gray-level histogram can be seen in Figure 4.

The advantage of the algorithm, which ensures to accelerate the process, is that it calculates the distance values to the cluster centers 256 times instead of n times for each loop.

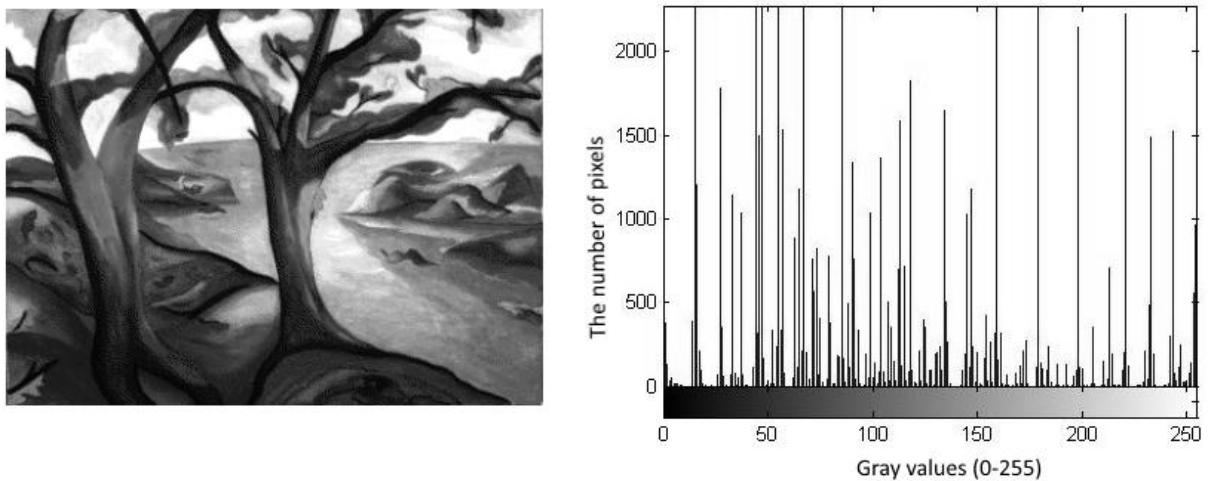


Figure 3. A gray-level image and its gray-level histogram

```

INPUT:  $I_{gray} = \{p_1^G, p_2^G, \dots, p_n^G\}$ ,  $k, m$ 
OUTPUT:  $I_{labels} = \{p_1^L, p_2^L, \dots, p_n^L\}$ 

 $t \leftarrow 0$ 
 $C^{G,t} = \{c_1^{G,t}, c_2^{G,t}, \dots, c_k^{G,t}\}$ 
 $C^{G,t} \leftarrow \text{rand}(0,255)$ 
repeat
  for  $r \leftarrow 0$  to 255 do
     $min \leftarrow |r - c_1^{G,t}|$ 
     $label \leftarrow 1$ 
    for  $j \leftarrow 2$  to  $k$  do
       $d(r, c_j^{G,t}) = |r - c_j^{G,t}|$ 
      if  $d(r, c_j^{G,t}) < min$ 
         $min \leftarrow d(r, c_j^{G,t})$ 
         $label \leftarrow j$ 
      end if
    end for
     $p_x^L \leftarrow label$ , where  $x = 1, 2, \dots, n$  and  $p_x^G = r$ 
  end for
   $t \leftarrow t + 1$ 
  for  $a \leftarrow 1$  to  $k$  do
     $c_a^{G,t} \leftarrow \text{mean}(p_x^G)$ , where  $x = 1, 2, \dots, n$  and  $p_x^L = a$ 
  end for
until  $t = m$  or  $\text{sum}(C^{G,t} - C^{G,t-1}) = 0$ 

```

Figure 4. The algorithm of the fast K-means based on gray-level histogram

The Proposed Method Based on the Color Distance Histogram

Using more features of images, like color values of pixels for color images, provides better results in terms of accuracy than using gray-level values. In the RGB color spaces, each pixel in a color image has three-color values as red, green, and blue values (Peng et al. 2013; Cheng et al. 2001; Dai et al. 2015; Mignotte 2008). Therefore, the cluster centers have a vector that consists of three values instead of one value. For measuring the distance value between the color value vectors and the cluster centers' vector, the Euclidean distance is generally used, and its equation is that as seen in Eq. 2 (Lin et al. 2014). $p_{i,R}^{RGB}$, $p_{i,G}^{RGB}$ and $p_{i,B}^{RGB}$ refer to the red, the green and the blue values (respectively) of the i th pixel of the given color image. $c_{j,R}^{RGB}$, $c_{j,G}^{RGB}$ and $c_{j,B}^{RGB}$ refer to the vector values of the center of the j th cluster. The distance value $d(p_i^{RGB}, c_j^{RGB})$ refers to the Euclidean distance between the color vector p_i^{RGB} of the i th pixel and the j th cluster center c_j^{RGB} .

$$d(p_i^{RGB}, c_j^{RGB}) = \sqrt{(p_{i,R}^{RGB} - c_{j,R}^{RGB})^2 + (p_{i,G}^{RGB} - c_{j,G}^{RGB})^2 + (p_{i,B}^{RGB} - c_{j,B}^{RGB})^2} \quad (2)$$

However, if the histograms for every color values are used, too much probability of the number of bins turns up to combine them into one histogram ($256 \times 256 \times 256$ for RGB color space). To take advantage of the color features of a color image and the speed of the histogram-based approach, we propose the method that bases on the distance values between the color values of the pixels and the mean color values of the entire image (Figure 5). Let the mean color values be $M_{RGB} = \{\mu_R, \mu_G, \mu_B\}$ for the means of the red, green, and blue values respectively. To use the distance values on a histogram, the values need to be discrete and normalized. Therefore, we firstly calculate the distance values between the color values of the pixels and the mean color values of the entire input image, and then, we

normalize the distance values from 0 to 255 according to the minimum and maximum distance values. Let $D = \{d_1, d_2, \dots, d_n\}$ be the set of the distance values of the color values of the pixels to the mean color values, and $D^N = \{d_1^N, d_2^N, \dots, d_n^N\}$ be the set of normalized form of D . The normalized distance value d^N is calculating as seen in Eq. 3.

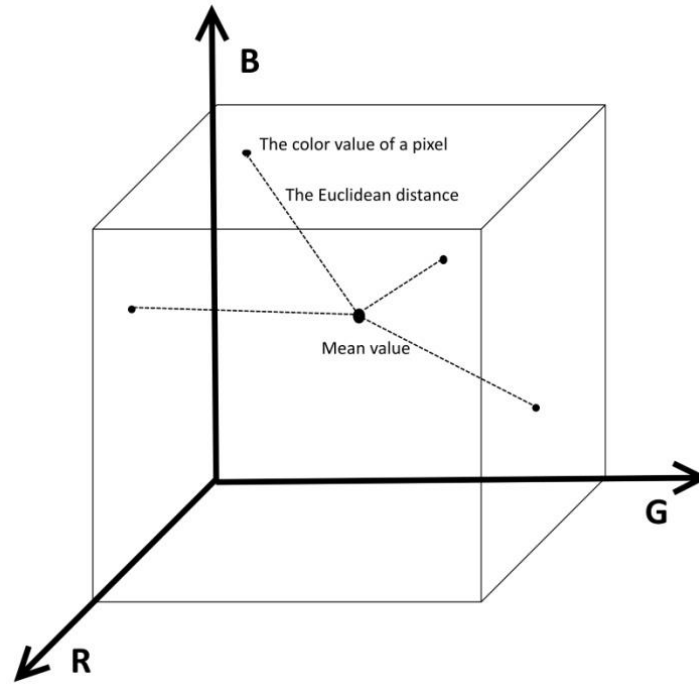


Figure 5. The Euclidean distance in the RGB color space between color values of a pixel and the mean color values of the entire given color image

INPUT: $= \{p_1^{RGB}, p_2^{RGB}, \dots, p_n^{RGB}\}, n$
 OUTPUT: $[D^N] = \{[d_1^N], [d_2^N], \dots, [d_n^N]\}$

for $i \leftarrow 1$ **to** n **do**
 $d_i \leftarrow d(p_i^{RGB}, M_{RGB})$

$$= \sqrt{(p_{i,R}^{RGB} - \mu_R)^2 + (p_{i,G}^{RGB} - \mu_G)^2 + (p_{i,B}^{RGB} - \mu_B)^2}$$

end for
 $min \leftarrow \min(D)$
 $max \leftarrow \max(D)$

for $i \leftarrow 1$ **to** n **do**
 $d_i^N \leftarrow \frac{d_i - min}{max - min} \cdot 255$
 $[d_i^N] \leftarrow \text{round}(d_i^N)$
end for

Figure 6. The algorithm of obtaining the normalized distance values between the RGB color values of pixels and the mean RGB color values of the entire image

$$d_i^N = \frac{d_i - \min(D)}{\max(D) - \min(D)} \cdot 255 \quad (3)$$

After the normalizing process, we round these normalized values to nearest integer numbers to discrete them. $[d_i^N]$ refers the discrete form of d_i^N , and the normalized distance value set $[D^N]$ is the discrete expression of D^N . The algorithm of these processes is shown in Figure 6. An example demonstration of a distance value histogram is presented in Figure 7.

After the algorithm shown in Figure 6, we use the set $[D^N] = \{[d_1^N], [d_2^N], \dots, [d_n^N]\}$ as the input value set instead of the gray-level value set $I_{gray} = \{p_1^G, p_2^G, \dots, p_n^G\}$ in the algorithm shown in Figure 4.

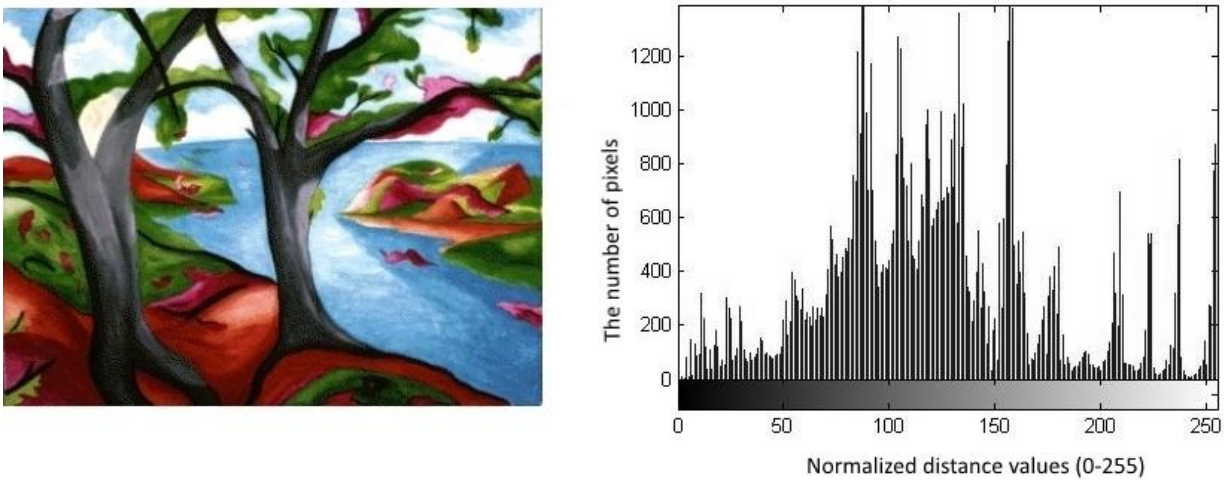


Figure 7. A color image and its distance value histogram

RESULT AND DISCUSSION

We use the 2D Semantic Labeling - Vaihingen data to test the accuracy of the proposed method. This data set was captured over the region of Vaihingen in Germany, such that the data set consists of the sub-parts of the data used for the test of digital aerial cameras carried out by the German Association of Photogrammetry and Remote Sensing (DGPF) (Axelsson 2000; Labeling and Vaihingen 2016). The data set contains 33 area images of different sizes and each consists of a true orthophoto (TOP) extracted from a larger TOP mosaic as seen in Figure 8. But, the ground truths of only 16 images of them are available in the data set. Hence, we use the 16 images which have a ground truth.



Figure 8. The larger true orthophoto mosaic and the areas

The data set actually is prepared for the automatic extraction of urban objects such as buildings, roads, or trees. This process includes the classification and the object recognition issues. We use the data set for clustering; therefore, it is no matter that which segment defines which object. The main problem of the clustering process is separating the objects from each other. Among the 16 ground truth, 11 ground truth images consist of 5 clusters, while 5 ground truth images consist of 6 clusters. Thus, we determine the cluster number parameter k according to these numbers for each image.

We compare the gray-level histogram-based K-means and the distance value histogram-based K-means. For the two methods, the initial cluster center values have an important effect to the clustering results. Thus, we determine the specific number for the initial cluster centers to keep stability and true comparing. To specify the initial cluster center numbers for the gray-level histogram-based method, we use the mean gray-level values of pixels of the intended regions for each cluster by looking up the ground truth, and similarly, for the distance value histogram-based method the mean distance values of pixels of the intended regions. As the upper limit value m for the loop number, we chose the value 50. All of the cluster centers achieve to stability for all images in the dataset before without reaching the upper limit 50. The graphical projections of the total changes of the cluster centers values for each image can be seen in Figure 9 for the gray-level histogram-based method and in Figure 10 for the normalized distance value histogram-based method. After segmentation process, to remove small cluster particles, we apply the median filter (3×3) on the output label values as post-processing.

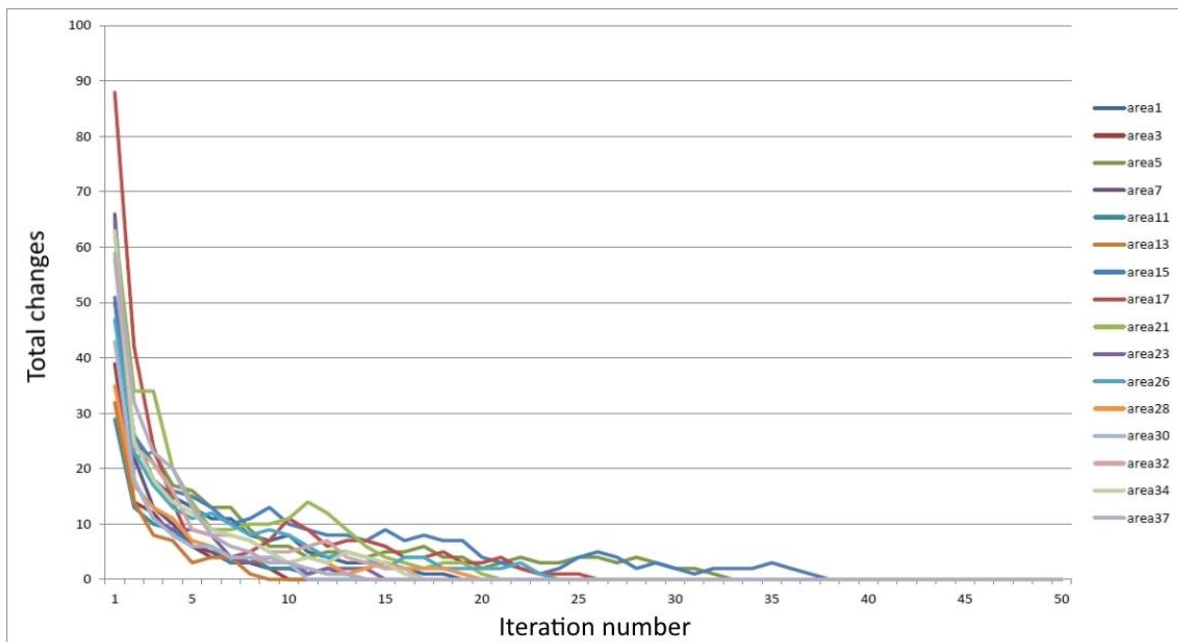


Figure 9. Total changes of the cluster centers values for each image for the gray-level histogram-based method

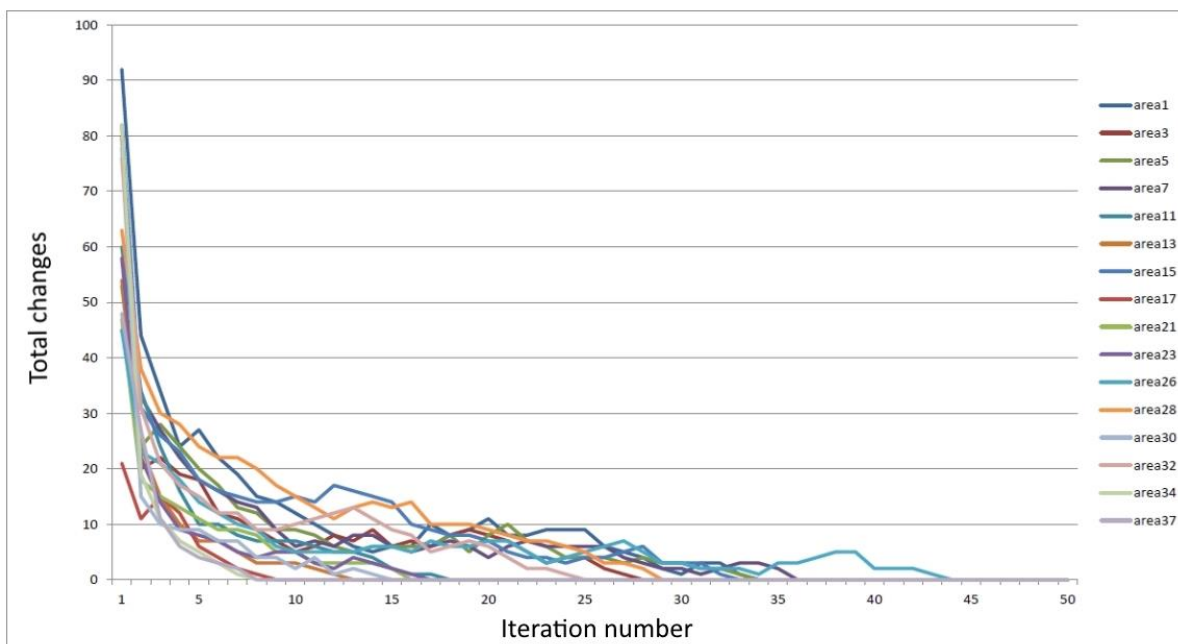


Figure 10. Total changes of the cluster centers values for each image for the normalized distance value histogram-based method

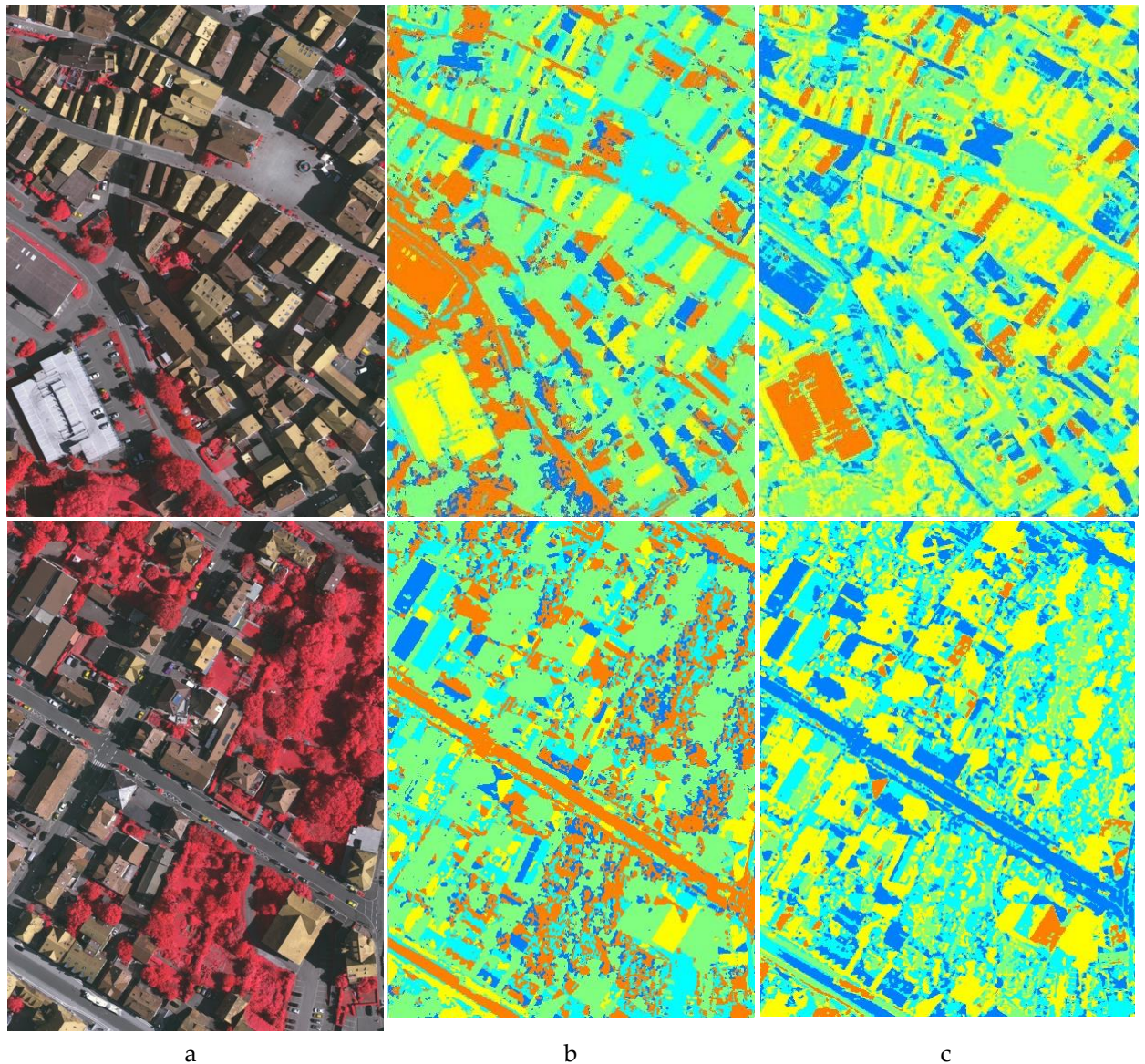


Figure 11. (a) Input images "area5" (top) and "area7" (bottom), (b) their colored segmentation results for the gray-level histogram-based method and (c) for the distance value histogram-based (the proposed) method

In Figure 11, an example image and its colored segmentation results for the two methods are demonstrated. We use MATLAB to test the algorithms. In Table 1, the PSNR results of the two methods can be seen. The PSNR is the abbreviation of "peak signal to noise ratio" and it can be widely used as a measure of segmentation quality (Punjab and Punjab 2012). The signal in this data set is the segmentation results and the ground truth images for these segmentation methods. A higher PSNR value means that the segmentation result is of higher quality. Looking the results, it seems that the results of the distance value histogram-based method are better than the gray-level histogram-based method for all of the images.

Table 1. Segmentation results

Images Name	k	Gray-level histogram-based	Distance value histogram-based
		(PSNR)	(PSNR)
area1	5	42.5407	42.9248
area3	5	42.3794	43.6914
area5	5	43.3873	44.1835
area7	5	42.8795	43.8389
area11	5	43.0932	44.4425
area13	5	41.6641	43.9590
area15	6	42.5164	43.4017
area17	5	41.0036	44.8187
area21	5	42.4975	44.9825
area23	6	42.5538	43.4264
area26	6	43.3340	43.9569
area28	6	43.2629	43.5551
area30	5	41.5260	43.3239
area32	6	41.7520	44.3433
area34	5	42.0649	44.3584
area37	5	40.4618	44.9234
AVERAGE		42.3073	44.0082

CONCLUSION

In this paper, we demonstrate the traditional K-means clustering algorithm, its fast form based on gray-level histogram, and the proposed method based on the distance value histogram for color images. The histogram-based K-means algorithm is quite fast compared to the traditional K-means algorithm when they are applied on gray-level images. Color image pixels have a feature vector, which consists of commonly three values, instead of a feature value. This case complicates the implementation of the histogram-based approach for color images. To utilize the fast approach, color images are generally converted to the gray-level images before using the histogram-based algorithm; however, the contribution of the color values to the segmentation process is lost. In this study, we aim to take advantage of color values; and for this purpose, we use the normalized distance values of color images for the histogram-based approach. In a normalized distance value histogram, the distance refers to the Euclidean distance between the color value vectors of pixels and the mean color value vector of the entire image. The results show that the proposed method provides better segmentation results than the gray-level histogram-based method.

ACKNOWLEDGE

This study was supported by "Scientific Research Projects of Selcuk University". This study has been presented as an oral presentation at ISCAS'2016 conference held in Antalya (Turkey), 27-30 September 2016 and selected for the journal of SUJEST (Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology).

REFERENCES

- de Amorim, R.C., Makarenkov, V., 2016, "Applying Subclustering and Lp Distance in Weighted K-Means with Distributed Centroids", *Neurocomputing*, Vol. 173, pp. 700–707.
- Axelsson, P., 2000, "DEM Generation from Laser Scanner Data Using adaptive TIN Models", *International Archives of Photogrammetry and Remote Sensing*, Vol. 33(Part B4), pp.110–117.
- Cheng, H.D., Jiang, X. H., Sun, Y., Wang, J., 2001, "Color Image Segmentation: Advances and Prospects", *Pattern Recognition*, Vol. 34(12), pp.2259–2281.
- Dai, S., Lu, K., Dong, J., Zhang, Y., Chen, Y., 2015, "A Novel Approach of Lung Segmentation on chest CT Images using Graph Cuts", *Neurocomputing*, Vol. 168, pp.799–807.
- Felzenszwalb, P.F., Huttenlocher, D.P., 2004, "Efficient Graph-Based Image Segmentation", *International Journal of Computer Vision*, Vol. 59(2), pp.167–181.
- Gingles, C., Celebi, M.E., 2014, "Histogram-Based Method for Effective Initialization of the K-Means Clustering Algorithm", *The Twenty-Seventh International Flairs Conference In FLAIRS Conference*, Florida, 21-23 May 2014.
- Gonzalez, R.C., Woods, R.E., 2007, *Digital Image Processing (3rd Edition)*, Pearson International Edition.
- Jain, A.K., 2010, "Data Clustering: 50 Years Beyond K-means", *Pattern Recognition Letters*, Vol. 31(8), pp.651–666.
- Jain, A.K., Dubes, R.C., 1988, *Algorithms for Clustering Data*, Prentice Hall, 355, p.320.
- Jain, A.K., Murty, M.N., Flynn, P.J., 1999, "Data Clustering: a Review", *ACM Computing Surveys*, Vol. 31(3), pp.264–323.
- Labeling, S., Vaihingen, B., 2016, *Use of the Stair Vision Library within the ISPRS Use of the Stair Vision Library within the ISPRS 2D*,
- Likas, A., Vlassis, N., J. Verbeek, J., 2003, "The Global k-means Clustering Algorithm", *Pattern Recognition*, Vol. 36(2), pp.451–461.
- Lin, C.-H., Chen, C. C., Lee, H. L., Liao, J. R., 2014, "Fast K-means Algorithm Based on a Level Histogram for Image Retrieval", *Expert Systems with Applications*, Vol. 41(7), pp.3276–3283.
- Lloyd, S.P., 1982, "Least Squares Quantization in PCM", *IEEE Transactions on Information Theory*, Vol. 28(2), pp.129–137.
- Mignotte, M., 2008, "Segmentation by Fusion of Histogram-Based K-means Clusters in Different Color Spaces", *IEEE Transactions on Image Processing*, Vol. 17(5), pp.780–787.
- Peng, B., Zhang, L., Zhang, D., 2013, "A survey of Graph Theoretical Approaches to Image Segmentation", *Pattern Recognition*, Vol. 46(3), pp.1020–1038.
- Punjab, P., Punjab, P., 2012, "Performance Analysis of Segmentation Techniques", *International Journal of Computer Applications*, Vol. 45(23), pp.18–23.
- Rupali, N., Shweta, J., 2014, "Color Image Segmentation With K Means", *Saiom publications*, Vol. 1(5), pp.389–397. Available at:
- Saglam, A., Baykan, N.A., 2017, "Sequential Image Segmentation Based on Minimum Spanning Tree Representation", *Pattern Recognition Letters*, Vol. 87, pp.155–162.
- Tian, M., Yang, Q., Maier, A., Schasiepen, I., Maass, N., Elter, M., 2013, "Automatic Histogram-Based Initialization of K-means Clustering in CT". In *Bildverarbeitung für die Medizin 2013*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 277–282.



PVP-AŞILANMIŞ NiFe₂O₄ NANO PARÇACIKLARININ YÜZEY POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE SENTEZİ

¹Sema VURAL, ²Aysel ALPHAN, ³Süleyman KÖYTEPE, ⁴Turgay SEÇKİN

¹ Necmettin Erbakan Üniv, Seydişehir AC Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, KONYA
²⁻⁴ İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, MALATYA

¹ semavural@gmail.com, ² bayrak.aysel@gmail.com, ³ suleyman.koytepe@inonu.edu.tr,
⁴ turgayseckin@gmail.com

(Geliş/Received: 07.03.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 29.06.2017)

ÖZ: Nikel ferrit nano parçacıkları, surfaktant destekli hidrotermal teknik kullanılarak, kontrollü parçacık boyutu ve boyut dağılımı ile sentezlenmiştir. Manyetik nano parçacıkların yüzey modifikasyonu (3-chloropropyl)triethoxysilane ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen nano parçacıklar yüzeyden başlatılan polimerizasyon tekniği kullanılarak PVP ile aşı polimer yapısında kaplanmıştır. Elde edilen spinel ferritlerin kristal yapısı ve boyutu X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile araştırılmıştır. Nano parçacıkların ve nano kompozitlerin manyetik özellikleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen NiFe₂O₄ nano parçacıklarının ortalama parçacık boyutu 24 nm'dir. Oda sıcaklığında süper paramagnetik karakter ve yüksek doyumluk manyetizasyonu göstermektedir. Gerçekleştirilen sentez stratejisinin biyo-uygulamalarda kullanılacak gelişmiş malzemelerin sentezinde etkili bir yöntem olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Manyetik malzeme, NiFe₂O₄, Spinel ferrit, Yüzey modifikasyonu.

Synthesis of PVP-grafted NiFe₂O₄ Nanoparticles with the Surface Initiated Polymerization Technique

ABSTRACT: Nickel ferrite nanoparticles have been synthesized using the surfactant assistant hydrothermally technique with well controlled particle size and size distribution. The surface modification of magnetic nanoparticles was achieved using (3-chloropropyl)triethoxysilane. Modified nanoparticles were grafted with PVP using surface initialized radical polymerization. Crystal structure and crystallite size of the produced spinel ferrites were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The magnetic properties of nanoparticles and nanocomposite were examined using a vibrating sample magnetometer (VSM). The NiFe₂O₄ nanoparticles with average size of 24 nm, were exhibited superparamagnetism and high saturation magnetization at room temperature. The synthesized strategy is thought to be an effective method in the synthesis of advanced materials to be used in bio-applications.

Key Words: Magnetic materials, NiFe₂O₄, Spinel ferrite, Surface modification.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nanobilim; yaşam bilimleri, sağlık, elektronik, enerji ve askeri uygulamalar yanında atık yönetiminde de üretim imkânı sağlaması nedeniyle modern bilimin önemli bir araştırma alanıdır. Nano parçacık kullanımı, kuantum boyutlarından kaynaklanan fiziksel, elektronik ve manyetik özellikleri nedeniyle önemli avantajlar sağlar (Latorre ve Rinaldi, 2009). Parçacık boyutu düşünüldüğünde makro

boyutlarında gözlenmeyen karakteristik özellikler sergilerler (Tartaj ve diğ., 2003). Nano parçacıkların bahsedilen karakteristik özellikleri boyutlarına ve homojen parçacık boyut dağılımına bağlıdır (Issa ve diğ., 2013). Homojen ve kontrollü boyut dağılımına sahip nano parçacıkların sentezi, sonuç ürünün fizikokimyasal özellikleri ve uygulama alanlarının belirlenmesinde en önemli parametreyi oluşturmaktadır.

Manyetik nano parçacıklar endüstriyel olarak, bilgi depolama uygulamaları, askeri kullanım, enerji uygulamaları ve atık yönetimi gibi alanlarda çok geniş uygulama alanlarına sahiptir (Philipse ve diğ., 1994; Garcell ve diğ., 1998). Bu uygulamalardan her biri farklı özellikler gerektirmektedir. Örneğin, bilgi depolama işlemlerinde parçacıklar sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyecek şekilde kararlı ve bilginin depolanabilmesine olanak verecek şekilde değiştirilebilir manyetik yapıya sahip olmalıdır (Akbarzadeh ve diğ., 2012). Enerji uygulamalarında elektrik iletiminin verimliliği ve kullanımı; taşımacılık sektöründe petrol esaslı yakıtların elektrik motorlarla aşamalı olarak değiştirilmesi gibi konularda sert ve yumuşak manyetik malzemeler çok önemli rol oynamaktadır (Franco ve Gutfleisch, 2012). Ayrıca, biyo-uygulamalar alanında da manyetik rezonans görüntülemesi (MRI) (Na ve diğ., 2009; Li ve diğ., 2012), manyetik akışkan hipotermisi (MFH) (Laurent ve diğ., 2011), nükleik asit ve proteinler gibi biyolojik yapıların manyetik ayırımı ve kararlaştırılması (Sun ve diğ., 2011), kontrollü ilaç salınımı (Zhou ve diğ., 2012; Dilnawaz ve diğ., 2010) işaretleme ve sensor tasarımı (Haun ve diğ., 2010) gibi uygulamalarda manyetik malzemeler en çok umut vadeden malzeme grubunu (Xie ve diğ., 2009) oluşturmaktadır. Medikal uygulamalarda etkili ve güvenli bir kullanımın sağlanması için nano malzemeyle ilgili biyolojik sistemin etkileşimi çok iyi karakterize edilmelidir. Nanoparçacık ile hücrelerin etkileşimi parçacık boyutu, şekli, yüzey kimyası (yüzey yükü, hidrofilik karakter, fonksiyonel grupların varlığı vb) gibi fizikokimyasal özellikler bakımından iyi tanımlanmış olmalıdır. Ayrıca güvenli bir şekilde ilaç salınımı sağlanması ve sitotoksitenin en aza indirgenmesi için nanopartikül yüzeyinin uygun hale getirilmiş olması da kritik öneme sahiptir (Hu ve diğ., 2009).

Bu çalışmada, kontrollü sentez sağlanması amacıyla yüzey aktif madde (surfaktant) destekli hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak spinel manyetik özellikte nikel ferrit (NiFe₂O₄) nano parçacıkları sentezlendi. Sentezlenen parçacıkların yüzeyi (3-chloropropyl)triethoxysilane ile modifiye edilerek parçacık yüzeyine reaktif vinil grupları eklendi ve yüzeyden başlatılmış radikal polimerizasyonu yöntemi ile parçacık yüzeyine poli(vinil prolidon) (PVP) aşlandı. Uygulanan sentez stratejisi kontrollü bir yüzey modifikasyonu sağlamanın yanında farklı uygulamalarda kullanılmak üzere çeşitli modifikasyonlara da imkân vermektedir. PVP-aşılanmış manyetik nano parçacıkların yapısal karakterizasyon, parçacık boyutu ve bileşimi FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) ve XRD (X-Işını Kırınım Difraktometresi) teknikleri kullanılarak araştırıldı. Morfolojik özellikler SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak ve örneklerin homojenitesi EDX (Enerji-dağılımlı X-ışınları spektroskopisi) yöntemleri ile araştırıldı. Nano parçacıkların ve kompozitlerin manyetik özellikleri VSM (Titreşimli Örnek Manyetometresi) ile gerçekleştirildi. Termal özelliklerin belirlenmesinde TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz) cihazlarından yararlanıldı.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS AND METHODS)

Kullanılan Cihazlar ve Reaktifler (Devices and Reagents)

Sentezlerde kullanılan demir(III) klorür hegzahidrat (FeCl₃·6H₂O, >99%), demir (II) klorür tetrahidrat (FeCl₂·4H₂O, >99%) ve sodyum hidroksit Fluka Chemicals and Reagents firmasından sağlandı ve ileri bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ve (3-chloropropyl)triethoxysilane Sigma-Aldrich Co. LLC. firmasından temin edildi. N-vinylpyrrolidone, Merck KGaA marka temin edildi ve kullanılmadan önce düşük basınçta distile edildi. Deneylerde iki defa distillenmiş ve 0,22 µm'lik filtreden geçirilmiş su kullanıldı.

Parçacıkların kristal yapısı, parçacık boyutu ve olası safsızlıkların miktarının belirlenmesinde Rigaku Rad B-Dmax II powder XRD cihazı kullanıldı. 2θ değerleri $20-110^\circ$ arasında 0.04° lik basamaklar halinde Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirildi. Kurutulan örnekler, pik değerlerindeki sapmaları ve örnek kalınlığından kaynaklanabilecek pik genişlemesi gibi durumları en aza indirmek amacıyla $30(\pm 2) \text{ mg}$ 'lik miktarlarda, 5 cm^2 lik alana ince bir tabaka şeklinde yayılarak analize hazırlandı. Bu veriler parçacıkların kristal yapıları ve tabakalar arası mesafe, d , değerlerini sağlamaktadır. Ayrıca piklerin genişliği, $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ şeklinde tanımlanan Scherrer denklemine göre ortalama parçacık çapı (D) ile ilişkilendirilir (Zhu ve diğ., 2015). Denklemden; k , Scherrer sabiti (0,89), λ , X-ışınının dalga boyu, β , x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliğine θ düzlemin gözlemlendiği Bragg açısı olarak tanımlanır.

Infrared spektrumları ATR metoduyla $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ATI UNICAM Systems 2000 Fourier Transform spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. Diferansiyel Termal Analiz (TGA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ölçümleri sırasıyla Shimadzu DTA-50 ve TGA-50 cihazlarında gerçekleştirildi.

Kimyasal kompozisyon analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Leo-Evo 40xVP) ile birleştirilmiş EDX; Röntgen Xflash Dedektor Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde 3 ile 30 keV aralığında elektron enerjisi kullanıldı. Bütün numunelerde ışın örnek yüzeyine normal gönderilmiş ve ölçüm 100 s olarak gerçekleştirildi. Örneklerle ait EDX spektrumlarında, matriks etkisini de içine alan ZAF düzeltmeleri yapılmıştır. Manyetizasyon ölçümlerinde Cryogenic Q 3398 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı kullanılmış olup maksimum 7T manyetik alan uygulanarak ölçümler alındı. Ölçümler 0 ile $\pm 7 \times 10^4 \text{ Oe}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana karşı manyetizasyon eğrileri VSM ölçümleri sayesinde elde edildi.

NiFe₂O₄ Nano Parçacıklarının Hazırlanması (Preparation of NiFe₂O₄ Nanoparticles)

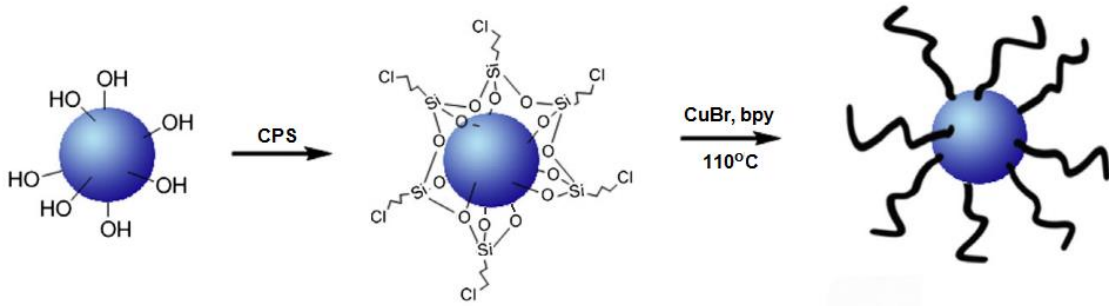
NiFe₂O₄ nano parçacıklarının sentezinde aşağıdaki genel sentez yaklaşımı kullanıldı. Katyonik bir surfaktant olan cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)'den 1 gram tartularak 35 mL distile su içerisinde çözüldü ve berrak çözelti elde edildi. Elde edilen çözeltilere 1 g FeCl₃.6H₂O eklenerek çözünmesi sağlandı. Çözelti oda sıcaklığında manyetik olarak 10 dk karıştırıldıktan sonra stokiometrik miktarda NiCl₂.2H₂O çözeltiye eklendi. Distile su kullanılarak son hacim 40 mL'ye tamamlandıktan sonra çözeltinin pH'ı 1M'lık NaOH kullanılarak 11.0'a ayarlandı. Elde edilen çözelti 30-40 dk ultrasonik banyoda muamele edildikten sonra 50 mL hacimli teflon reaktöre aktarıldı. Hidrotermal sentez reaksiyonu 130°C sıcaklıkta, 15 saat boyunca devam ettirildi. Reaksiyon sonunda sistem oda sıcaklığına soğutulmuş ürünün çöktürülmesi sağlandı. Dekante edilen siyah çökelek çift distile su ile 3 kez yıkanarak olası safsızlıkların giderilmesi sağlandı. Ürün vakum etüvünde 45°C sıcaklıkta bir gece kurutuldu.

NiFe₂O₄ Nano Parçacık Yüzeyinin Klor Modifikasyonu (Chlorine Modification of NiFe₂O₄ Nanoparticle Surface) (NiFe₂O₄-Cl)

Manyetik parçacıkların yüzeyine vinil gruplarının yerleştirilebilmesi amacıyla bağlayıcı ajan olarak (3-chloropropyl)triethoxysilane (CPS) kullanıldı. 3.7 gram NiFe₂O₄, 1 saat sonifikasyona tabi tutularak 40 mL toluen içerisinde dağıtıldı. Karışıma azot atmosferinde, 19.5 mmol (4.66 ml) CPS eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. CPS tutturulmuş nano parçacıklar manyetik ayırma yöntemiyle çözeltilerden ayrıldı ve sırasıyla etanol (2x30 mL) ve dichloromethane (2x30mL) ile yıkanarak temizlendi. Elde edilen ürün vakum etüvünde 40°C 'de bir gece kurutuldu.

PVP Aşılantılmış NiFe₂O₄ Nano Parçacıklarının Sentezi (Synthesis of PVP-grafted NiFe₂O₄ Nanoparticles)

Yüzey polimerizasyonun gerçekleştirilmesinde CPS tutturulmuş NiFe₂O₄ nano parçacıkları başlatıcı olarak kullanıldı. Yüzeyden başlatılan polimerizasyon reaksiyonu için genel reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleştirildi. 10 mL kuru toluen içerisinde 100 mg NiFe₂O₄-Cl bulunduran reaksiyon ortamına 40 mg CuBr, 44 mg 2,2'-bipyridine ve 8 mL N-vinylpyrrolidone eklendi. Reaksiyon 110°C'de azot atmosferinde 3 saat boyunca sürdürüldü. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Ürün manyetik olarak ayrıldıktan sonra su ve etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu.

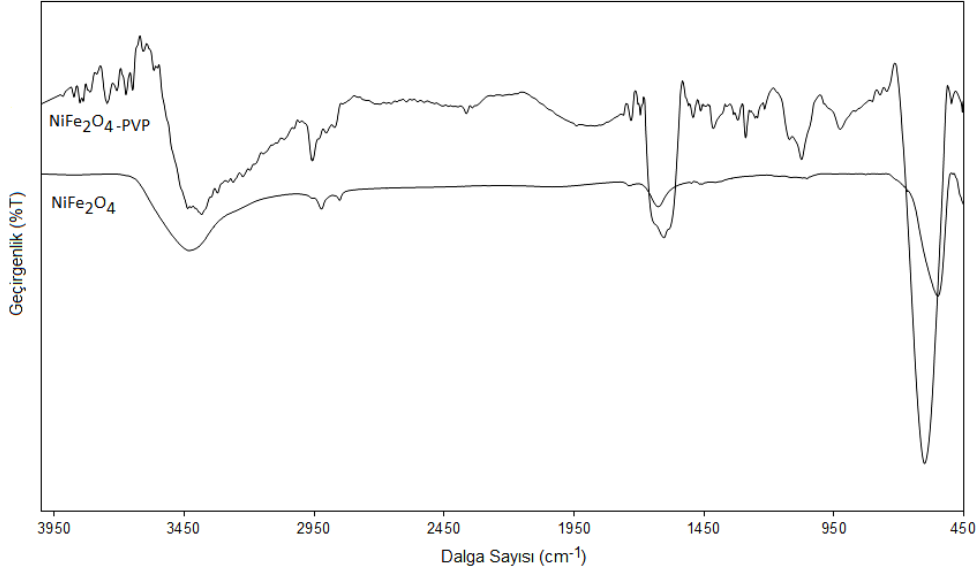


Şekil 1. Deneysel prosedürün şematik gösterimi.

Figure 1. Schematic representation of the experimental procedure

BULGULAR ve SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS AND DISCUSSIONS)

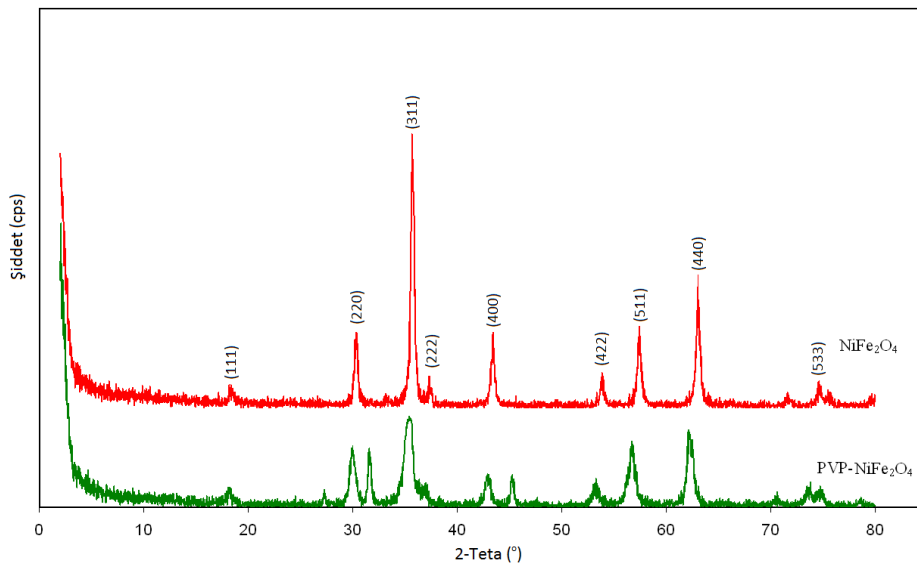
Reaksiyon sonunda her bir basamakta elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 2). Spektrumda 1000-100 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen geniş bant kristal yapı içerisindeki iyonların titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Niasari ve diğ., 2009). Spinel ferrit yapılarında gözlenen ve oksijen bağlarından kaynaklanan iki karakteristik pik bulunmaktadır. Bu piklerden birincisi 620-550 cm⁻¹ aralığında gözlenir ve tetrahedral yapı içerisinde metal-oksijen etkileşimini gösteren geniş bant şeklindedir. İkincisi ise 450-385 cm⁻¹ civarında görülür ve oktahedral yapıdaki metal-oksijen bağı gösteren geniş banttır. Literatürde de belirtildiği gibi, bu bantların pozisyonu ve şiddeti sentez şartlarına bağlı olarak kayma ve değişkenlik gösterebilir (Alarifi ve diğ., 2009). Şekil 2'deki NiFe₂O₄'e ait FT-IR spektrumunda gözlenen 610 cm⁻¹ ve 469 cm⁻¹ pikleri bu etkileşimlere aittir. 3430 cm⁻¹ dolayında gözlemlenen geniş bant yüzey hidroksillerine ait -OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1650 cm⁻¹'de görülen küçük pikler Fe-O metal gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2955 ve 2890 cm⁻¹ dolayında gözlemlenen iki küçük pik ise parçacık yüzeyindeki metal iyonları ile surfaktant etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Nejati ve Zabihi, 2012). NiFe₂O₄-PVP yapısına ait spektrumda 1660 cm⁻¹'de gözlenen absorpsiyon piki yapıdaki C=O gruplarına aittir. PVP yapısındaki CH₂ gruplarına ait asimetric gerilme ve makaslama titreşimleri sırasıyla 1957 cm⁻¹ ve 1465 cm⁻¹'de görülmektedir. 1289 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon piki ise C-N gerilme titreşimine aittir (Giri ve diğ., 2011).



Şekil 2. NiFe₂O₄ ve PVP-aşılanmış NiFe₂O₄ nano kompozitlerine ait FT-IR spektrumu.

Figure 2. FT-IR spectrum of NiFe₂O₄ and PVP-grafted NiFe₂O₄ nanocomposites.

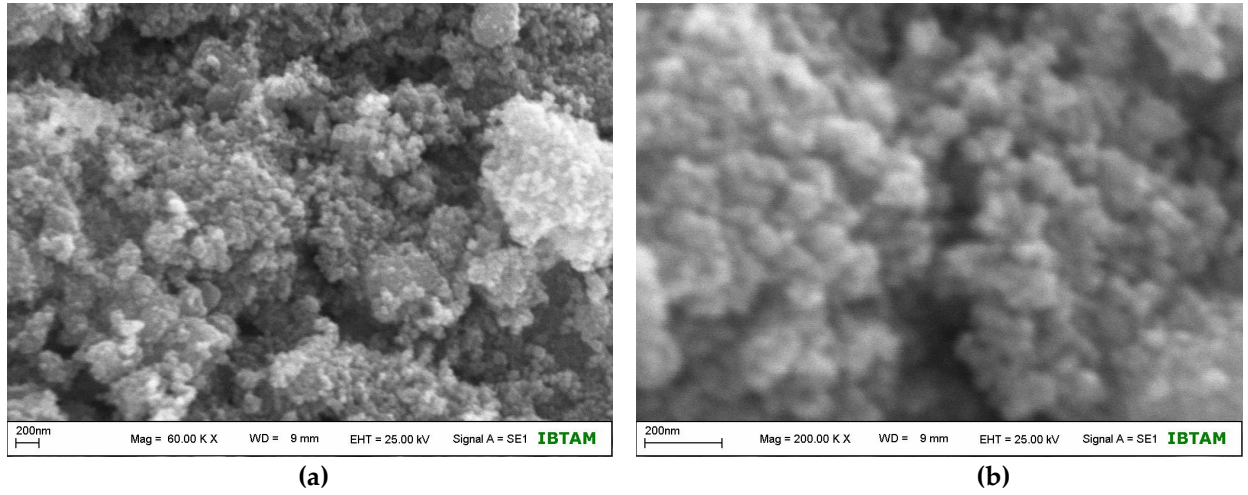
NiFe₂O₄ nano parçacıkları ve kompozitlerine ait XRD kırınımları Şekil 3'te verilmektedir. Bu yapılarda gözlemlenen 30° (220), 37°(311), 38°(222), 43°(400), 56°(422), 57°(511) ve 64°(440) pikleri spinel kübik yapıya ait piklerdir (El-Sayed, 2002; Fu ve diğ., 2002; Rashad ve diğ., 2009). Kırınım çizgileri NiFe₂O₄ yapısının oluştuğunu net şekilde göstermektedir. Kırınım pikleri literatürde verilen NiFe₂O₄ (JCPDS No. 87-2338) standardıyla da örtüşmektedir. Ortalama parçacık boyutu, şiddeti en fazla olan (311) piki kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmış (Fu ve diğ., 2002; Rashad ve diğ., 2009). NiFe₂O₄ parçacıkları için 24 nm ve kafes parametreleri 8.339±1 Å olduğu belirlenmiştir. Nano parçacık yapısında görülen bu karakteristik pikler aynı zamanda parçacık yüzeyi PVP aşlandıktan sonra da görülmektedir. Piklerin konumlarında herhangi bir değişiklik olmaması yapının korunduğunu gösterirken şiddetlerindeki azalma PVP kaplanmasının bir sonucudur.



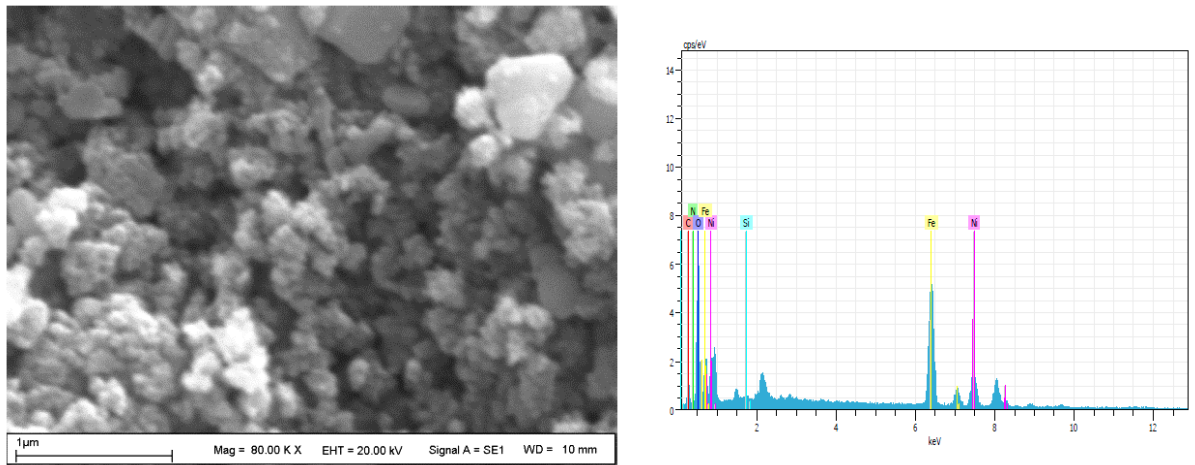
Şekil 3. NiFe₂O₄ ve PVP-aşılanmış NiFe₂O₄ nano kompozitlerine ait XRD spektrumu

Figure 3. XRD spectrum of NiFe₂O₄ and PVP-grafted NiFe₂O₄ nanocomposites

Elde edilen manyetik nano parçacıkların morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde SEM tekniği kullanıldı. Parçacıkların yüksek ve düşük büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmektedir. Ortalama 24 nm boyutlarında dar parçacık boyutu dağılımına sahip yapılar elde edildiği görülmektedir. Şekil 5, PVP aşılınmış NiFe₂O₄ yapılarının SEM görüntüleri ile birlikte EDX sonuçlarını vermektedir. EDX sonuçları yapıdaki nano parçacıkların varlığını göstermektedir. Ayrıca, PVP modifikasyonu nedeniyle parçacık boyutu artmıştır.



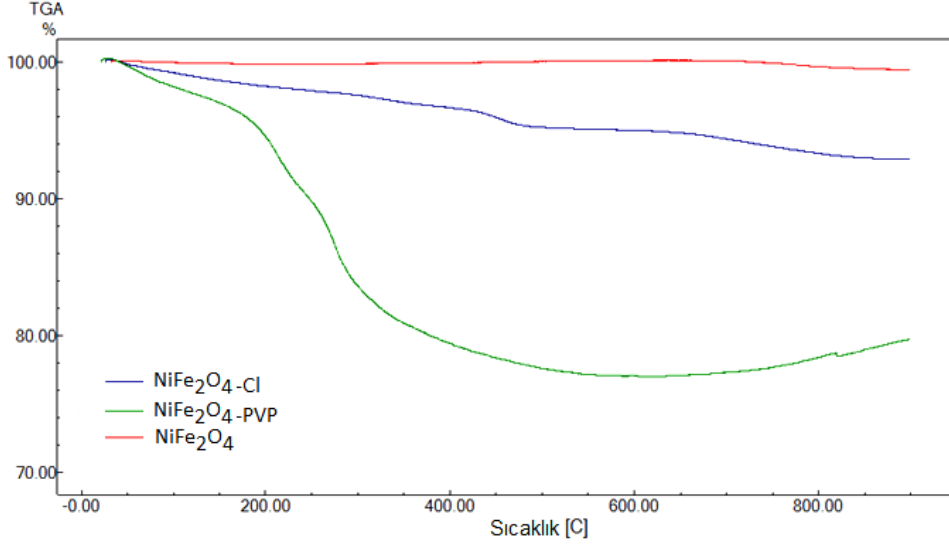
Şekil 4. NiFe₂O₄ nano parçacıklarına ait a) düşük büyütme, b) yüksek büyütme SEM görüntüleri
Figure 4. A) low magnification, b) high magnification SEM images of NiFe₂O₄ nanoparticles



Şekil 5. PVP-aşılınmış NiFe₂O₄ nano kompozitlerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.
Figure 5. SEM images and EDX spectra of PVP-grafted NiFe₂O₄ nanocomposites

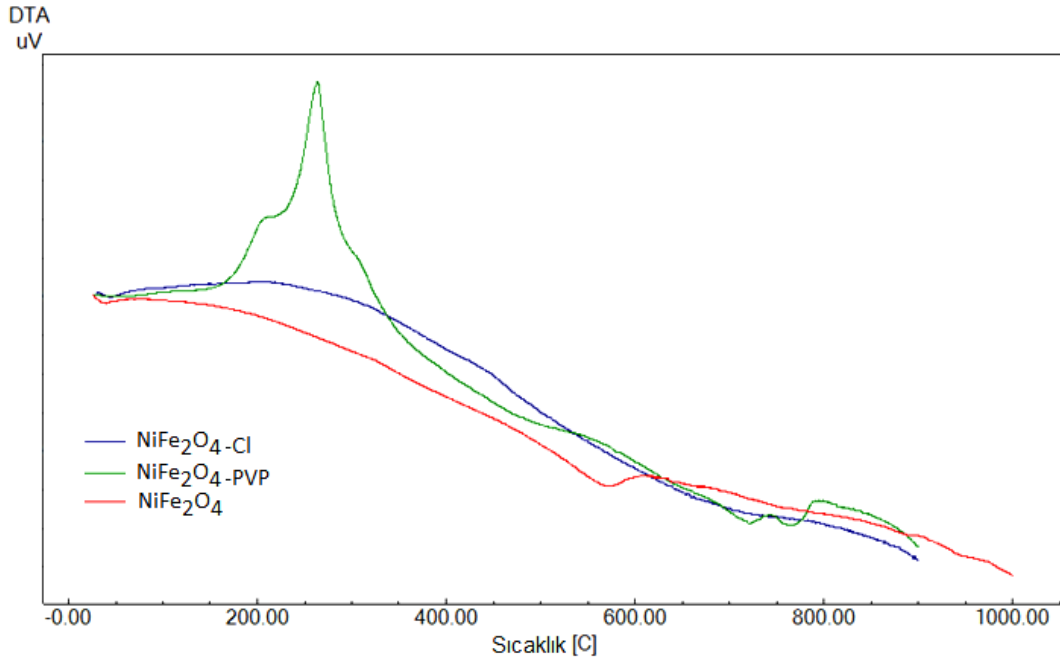
Fonksiyonel nano parçacıklar ve ilgili ürünlerin kantitatif analizinde termogravimetrik analiz (TGA) yönteminden yararlanıldı. Şekil 6, sentezlenen NiFe₂O₄, klor modifiye-NiFe₂O₄ ve PVP aşılınmış NiFe₂O₄ yapılarının kütle kaybı eğrilerini vermektedir. NiFe₂O₄ azot atmosferinde 800°C'ye kadar kütle kaybı vermemektedir. Klor modifiye NiFe₂O₄ parçacıklarında silan bağlayıcı ajanlarının kaynağın kütle kaybı yaklaşık %9 civarındadır. Silan üzerindeki organik grupların bozulması 280-450°C aralığında gerçekleşmektedir. Termogramda görüldüğü gibi, PVP aşılınmış nano parçacıklar için 140°C'de başlayan kütle kaybı polimer matris içerisindeki muhtemel çözgen moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanır. 200°C'de başlayan kütle kaybı ise PVP yapısının bozulmasıyla ilişkilendirilebilir. Şekil 7'de

elde edilen yapılara ait DTA termogramları görülmektedir. Kompozit yapısına ait termogramda 200°C'de gözlenen egzotermik bozunma piki, parçacık yüzeyindeki polimer yapısını doğrular niteliktedir.



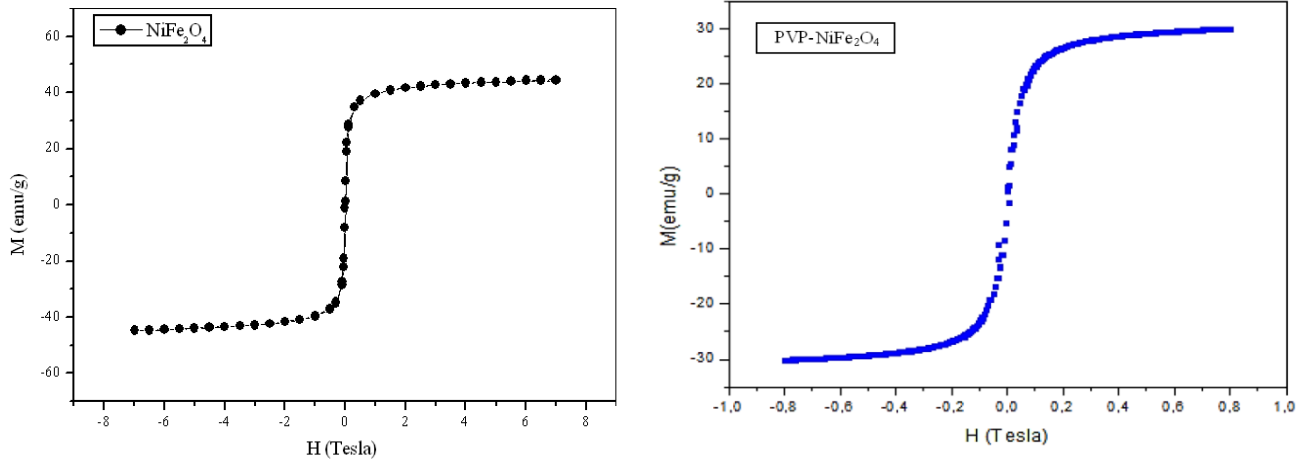
Şekil 6. Saf NiFe₂O₄ nano parçacıkları, klor modifiye NiFe₂O₄ nano parçacıkları ve PVP-aşılanmış NiFe₂O₄ nano kompozitlerine ait TGA termogramları

Figure 6. TGA thermograms of pure NiFe₂O₄ nanoparticles, chlorine-modified NiFe₂O₄ nanoparticles, and PVP-grafted NiFe₂O₄ nanocomposites



Şekil 7. Saf NiFe₂O₄ nano parçacıkları, klor modifiye NiFe₂O₄ nano parçacıkları ve PVP-aşılanmış NiFe₂O₄ nano kompozitlerine ait DTA termogramları

Figure 7. DTA thermograms of pure NiFe₂O₄ nanoparticles, chlorine-modified NiFe₂O₄ nanoparticles, and PVP-grafted NiFe₂O₄ nanocomposites



Şekil 8. NiFe₂O₄ ve PVP asılanmış NiFe₂O₄ yapılarına ait M–H histerisis eğrileri.

Figure 8. M-H hysteresis curves of NiFe₂O₄ and PVP-precipitated NiFe₂O₄ films

Şekil 8, surfaktant destekli hidrotermal yöntemle sentezlenmiş NiFe₂O₄ nano parçacıkları ve PVP aşılantılmış NiFe₂O₄ nano parçacıklarına ait VSM ölçümlerinden elde edilen histerisis eğrilerini göstermektedir. Ters spinel yapısı olan nano parçacıkların manyetik özellikleri katyon dağılımı ile açıklanabilir. Manyetizasyon, hem tetrahedral hem de oktahedral bölgelerdeki Fe³⁺ iyonlarından ve oktahedral bölgelerdeki Ni²⁺ iyonlarından kaynaklanır (Nathani ve diğ., 2005). NiFe₂O₄ nano parçacıklarına ait histerisis eğrileri, yumuşak (soft) manyetik malzemelere özgün “S” şeklinde tipik bir eğri oluşturmaktadır. Bu durum aynı zamanda yapıda superparamanyetik özellik gösteren parçacıkların varlığını da kanıtlamaktadır. Superparamanyetik malzemelerin uygulanan manyetik alana tepkileri, manyetik alan kaldırıldıktan sonra herhangi bir manyetizasyon kalıntısı olmaması şeklindedir. Bu davranış manyetik hedef taşıyıcıları için önemli bir özelliktir. Gerçekte, ferromanyetizma ile superparamanyetizma arasındaki fark parçacık boyutundan kaynaklanmaktadır. Manyetik malzeme nano-boyutta olduğu zaman, çoklu manyetik domenler tek bir manyetik domene indirgenir, ve parçacık boyutundaki düşüğe bağlı olarak koersif kuvveti artar. Literatür verileri, parçacık boyutunun 30nm altında olması durumunda parçacıkların superparamanyetik davranış gösterdiğini açıklamaktadır (Manova ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2008; Zhi ve diğ., 2006).

SONUÇLAR (CONCLUSION)

Surfaktant destekli hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak nikel ferrit nano parçacıkları başarılı şekilde sentezlenmiştir. Morfolojik karakterizasyon, nano parçacıkların küresel yapıda aglomere nano yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Yapısal karakterizasyonlar tek fazlı saf nano kristallerin elde edildiğini göstermektedir. Hazırlanan ferritin kristal boyutu 24 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu morfoloji SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir. SEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu XRD kırınimleri ile hesaplanan sonuçlarla örtüşmektedir. Sentezlenen nikel ferrit nano parçacıkları (3-chloropropyl)trimethoxysilane ile modifiye edilerek parçacık yüzeyine aktif grup eklenmiştir. Böylelikle nano parçacıklar bir makro-başlatıcı gibi kullanılarak N-vinylpyrrolidone’un polimerizasyonu yüzeyden başlatılmış ve PVP aşılantılmış nano parçacıkların sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu etkin sentez stratejisi sayesinde NiFe₂O₄ nano parçacıklarının yüzeyi PVP ile kaplanmıştır. Sonuç ürünün biyo-uygulamalar konusunda umut vadedi olacağı ve sentez stratejisinin de manyetik parçacıkların çeşitli yüzey modifikasyonlarını mümkün kılacak güçlü bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S., 2012, "Magnetic Nanoparticles: Preparation, Physical Properties, and Applications in Biomedicine", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7 (1), pp. 144-157.
- Alarifi, A., Deraz, N. M., Shaban, S., 2009, "Structural, Morphological and Magnetic Properties of NiFe₂O₄ Nano-Particles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486(1-2), pp. 501-506.
- Dilnawaz, F., Singh, A., Mohanty, C., Sahoo, S.K., 2010, "Dual Drug Loaded Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Targeted Cancer Therapy", *Biomaterials*, Vol. 31(13), pp. 3694-3706.
- El-Sayed, A. M., 2002, "Influence of Zinc Content on Some Properties of Ni-Zn ferrites", *Ceramics International*, Vol. 28 (4), pp. 363-367.
- Franco, V., Gutfleisch, O., 2012, "Magnetic Materials for Energy Applications", *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol. 64 (7), pp. 750-751.
- Fu, Y-P., Pan, K-Y., Lin, C-H., 2002, "Microwave-induced Combustion Synthesis of Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5} Ferrite Powders and Their Characterizations", *Materials Letters*, Vol. 57 (2), pp. 291-296.
- Garcell, L., Morales, M. P., Andres-Verges, M., Tartaj, P., Serna, C. J., 1998, "Interfacial and Rheological Characteristics of Maghemite Aqueous Suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 205 (2), pp. 470-475.
- Giri, N., Natarajan, R. K., Gunasekaran, S., Shreemathi, S., 2011, "13C NMR and FTIR Spectroscopic Study of Blend Behavior of PVP and Nano Silver Particles", *Archives of Applied Science Research*, Vol. 3, pp. 624-630.
- Haun, J. B., Yoon, T. J., Lee, H., Weissleder, R., 2010, "Magnetic Nanoparticle Biosensors", *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.*, Vol. 2, pp. 291-304.
- Hu, L., Mao, Z., Gao, C., 2009, "Colloidal Particles for Cellular Uptake and Delivery", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19 (20), pp. 3108-3115.
- Issa, B., Obaidat, I.M., Albiss, B. A., Haik, Y., 2013, "Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 14, pp. 21266-21305.
- Latorre, M., Rinaldi, C., 2009, "Applications of Magnetic Nanoparticles in Medicine: Magnetic Fluid Hyperthermia", *Puerto Rico Health Sciences Journal*, Vol. 28, pp. 227-238.
- Laurent, S., Dutz, S., Hafeli, U. O., Mahmoudi, M., 2011, "Magnetic Fluid Hyperthermia: Focus on Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 166, pp. 8-23.
- Li, G-Y., Jiang, Y-R., Huang, K-L., Ding, P., Chen, J., 2008, "Preparation and Properties of Magnetic Fe₃O₄-Chitosan Nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 466, pp. 451-456.
- Li, Z., Yi, P. W., Sun, Q., Lei, H., Zhao, H. L., Zhu, Z. H., Smith, S. C., Lan, M. B., Lu, G. Q. M., 2012, "Ultrasmall Water-Soluble and Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles as Positive and Negative Dual Contrast Agents", *Advanced Functional Materials*, Vol. 22 (11), pp. 2387-2393.
- Manova, E., Tsoncheva, T., Estournes, C., Paneva, D., Tenchev, K., Mitov, I., Petrov, L., 2006, "Nanosized Iron and Iron-Cobalt Spinel Oxides as Catalysts for Methanol Decomposition", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300 (2), pp. 170-180.
- Na, H. B., Song, I. C., Hyeon, T., 2009, "Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents", *Advanced Materials*, Vol. 21 (21), pp. 2133-2148.
- Nathani, H., Gubbala, S., Misra, R. D. K., 2005, "Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrite: Part I. The effect of Surface Roughness", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 121, pp. 126-136.
- Nejati, K., Zabihi, R., 2012, "Preparation and Magnetic Properties of Nano Size Nickel Ferrite Particles using Hydrothermal Method", *Chemistry Central Journal*, Vol. 6, pp. 1-6.
- Niasari, S. M., Davar, F., Mahmoudi, T., 2009, "A Simple Route to Synthesize Nanocrystalline Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) in The Presence of Octanoic Acid as a Surfactant", *Polyhedron*, Vol. 28 (8), pp. 1455-1458.

- Philipse, A.P ., Bruggen, M. P., Pathmamanoharan, C., 1994, "Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core", *Langmuir*, Vol. 10(1), pp. 92-99.
- Rashad, M. M., Elsayed, E. M., Moharam, M. M., Abou-Shahba, R. M., Saba, A. E., 2009, "Structure and Magnetic Properties of NixZn1-xFe2O4 Nanoparticles Prepared Through Co-precipitation Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486, pp. 759-767.
- Sun, B., Huang, L., Na, N., He, D., Ouyang, J., 2011, "Applications of multifunctional magnetic nanoparticles for the enrichment of proteins for PAGE separation", *Electrophoresis*, Vol. 32, pp. 2091-2098.
- Tartaj, P., Morales, M. P., Verdaguer, S., Carreno, T., Serna, C.J., 2003, "The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36 (13), pp. R182-R197.
- Xie, J., Huang, J., Li, X., Sun, S., Chen, X., 2009, "Iron Oxide Nanoparticle Platform for Biomedical Applications", *Current Medicinal Chemistry*, Vol. 16 (10), pp. 1278-1294.
- Zhi, J., Wang, Y., Lu, Y., Ma, J., Luo, G., 2006, "In Situ Preparation of Magnetic Chitosan/Fe₃O₄ Composite Nanoparticles in Tiny Pools of Water-in-oil Microemulsion", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 66, pp. 1552-1558.
- Zhou, L., He, B., Zhang, F., 2012, "Facile One-Pot Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Cross-linked Magnetic Poly (vinyl alcohol) Gel Beads for Drug Delivery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4 (1), pp. 192-199.
- Zhu, W., Li, Y., Zeng, F., Yin, H., Wang, L., Zhu, H., 2015, "Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles Modified by Water-Soluble and Biocompatible Polyethylenimine for Lipase Immobilization with Physical and Chemical Mechanisms", *RSC Advances*, Vol. 5 (29), pp. 23039-23045.



ÖĞÜTÜLMÜŞ CAM ELYAF TAKVİYELİ BETON (GRC) ATIKLARININ ÇİMENTO İKAME MALZEMESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

¹Ozlem SALLI BİDECI, ²Kader MERCANOĞLU, ³Alper BİDECI

^{1,3}Düzce Üniversitesi, Sanat Tasarım ve Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, Düzce, TÜRKİYE

²Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Düzce, TÜRKİYE

¹ozlembideci@duzce.edu.tr, ²kader_mercanoglu@hotmail.com, ³alperbideci@duzce.edu.tr

(Geliş/Received: 18.04.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 14.08.2017)

ÖZ: Tabii kaynaklardan maksimum derecede faydalanabilmek amacıyla, ekonomik değeri olan maddelerin geri dönüşümü ve tekrar kullanımı çok önemlidir. Bu çalışmada, cam elyaf takviyeli beton (GRC) atıklarının çimento ikame malzemesi olarak geri dönüşümünün sağlanabilmesi hedeflenmiştir. Ağırlıkça %0 (Referans), %5, %10 ve %15 oranında öğütülmüş GRC atıkları ile üretilen çimento harç numuneleri üzerinde; taze harç deneylerinin yanı sıra basınç dayanımı, eğilme dayanımı, ısıtma-yağmur ve donma-çözülme deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, %5 oranında öğütülmüş GRC atıklarının tekrar harç içerisinde kullanılmasının çevre açısından olumlu katkı sağlayacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Basınç dayanımı, Cam elyaf takviyeli beton (GRC) atığı, Çimento, Donma-çözülme

Usability of Glass Fiber Reinforced Concrete (GRC) Wastes as Cement Substitute Material

ABSTRACT: Recycling and reuse of economic value materials is very important in order to benefit from natural resources at maximum level. In this study, it is aimed to provide recycling of glass fiber reinforced concrete (GRC) wastes as cement substitute material. On cement mortar samples produced with 0% (Reference), 5%, 10% and 15% by weight of ground GRC wastes; compressive strength, bending strength, heating-rain and freeze-thaw experiments were carried out in addition to fresh mortar tests. As a result of the experimental studies, it has been determined that re-use of 5% ground adding GRC waste into mortar will contribute positively to environment.

Key Words: Compressive strength, Glass fiber reinforced concrete (GRC) waste, Cement, Freezing-thawing

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Modern toplumların en büyük sorunlarından biri katı atıkların kontrolü ve yönetimidir. İnşaat ve yıkıntı atıkları, katı atıklar içerisinde büyük bir pay oluşturduğu gibi bu atıkların geri kazanımı, çevresel ve ekonomik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Ülkemizde geri kazanılmış ürünlerin; ilgili standartların sağlanması şartı ile gerekli işlemlerden sonra orijinal malzemelerle veya ayrı olarak, yeni beton üretiminde, yol, otopark, kaldırım, yürüyüş yolları, drenaj çalışmaları, kanalizasyon borusu ve kablo döşemelerinde dolgu malzemesi olmak üzere, alt ve üst yapı inşaatlarında, spor ve oyun tesisleri inşaatları ile diğer dolgu ve rekreasyon çalışmalarında öncelikli olarak kullanılabilir (Kılıç, 2012).

Endüstriyel atıklar, son yıllarda işleme problemleri ve artan çevresel kaygılar sebebiyle etkin bir şekilde geri dönüştürülmektedir (Nishibori ve diğ., 2005). Yapı materyallerinin çoğu, endüstriyel atıkların doğal veya yapay katkı malzemeleri olarak kullanımını geliştirilebilmektedir. Atıkların

çimentoda puzolan olarak kullanılabilirliği konusunda birçok araştırma mevcuttur. Özdemir ve Uğurlu (2007); çimento içerisinde çimentonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumsuz etkilemeyen her türlü mineral katkı malzemesinin kullanılmasının mümkün olduğunu belirtmişlerdir (Özdemir ve Uğurlu 2007). Aruntaş ve diğ. (2010) mermer, Bignozzi ve diğ. (2010) cam, Lin ve diğ. (2010) ve Şimşek ve Çiftci (2006) tuğla, Kalınçimen ve diğ. (2015) seramik atıklarını çimentoda puzolan olarak kullanılabilirliği konusunda çalışmalar yapmışlardır.

Günümüzde; modern inşaat estetiğine katkı sağlayan, çok yönlü inşaat materyali, "Cam Elyaf Takviyeli Beton" GRC (Glass Reinforced Concrete); yüksek mekanik özellikleri, yangın dayanımı, korozyon direnci, kolay kalıplanabilir olması ile temel kullanım alanı cephe kaplama panelleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek performanslı çimento bazlı bileşiminin alkali dayanımlı cam elyafı ile takviye edilmesi sayesinde betonda oluşan çatlakların ani yayılmasını engelleyerek yüksek çekme dayanımı ve beton dayanımında artış sunmaktadır (<http://www.omniskompozit.com>; Enfedaque ve diğ., 2015; Enfedaque ve diğ., 2012). Genel olarak cephe kaplama panelleri de dahil olmak üzere kullanım ömrünü tamamlamış veya farklı nedenlerle hasar oluşmuş ürünlerde depolama zorunluluğu oluşmaktadır. Bu durum, sürdürülebilir ve yaşanabilir bir çevre için sıkıntı oluşturmakta, depolama zorunluluğundan dolayı ilave bir maliyet getirmekte ve birçok atık içeriğine bakılmaksızın ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Fakat atık malzemelerinde bir değeri vardır ve atıklar katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesinde, doğal veya yapay katkı malzemeleri olarak tekrar değerlendirilebilmektedir (Kaya ve Turan, 2004; Mesci ve diğ., 2007). GRC atıklarının tekrar geri kazanımı konusunda Takeuchi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2008); hızlı yaşlandırma işlemine tabi tutulan GRC atıklarını, GRC ve beton içerisine tekrar katarak performansını incelemişler, sonucunda ince agrega veya çimento yerine başarıyla kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, öğütülmüş GRC atıklarının çimento ikame malzemesi olarak kullanılabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır. Ağırlıkça %0 (Referans), %5, %10 ve %15 oranında öğütülmüş GRC atıkları ile üretilen çimento harç numuneleri üzerinde, taze harç deneylerinden; priz süresi tayini, genleşme deneyi, standart kıvam ve yayılma deneyleri ve sertleşmiş harç deneylerinden; basınç dayanımı, eğilme dayanımı, ısıtma-yağmur ve donma-çözülme deneyleri yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Materyal (Material)

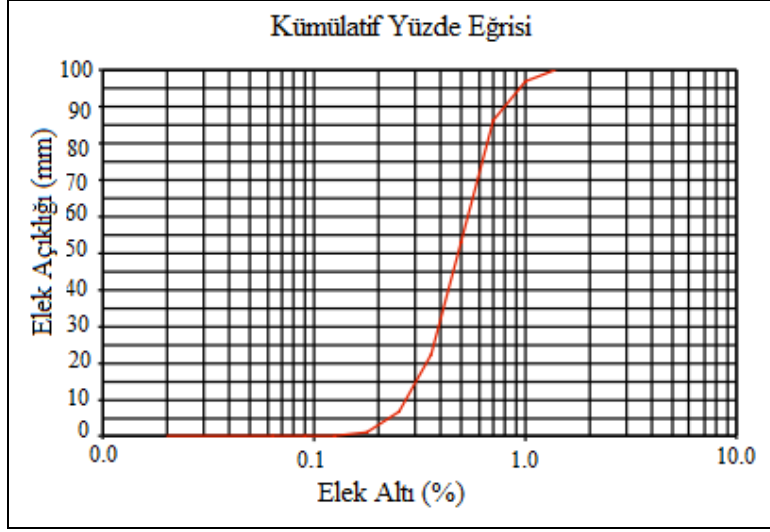
GRC (Cam Elyaf Takviyeli Beton) Atığı: Araştırmada üretim esnasında uygulamadan kaynaklanan kabul görmeyen, paketleme ve nakliye esnasında hasar görmüş olan GRC atık malzemeleri kullanılmıştır (Şekil 1). GRC atık malzemeleri sprey yöntemiyle 32mm cam lif kullanılarak üretilen en az 730 günlük malzemelerden oluşmaktadır.



Şekil 1. Atık GRC ürünler

Figure 1. Waste GRC products

Silis Agregası: Çeliktaş Sınai Kumu Mak. Nak. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen 30-35 Afs aralığında tane boyutuna sahip silis agregası kullanılmıştır. Silis agregası granülometrisi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Silis agregası granülometrisi

Figure 2. Silica aggregate granulometry

Çimento: Mersin Çimsa Çimento San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen TS EN 197-1 standardına uygun olarak üretilen CEM I 52,5/R Beyaz Portland çimentosu kullanılmıştır. Çimentonun kimyasal analiz raporu Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Beyaz Portland çimentosu kimyasal analizi

Table 1. White Portland cement chemical analysis

Kimyasal Özellikler (%)	Çimsa Değerleri	EN 197-1 Limitleri	
		Minimum	Maksimum
SiO ₂	21.6	-	-
Al ₂ O ₃	4.05	-	-
Fe ₂ O ₃	0.26	-	-
CaO	65.7	-	-
MgO	1.30	-	-
SO ₃	3.30	-	4.0
Kızdırma Kaybı	3.20	-	5.0
Na ₂ O	0.30	-	-
K ₂ O	0.35	-	-
Klorür(Cl ⁻)	0.01	-	0.1
Serbest CaO	1.60	-	-
Çözülme Kalıntı	0.18	-	5.0

Akışkanlaştırıcı: Firmanın kendi bünyesinde üretimini gerçekleştirdiği FİBRO WR 78 tipi hiperakışkanlaştırıcı kimyasal katkı kullanılmıştır.

Cam Lif: Betonun mekanik özelliklerine etkisini incelemek için %3 oranında cam lif katılmıştır. Kullanılan cam lifin özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Cam elyafın teknik özellikleri*Table 2. Glass fiber technical properties*

Teknik Özellikleri	
Çekme Dayanımı	3400MPa
Elastisite Modülü	77Gpa
Uygulama Sıcaklık Limitleri	-60°C - ±650°C
Ergime Sıcaklığı	1120°C
Özgül Ağırlık	2,60gr/cc
Lif Çapı	9-13mikron
Lif Uzunluğu	12mm

Metod (Method)

Araştırmada öncelikle cam elyaf takviyeli cephe panelleri agrega taş ocağında kırıcı yardımıyla kırılarak öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra GRC atıklarının çimento ile ağırlıkça %0 (Referans), %5, %10 ve %15 oranında yer değişimiyle hazırlanan taze harç numuneleri üzerinde TS EN 196-3'e göre; priz süresi tayini, genleşme deneyi ve standart kıvamı elde etmek için gereken su miktarı değerleri ile yayılma deneyleri yapılmıştır. Mekanik deneylerden basınç dayanımı için 50x50x50 mm boyutlarında 60 adet küp numune üretilmiştir. Eğilme dayanımı için TS EN 1170-5 standardına uygun olarak gerçek imalatı temsil edecek şekilde aynı şartlar altında 600x600x12 mm boyutlarında iki düz plaka üzerinde yüzeyi tamamıyla GRC ile kaplanmış 600x600x12 mm boyutlarında bir numune paneli hazırlanmıştır. 24 saat sonra numune panel kalıptan çıkartılarak 6 günlük olana kadar gerçek imalatı temsil edecek biçimde aynı şartlar altında depolanmıştır. Bu plakalardan 12L ve 12T şeklinde 275x50mm boyutlarında numuneler kesilerek çıkarılmıştır. İlk panelden elde edilen sekiz deney parçası 6 gün süreyle yaşlandırıldıktan sonra deneye tabi tutulacakları zaman 7 günlük olmaları için 20±2°C'de su dolu tank içerisinde 24 saat bekletilmiştir. İkinci panelden deney parçaları ise 6 gün süreyle yaşlandırıldıktan sonra 21 gün boyunca 20±3°C'lik bir laboratuarda bağıl nemin %60±5 olduğu bir ortamda 27 günlük olana kadar küre tabi tutulmuştur. Sonrasında 20±3°C'lik su dolu tank içerisine 24 saat daha tutulduktan sonra 28 günlük olana kadar deneye alınmışlardır. 56 ve 90 günlük numuneler deney tabi tutulacakları zamana kadar laboratuvar koşullarında bekletilmişlerdir. Ayrıca numunelerin durabilite özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ısıtma-yağmur ve donma-çözülme etkisi deneyleri TS EN 12467 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Malzeme Karışım Dizaynı (Materials Mixture Design)

Çalışmada TS EN 197-1 standardındaki esaslar dikkate alınarak harç karışım hesabı yapılmıştır. Numuneler; premix yöntemiyle ve 12 mm cam lif kullanılarak üretilmiştir. Malzeme karışım dizaynı Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Malzeme karışım dizaynı*Table 3. Materials mixture design*

Malzeme	0%RecGRC	%5RecGRC	%10RecGRC	%15RecGRC
Çimento CEM I 52,5R (kg)	45	42.75	40.50	38.25
GRC (öğütülmüş) (kg)	-	2.25	4.50	6.75
Metakaolin (kg)	5	5	5	5
Silis Kumu (kg)	50	50	50	50
Su (kg)	16	16	16	16
Polimer (kg)	1.65	1.65	1.65	1.65
Akışkan (kg)	0.13	0.16	0.16	0.16
12mm Cam Lif (%)	2.75	2.75	2.75	2.75

BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

Taze Harç Deneyleri (Fresh Mortar Experiments)

Priz süresi tayini, genişleme deneyi, standart kıvam ve yayılma deneyleri TS EN 196-3 standardına göre yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Priz süreleri, standart kıvam ve genişleme deney sonuçları

Table 4. Set-up times, standard consistency and expansion test results

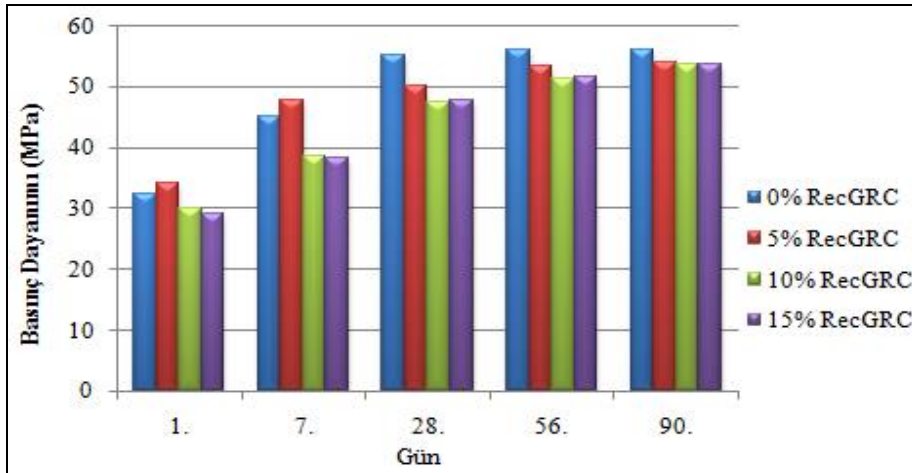
Deneyler	Standart TS EN 197-1	0%RecGRC	%5RecGRC	%10RecGRC	%15RecGRC
Priz Başlama (dak.)	Min. 45.	80	105	110	115
Priz Sona Erme (dak.)	-	145	145	145	200
Genleşme (mm)	Max.10	1.03	2.21	1.76	0.28
Su Değişim Miktarı (%)	-	-	3	5	7
Yayılma (cm)	-	11.5	12	9	13

Priz başlama ve sona erme sürelerinin TS EN 197-1'de CEM I 52.5 R çimentosu için tanımlanan limite (Priz başlama süresi \geq 45 dak.) uygun olduğu görülmektedir. %15RecGRC numunesi en yüksek priz başlangıç ve sonu sürelerine sahiptir. Deneyde 0%RecGRC numunesine göre priz başlama sürelerinin katkı oranının artmasına paralel olarak %31-44 oranında uzadığı gözlenmiştir. Bu duruma katkı miktarının artışına bağlı olarak bünyedeki ana bağlayıcı matriks olan çimento miktarındaki azalmanın sebep olacağı söylenebilir (Kavas ve diğ., 2004).

Çimentolarda hacim genişlemesini etkileyen faktör içeriklerindeki CaO, MgO ve SO₃' tür (Yılmaz, 2006). Çimento numunelerinde sonuçlar değerlendirildiğinde Çizelge 4'te verilen hacim genişleme değerlerinin %5-12 arasında değiştiği ve TS EN 197-1'deki standart limit sınırları (maksimum 10 mm) içerisinde olduğu görülmüştür. Öğütülmüş GRC atıklarının harç içindeki oranının artmasına paralel olarak standart kıvam suyu ihtiyacının %3-5 oranında arttığı ve ayrıca numunelerin yayılma değerleri incelendiğinde ise; öğütülmüş GRC katkısının taze harç özelliklerini olumlu şekilde etkilediği gözlenmiştir.

Sertleşmiş Çimento Harç Deneyleri (Hardened Cement Mortar Experiments)

Basınç Dayanımı: Üretilen beton numunelerin TS EN 196-1'e göre yapılan basınç dayanımı deney sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 3'te verilmiştir.



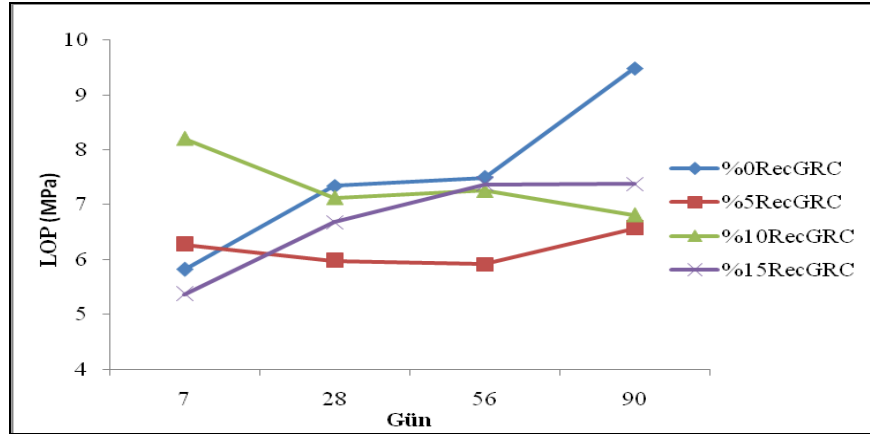
Şekil 3. Harç numunelerin basınç dayanım grafiği

Figure 3. Compressive strength graph of mortar samples

Basınç dayanım deney sonuçları %0RecGRC numunelerine göre incelendiğinde; 1 ve 7 günlük %5RecGRC numunelerinde %6 oranında artış olurken, %10RecGRC ve %15RecGRC 1 günlük numunelerde %7 ve %9, 7 günlük numunelerde %15 azalma meydana geldiği görülmüştür. Bunun yanı sıra katkı oranı artışına bağlı olarak 28 günlük numunelerde sırasıyla %9, %14 ve %14, 56 günlük numunelerde %4, %8 ve %8 ve 90 günlük numunelerde %4 oranında azalma olduğu tespit edilmiştir.

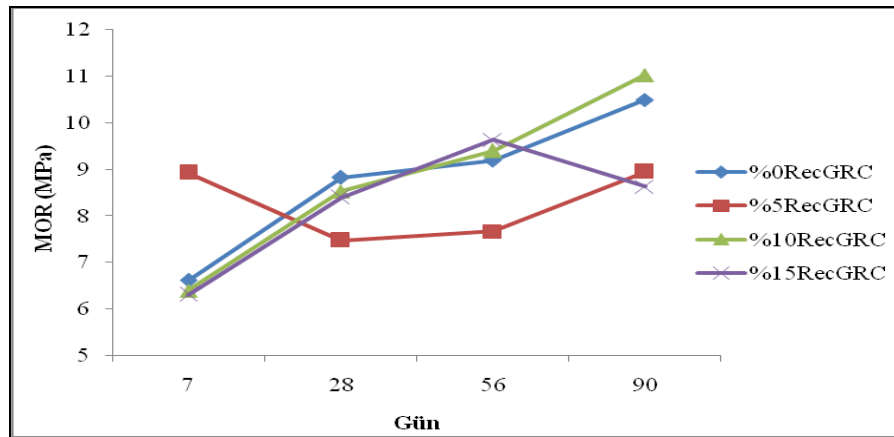
TS EN 197-1 standardına göre 28 günlük numunelerde istenilen minimum standart dayanım 52.5 MPa'yı sağladığı belirlenmiştir. Basınç dayanım deney sonuçları genel olarak incelendiğinde, her numune serisinin basınç dayanımı kür süresine paralel olarak artmıştır. Ayrıca literatürde (www.fibrobeton.com.tr) lif takviyeli premix GRC ürünlerin basınç dayanımlarının 50-80 MPa arasında değiştiği belirtilmiştir. Çalışmada 28 günlük %5 GRC katkılı numunelerin (%5RecGRC) bu sınır değerler arasında kaldığı tespit edilmiştir. Genellikle çimento sanayinde katkı tipine bağlı olmaksızın katkı miktarındaki artışa bağlı olarak ilk dayanımlarda düşüş gözlenmekte ve katkıların puzolanik aktivitelerini 21. gün ve daha ileriki yaşlarda kazanmaları sebebiyle 90. günlük basınç dayanımları önem kazanmaktadır (Kavas ve ark. 2004). 56 ve 90 günlük numunelerin basınç dayanım sonuçları incelendiğinde ise standart sınır değerlere ulaştığı tespit edilmiştir.

Eğilme Dayanımı: Eğilme dayanımı tayini deneyi TS EN 1170-5 standardına göre yapılmıştır. Bu testin amacı, eğilmeye maruz kalmış GRC bileşimli bir malzemenin orantısal limit (LOP) ve kırılma anındaki gerilim ve deformasyon (MOR) performansını belirlemektir. Numunelere ait 7, 28, 56 ve 90 günlük LOP grafiği Şekil 4'te ve MOR grafiği Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Harç numunelerin LOP grafiği

Figure 4. LOP graph of mortar specimens

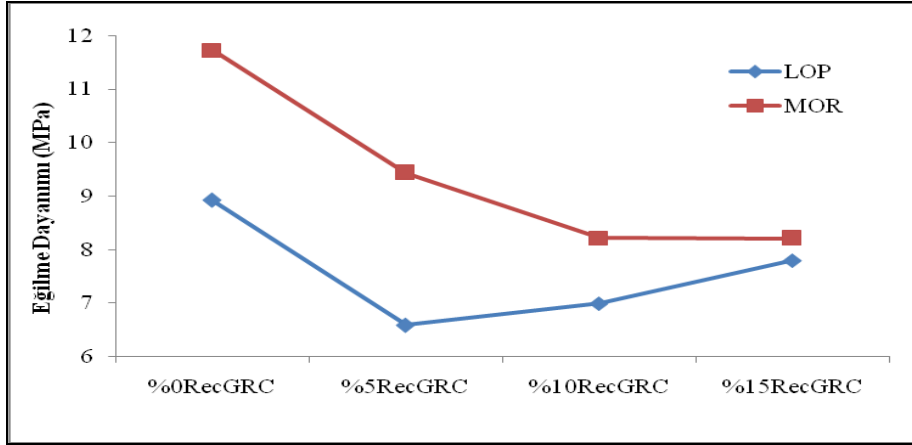


Şekil 5. Harç numunelerin MOR grafiği

Figure 5. MOR graph of mortar specimens

Literatürde verilen değer aralığı LOP 7 ± 2 MPa ve MOR 9 ± 3 MPa'dır (www.fibrobeton.com). %0RecGRC numunelerde 28 günlük sonucun standart değerleriyle uyum içerisinde olmasından dolayı 56 ve 90 günlük deney sonuçları okunmaya devam edilmiştir. Tablo 7 incelendiğinde, kendi aralarında tüm değerlerin yaşla birlikte orantılı biçimde arttığı gözlenmiştir. 28 günlük %0RecGRC numuneye göre %5RecGRC, %10RecGRC ve %15RecGRC numunelerde sırasıyla LOP değerleri %19, %3, %9 ve MOR değerleri %15, %3, %5 azalmıştır. Eğilme dayanımı sonuçlarının literatürde verilen sınır aralığında kaldığı belirlenmiştir.

Isıtma-yağmur deneyi: TS EN 12467 standardına göre yapılan ısıtma-yağmur deneyinde, levhanın 50 ısı-yağmur etki döngüsüne maruz bırakılarak deneye tabi tutulmasından sonra görünür çatlak, tabakalaşarak ayrılma veya diğer herhangi bir hasar görülmemiştir. Ayrıca, numunelerin 50 çevrim sonundaki orantılılık sınır değerleri (LOP) ve kırılma anındaki gerilme değerleri (MOR) bulunarak Şekil 6'da verilmiştir.

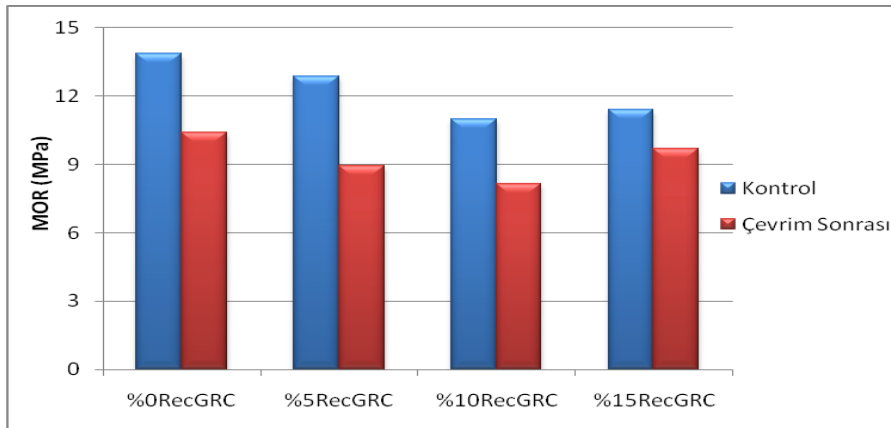


Şekil 6. Isıtma-yağmur deneyi sonrası eğilme dayanımı grafiği

Figure 6. Bending strength graph after heating-rain test

50 çevrim sonunda, %0RecGRC numunelere göre orantılılık sınır değer (LOP) sonuçları incelendiğinde; %5RecGRC, %10RecGRC ve %15RecGRC numuneleri sırasıyla %26, %22, %13 ve kırılma anındaki gerilme değerleri (MOR) incelendiğinde; %20, %29 ve %30 azalmıştır.

Donma-çözülme testi: TS EN 12467 standardına göre yapılan deneyde levhanın 100 donma-çözülme döngüsüne maruz bırakılarak deneye tabi tutulmasından sonraki kırılma anındaki gerilim ve deformasyon (MOR) grafiği Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Donma-çözülme deneyi sonrası eğilme dayanımı grafiği

Figure 7. Bending strength graph after freeze-thaw test

Numunelerin donma-çözülme sonrası MOR değerleri, donma-çözülme öncesine değerleri ile kıyaslanmıştır. Buna göre; %0RecGRC numunesinde %25, %5RecGRC numunesinde %31, %10RecGRC numunesinde %26 ve %15RecGRC numunesinde %15 azalma olduğu tespit edilmiştir.

SONUÇLAR (RESULTS)

Cam elyaf takviyeli beton (GRC) atıklarının çimento ikame malzemesi olarak geri dönüşümünün sağlanabilmesi üzerine yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

-Priz başlama süresi katkı miktarının artışına bağlı olarak uzamıştır. Genleşme oranlarının, limit sınırlar içinde kaldığı gözlemlenmiştir. Yayılma deneyinde ise katkının yayılmaya olumlu etki yaptığı belirlenmiştir.

-Basınç dayanım değerleri sonuçlarına göre; 28 günlük %5RecGRC numunelerin standartta belirtilen 50-80 MPa arasındaki limit sınırları içinde olduğu görülmüştür.

-Eğilme dayanımları değerlerinde %0RecGRC numuneye göre tüm serilerde azalma gözlenmiştir.

-Isı-yağmur etkisi deneyi sonucunda levha numuneler üzerinde herhangi görünür çatlak, tabakalaşarak ayrılma vb. hasar kaydedilmemiştir.

-Donma-çözülme çevirimleri sonucunda, numunelerin donma-çözülme sonrası MOR değerleri, donma-çözülme öncesi değerlerine göre azaldığı tespit edilmiştir.

Çalışmanın sonucunda; %5 öğütülmüş GRC atığın çimento ikamesi olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir. Böylece, üretim esnasında uygulamadan kaynaklanan, kabul görmeyen ürünler, paketlenme ve nakliye esnasında hasar görmüş ürünler ve kalite kontrol aşamasında uygunsuz olan atık GRC malzemeleri tekrar değerlendirilebilecektir. Bununla beraber inşaat sektöründe tabii kaynak kullanımını azaltılarak geri dönüşüm malzemesinin verimli şekilde kullanılması sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Aruntaş, H. Y., Gürü, M., Dayı, M., Tekin, İ., 2010, "Utilization of Waste Marble Dust as an Additive in Cement Production", *Materials & Design*, Vol. 31 (8), pp. 4039-4042.
- Bignozzi, M. C., Sacconi, A., Sandrolini, F., 2010, "Chemical-Physical Behaviour of Matt Waste in Cement Mixtures", *Construction and Building Materials*, Vol. 24 (11), pp. 2194-2199.
- Enfedaque, A., Gálvez, J. C., Suárez, F., 2015, "Analysis of Fracture Tests of Glass Fibre Reinforced Cement (grc) Using Digital Image Correlation", *Construction and Building Materials*, Vol. 75, pp. 472-487.
- Enfedaque, A., Paradela, L. S., Gálvez, V. S., 2012, "An Alternative Methodology to Predict Aging Effects on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Cements (GRC)", *Construction and Building Materials*, Vol. 27 (1), pp. 425-431.
- <http://www.fibrobeton.com.tr/Upload/Pdf/fibrofombeton.pdf> (Erişim Tarihi:2017)
- <http://www.omniskompozit.com/teknik-bilgiler/grc> (Erişim Tarihi: 2017)
- Kalınçimen, G., Öztürk, A. U., Kaplan, G., Yıldız, S. A., 2015, "Seramik atıklarının Çimento İkame Malzemesi Olarak Kullanılması ve Asit Dayanıklılığının İncelenmesi", *Kastamonu University, Journal of Engineering and Science*, Vol. 1 (1), pp. 9-16.
- Kavas, T., Çelik, M. Y., Evcin, A., 2004, "Cam Atıklarının Çimento Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması", *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 13-14 Mayıs 2004.
- Kaya, G., Turan, S., 2004, "Yüksek Fırın Curufunun Seramik Sektöründe Katma Değeri Yüksek Ürünlerin Eldesinde Değerlendirilmesi", *Mühendis ve Makine Dergisi*, Cilt: 45, Sayı: 536, ss. 48-60, Eylül 2004.

- Kılıç, N., Kentsel Dönüşümde Geri Dönüşüm Atağı, *İzmir Ticaret Odası, AR&GE Bülten 2012 Aralık – Sektörel*
- Lin, K. L., Chen, B. Y., Chiou, C. S., Cheng, A., 2010, "Waste brick's Potential for use as a Pozzolan in Blended Portland Cement", *Waste Management and Research*, Vol. 28(7), pp. 647-652
- Mesci, B., Ergun, O. N., Çakıroğlu, M., 2007, "Bakır Endüstrisi Atıklarının Beton Katkı Maddesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması", *2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, Ankara, 12-13 Nisan 2007.
- Nishibori, S., Takeuchi, Y., Sugiyama M., Kobayashi M., 2005, "Properties of GRC Using Recycled Material", *The 14th International Congress GRCA*, Hong Kong, pp. 31-39, 14-16 November 2005.
- Özdemir, M., ve Uğurlu, U., 2007, "Boraks Üretiminde Ortaya Çıkan Atık Malzemenin Çimentoda Değerlendirilmesi", *2.Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, pp.319-329, 12-13 Nisan 2007.
- Şimşek, O., Çiftci, M., 2006, "Usability of Waste Brick Powder as Pozzolanic Additive in Cement", *Journal of Polytechnic*, Vol. 9(4), pp. 325-329.
- Takeuchi, Y., Nishibori, S., Sugiyama M., Kobayashi M., 2008, "Basic Research on GRC Recycling", *Nippon Electric Glass Co Ltd, 906, Imacho, Higashiomi, Shiga*, pp. 521-1295, Japan.
- TS EN 1170-5, 1999, *Ön Yapımlı Beton Mamuller-Cam Elyaf Takviyeli Çimento (Ctç) Deney Metodu-Bölüm 5: Eğilme Dayanımı Tayini "Tam Eğilme Deneyi" Metodu*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 12467 +A1, 2016, *Düz Levhalar - Elyaf Takviyeli Çimento Kullanılarak İmal Edilmiş-Mamul Özellikleri ve Deney Yöntemleri*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 196-1, 2002, *Çimento-Deney Metotları Bölüm1: Dayanım*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 196-3, 2002, *Çimento-Deney Metotları Bölüm 3: Priz Süresi ve Genleşme Tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN 197-1, 2002, *Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Yılmaz, B., 2006, "Na-CMC Polielektrolit İlavesinin Puzolanlı Çimento Özelliklerine Etkisi", *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Vol. (11), pp.143-154.

IN-BODY RANGING FOR ULTRA-WIDE BAND WIRELESS CAPSULE ENDOSCOPY USING NEURAL NETWORKS BASED ON PARTICLE SWARM OPTIMIZATION

¹Muzaffer KANAAN, ²Rüştü AKAY, ³Memduh SUVEREN

^{1,2,3} Erciyes University, Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering, Kayseri, TURKEY

¹mkanaan@erciyes.edu.tr, ²akay@erciyes.edu.tr, ³msuveren@erciyes.edu.tr

(Geliş/Received: 20.04.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 11.10.2017)

ABSTRACT: We consider the problem of accurate in-body ranging for localization of a wireless capsule endoscope utilizing ultra-wide band (UWB) signaling. In this context, we explore the joint use of neural network structures and learning algorithms based on metaheuristics, an example of which is particle swarm optimization (PSO). The contributions of this paper are three-fold. First, we undertake a systematic performance analysis of the PSO technique for UWB-based in-body ranging and propose an improved version of the PSO algorithm. Second, we quantitatively compare the performance of PSO techniques against more traditional learning algorithms, such as Bayesian Regularization, Levenberg-Marquardt and Single Conjugate Gradient. Third, we quantify the impact of activation functions used to define the neural network structure on performance. Our results indicate that PSO-based techniques can outperform traditional techniques by as much as 44%, depending on the activation functions used in the neural network.

Key Words: *In-body ranging, Metaheuristics algorithms, Neural network, Particle swarm optimization, Ultra-Wide band, Wireless capsule endoscopy.*

Parçacık Sürü Optimizasyonuna Dayalı Sinir Ağları Kullanılarak Ultra Geniş Bant Kablosuz Kapsül Endoskopide Vücut İçi Mesafe Ölçümü

ÖZ: Bu makalede, ultra geniş bant (UWB) sinyalleri kullanan bir kablosuz kapsül endoskopunun lokalizasyonu için hassas vücut içi mesafe ölçümü problemi ele alınmaktadır. Bu bağlamda, yapay sinir ağları ve metaheuristik temelli öğrenme algoritmalarının (örnek olarak parçacık sürüsü optimizasyonu (PSO) ortak kullanımı irdelenmektedir. Makalenin literatüre katkıları şu şekilde özetlenebilir. İlk olarak, UWB tabanlı vücut içi mesafe ölçümü için PSO algoritmasının sistematik bir performans analizi yapılmış ve söz konusu problemin çözümü için PSO algoritmasının geliştirilmiş bir versiyonu önerilmiştir. İkinci olarak, önerilen PSO algoritmasının performansı Bayesian Regularization, Levenberg-Marquardt ve Single Conjugate Gradient gibi geleneksel öğrenme algoritmaları ile karşılaştırılmıştır. Son olarak, yapay sinir ağlarında kullanılan aktivasyon fonksiyonlarının performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, önerilen PSO algoritması vasıtası ile geleneksel tekniklere nazaran % 44'e varan performans artışları elde edilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Vücut içi mesafe ölçümü, Metasezgisel algoritmalar, Sinir ağları, Parçacık sürü optimizasyonu, Ultra geniş bant, Kablosuz kapsül endoskopi.*

INTRODUCTION

Wireless capsule endoscopy (WCE) is a new medical diagnosis technique which, compared to traditional endoscopy techniques, allows the diagnosis of the diseases of the gastrointestinal (GI) tract in

a relatively painless, non-invasive manner (Swain, 2003). A general overview of the whole system is shown in Figure 1. The camera automatically takes pictures as it goes along the GI tract, and sends the images using an on-board wireless transmitter to a body-mounted receiver. The image data is recorded and can then be reviewed by a gastroenterologist.

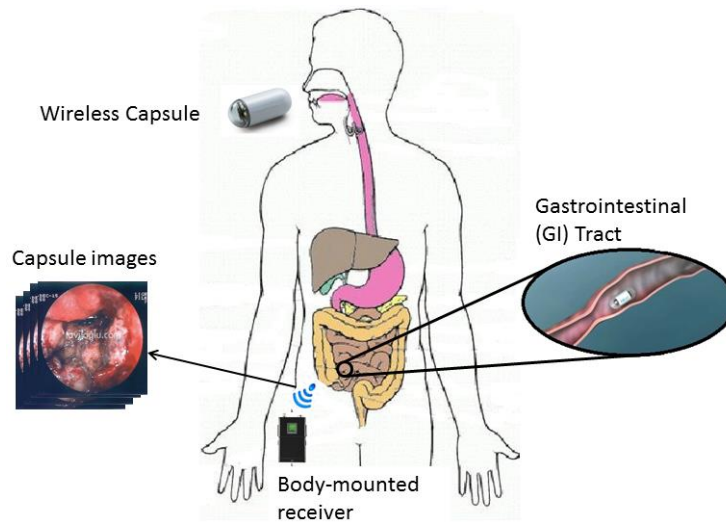


Figure 1. General overview of a wireless capsule endoscopy system

For all of its considerable advantages, current WCE systems also have a deficiency in that it is not possible to correlate the camera images with a unique location in the GI tract. This makes subsequent diagnosis and treatment much more difficult. Therefore, localization of the capsule inside the GI tract needs to be addressed. Localization of the capsule can be performed using *range-based* techniques (which involve the processing of range, or distance measurements of the wireless transceiver from a number of reference points), *angle-based* techniques or *pattern-recognition* techniques (Pahlavan and Levesque, 2005). In this paper our focus is on range-based localization.

For range-based localization to work, it is critical that accurate measurements of the capsule transceiver range from the reference points are available. One of the ways in which this can be accomplished is through the use of ultra-wide band (UWB) technology. Advantages of UWB technology include very high bandwidths (important for high-resolution image transmission from within the GI tract), low-power operation and the ability to accomplish high-accuracy ranging in challenging environments (Yuce et al., 2009; Chavez and Balasingham, 2013). Therefore, we focus on range-based localization using UWB signals in this paper.

However, accurate ranging with UWB signals in the in-body environment is a challenging problem. The human body is an example of a lossy propagation environment, where the electrical permittivity and conductivity of body tissues are frequency-dependent (for an excellent review of this frequency dependence, the interested reader is referred to the work of Gabriel, accessible via <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA303903>). For UWB-based communication and ranging, characterization of this complicated frequency dependence is of paramount importance and a recent study on this specific topic can be found in (Kanaan and Suveren, 2015). As a result, the UWB signal is distorted in a frequency-selective manner, which makes high-accuracy ranging difficult.

Previous work on in-body ranging using UWB signals can be found in (Chen et al., 2013; Chen, 2013). Traditionally, UWB-based ranging in challenging propagation environments (such as the indoor environment) has been accomplished using the Time of Arrival (TOA) parameter (Lee and Scholtz, 2002; Shang et al., 2013). However, because UWB signals are distorted in a frequency-dependent manner by the body tissues, accurate estimation of the TOA is difficult. Because of this difficulty, it is more feasible to use the strength of the received UWB signal, also known as the Received Signal Strength (RSS) metric,

for ranging and localization purposes. Prior research has concluded that RSS-based ranging and localization problems can be more effectively solved by means of machine learning techniques, such as neural networks (NNs) (Fang and Lin, 2008; Dai et al., 2016). In this paper, we have chosen to adopt a NN-based approach to the problem of in-body ranging using UWB signals specifically for this reason.

Preliminary studies on NN-based in-body ranging using UWB has been conducted, the results of which have been reported in (Kanaan and Suveren, 2016a; Kanaan and Suveren, 2016b). These works focused on studying the performance of two well-known NN structures, namely the Multilayer Perceptron (MLP) and Cascade MLP (C-MLP) structures, in the presence of the Levenberg-Marquardt (L-M), Bayesian Regularization (BR) and Single Conjugate Gradient (SCG) training algorithms and varying number of neurons in the hidden layer. A considerably expanded study that compared the performance of NN-based range estimators versus other estimators (such as those that are based on the CLEAN algorithm) is presented in (Kanaan and Suveren, 2017).

Since the process of training a neural network can be framed as an optimization problem, the following question deserves to be answered: are there other optimization approaches that could enhance the performance of NN-based ranging? A possible answer to this question may come in the form of *metaheuristics*, which take inspiration from biological phenomena, such as the behavior of schools of fish, ant colonies, in order to solve challenging optimization problems (Yang, 2008; Talbi, 2009). Our main objective in this paper is to perform a more extensive investigation on NN-based in-body ranging using UWB signals, where the NN is trained with metaheuristics techniques. A literature review of various metaheuristics algorithms used for training NN are available in (Alba and Marti, 2006; Boussaïda et al., 2013). Due to space limitations, we have arbitrarily chosen to focus on only one such technique, namely, particle swarm optimization (PSO) (Kennedy and Eberhart, 1995; Ch and Mathur, 2012; Garro and Vázquez, 2015; Garg et al., 2014).

As the first contribution of this paper, we present a systematic performance analysis of an NN-based range estimator trained using the PSO algorithm, and propose an improved PSO algorithm using the strategy of elitism. The second contribution of this paper is to quantitatively compare the performance of NN-based range estimators where the NN is trained in accordance with the PSO algorithm, versus the cases where the NN is trained with more traditional algorithms, such as the Levenberg-Marquardt (L-M), Bayesian Regularization (BR) and Single Conjugate Gradient (SCG) algorithms. Our results indicate that the use of metaheuristics techniques such as PSO can noticeably improve the performance of NN-based range estimators, as opposed to standard NN training algorithms such as LM, BR and SCG. The third and final contribution of the paper is to quantify the impact of different activation functions used for individual neurons in the network on the final ranging performance. It should be emphasized at this juncture that our objective in this paper is simply to explore the application of PSO techniques specifically to the solution of the NN-based in-body ranging problem.

The rest of this paper is organized as follows. In section 2, we present details of the simulation and performance analysis environment used for this study. The use of the PSO algorithm for in-body ranging is presented in section 3. In section 4, performance results and a quantitative discussion of those results are given. Section 5 concludes the paper.

SIMULATION AND PERFORMANCE ANALYSIS ENVIRONMENT

The first phase of our study on UWB-based in-body ranging involves the characterization of the propagation environment in this environment for the specified band. For this purpose, we have employed the use of a 3-D electromagnetic simulation software, known as XFDTD™, from Remcom, Inc. This package allows the calculation of electric and magnetic field intensities over a region of interest, using the Finite Difference Time Domain (FDTD) technique, subject to boundary conditions specified in the problem (for more information on this software package, the interested reader is referred to <http://www.remcom.com/xf7>). Since we are interested in characterizing the in-body environment for this study, a 3-D voxel model of the human body is required. The model utilized for this study was based on

the Visible Human dataset, developed and maintained by the United States National Library of Medicine (for more details of this data set, please see http://www.nlm.nih.gov/research/visible/visible_human.html). Figure 2-a shows a general view of the whole-body 3-D voxel model, which has been truncated in order to keep calculation times within tolerable limits, as illustrated by Figure 2-b.

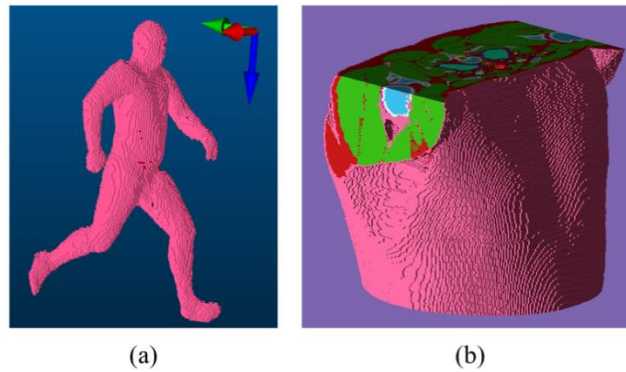


Figure 2. 3-D voxel models used for performance analysis (a) the whole-body model
(b) truncated chest model.

Parameter values used in the FDTD calculation were as follows. FDTD cell size was 2 mm in the x and y directions, and 0.5 mm; these values were selected in order to satisfy the Courant limit. The Perfectly Matched Layer (PML) boundary condition was applied to the 3-D model in order to account for the effects of reflections from the body environment.

Since the scenario focused on in this study was UWB-based WCE, the next step was to embed a UWB transmit antenna (as a proxy for the actual endoscopy capsule) within the GI tract. Since WCE is mostly used to image the small intestine, the UWB antenna was inserted into the body model at several locations within the small intestine, in order to model the UWB signal characteristics there. A total of 32 locations within the small intestine were selected, as depicted in Figure 3-a and Figure 3-b. The particular antenna used for this study was the elliptic disc dipole antenna, illustrated in Figure 3-c, details of which are given in (Khaleghi and Balasingham, 2009). It should be noted, however, that the overall size of the antenna was scaled down by a factor of two, in order to make the antenna small enough to fit in the small intestine. The antenna was fed with a modulated Gaussian pulse, with a center frequency of 4.1 GHz and a -10 dB bandwidth of 1.4 GHz. In this manner, we have ensured that most of the spectral content of the transmitted signal resided in the 3.4-4.8 GHz range, which has come to be known as the “UWB low band” in the literature. The rationale for this choice was the fact that this part of the UWB band has more favorable propagation characteristics in the in-body environment (Wang and Wang, 2013). For the receive side, an array of receive antennas, modeled as point sensors, were incorporated into the simulation model. The number of these point sensors was fixed at 64.

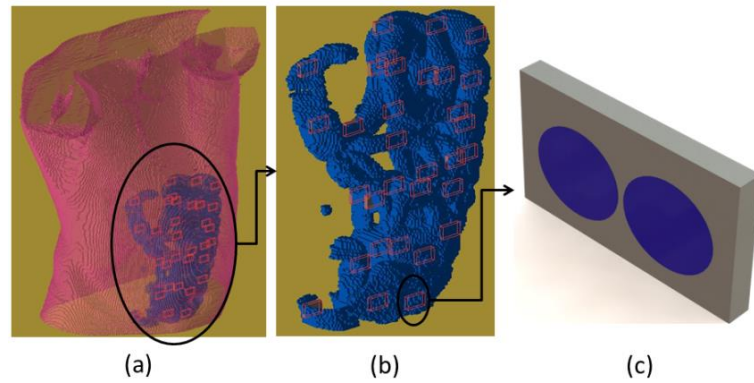


Figure 3. Antenna locations within the small intestine: (a) General view (b) Detail view (c) Elliptic disc dipole antenna

Electric and magnetic field intensity values obtained in this manner were used to calculate values of the Poynting vector, $\mathbf{P}(t)$, defined as the cross product

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{E}(t) \times \mathbf{H}(t) \quad (1)$$

where $\mathbf{E}(t)$ and $\mathbf{H}(t)$ are the values of the time-dependent electric and magnetic field intensities as calculated by the FDTD tool, respectively. The magnitude of $\mathbf{P}(t)$ at each of the receive sensors was calculated for every possible location of the transmit antenna within the small intestine; this makes for a total of $32 \times 64 = 2048$ data sets. The Fast Fourier Transform (FFT) of each of these data sets was computed, and the resulting data set was down sampled at 40-MHz intervals in order to reduce the size of the data set. The training time for the NN and the memory requirements are both affected by the size of the input data set; therefore, this down sampling step was found to be necessary in order to keep these parameters within reasonable limits. This reduced dataset was then used to train a neural network. The process of training the network, i.e. the method through which the synaptic weights were adjusted, was accomplished using the PSO (discussed in greater detail in section 3), as well as the BR, LM and SCG algorithms, and two different activation functions, namely the *log-sigmoid* (*logsig*) and *tangent-sigmoid* (*tansig*) functions.

NN-BASED RANGING WITH THE PSO ALGORITHM

In this section, we first briefly review the basic PSO algorithm. The PSO algorithm, which was introduced by Kennedy and Eberhart in 1995, is an optimization algorithm that is inspired by the movement of organisms in a bird flock or fish school (Kennedy and Eberhart, 1995). In the basic PSO, the population is considered as a swarm and each particle in the population is considered a potential solution. The algorithm updates these particle positions in the search space to find the optimal solution. The structure of the basic PSO algorithm is as given in Algorithm 1. below.

Algorithm 1. The main steps of the PSO algorithm

- 1: Initialize the particles
- 2: **While (Stopping conditions are not met)**
- 3: Calculate fitness values of particles
- 4: Modify the best particles in the swarm
- 5: Memorize the best particles achieved so far.
- 6: Calculate the velocities of particles
- 7: Update the particle positions
- 8: **End while**

The algorithm determines the modifications to particle velocities by using the personal best and global best values. The modification of particle velocities and positions are obtained by using the relations

$$x_i(t+1) = x_i(t) + v_i(t+1) \quad (2)$$

$$v_i(t+1) = wv_i(t) + c_1k_1(x_i^{best} - x_i(t)) + c_2k_2(x^{gbest} - x_i(t)) \quad (3)$$

where $x_i(t)$ is the position of the i th particle at time t and $v_i(t+1)$ is the velocity for the i th particle at time $t+1$. x_i^{best} represents the personal best solution for particle i and x^{gbest} represents global best positions over all particles. w is the inertia weight which determines how the previous velocity of the particle influences the velocity in the next iteration. c_1 and c_2 are learning factors whose values should be between 0 and 4. The parameters k_1 and k_2 are two random numbers drawn from a uniform random number generator in the interval $[0,1]$. These parameters can have a large impact on optimization performance. Selection of the optimum values for all these parameters has been the subject of much research (Shi and Eberhart, 1999; Uy et al., 2007; Xin et al., 2009; Liu et al., 2010; Jordehi and Jashi, 2013).

The aim of all metaheuristics techniques is to iteratively improve the quality of the population. For this purpose almost all evolutionary algorithms use greedy selection which means selecting the better one between the current solution and new candidate solution, while the PSO algorithm replaces the old solution with the candidate solution directly without checking performance. This creates the risk that the best solutions in the population might be lost. In order to avoid deterioration of the current solution, most evolutionary algorithms utilize the concept of elitism.

In order to improve the performance of the basic PSO algorithm, we propose a modification, known as Improved PSO (IPSO). IPSO utilizes the strategy of elitism where the worst solutions are replaced by a certain number of the best solutions in every generation. In other words, at every iteration, a certain number of best-performing solutions are carried forward to the next iteration. We formalize this replacement by defining a "keep- x " parameter, where x represents the number of best-performing solutions that are carried forward to the next iteration; the lower the value of x , the more elitist the algorithm will be. If this replacement results in duplicate solutions, they are modified randomly to continue the search beyond the local optimal solution as detailed in Algorithm 2 below.

Algorithm 2. The main steps of the IPSO algorithm

- 1: Initialize the particles
- 2: **While (Stopping conditions are not met)**
- 3: Calculate fitness values of particles
- 4: Modify the best particles in the swarm
- 5: Memorize the best particles achieved so far.
- 6: Calculate the velocities of particles
- 7: Update the particle positions
- 8: Replace x worst solutions with elite solutions
- 9: Modify duplicate solutions
- 10: **End while**

RESULTS AND DISCUSSION

The performance of PSO, IPSO, BR, LM and SCG algorithms was evaluated under different NN configurations and different activation functions. For all cases, the NN structure involved one input layer, one output layer and a single hidden layer. The number of neurons in the hidden layer was varied between 4 and 32. The activation functions used on the individual neurons were varied between the tangent-sigmoid and log-sigmoid functions. For the sake of simplicity, the same activation function was

used on all neurons in the network. For the PSO and IPSO algorithms, the population size was 64, the maximum number of cycle was 1000, the learning factors were both set to 1.8 and inertia weight was set to 0.6 as recommended in (Vesterstrom and Thomsen, 2004). All algorithms were run 30 times for a statistically meaningful comparison of the results. In addition, the data sets were normalized to the range [0,1] and randomly shuffled before training the network.

The first set of results we present involves a comparison of the standard PSO and IPSO algorithms for different hidden layer sizes, and the use both of the log-sigmoid (logsig) and tangent-sigmoid (tansig) activation functions. These results are given in Table 1. For the case of the IPSO algorithm, the impact of the degree of elitism was also investigated, where a certain number of best-performing solutions are kept between one iteration of the algorithm to the next: the scenario ‘IPSO-Logsig-Keep 4’, for example, means that the four best-performing solutions are carried forward to the next iteration (i.e. the value of x in the “keep- x ” parameter equals 4). In order to come up with a single figure of merit to compare all scenarios, the average root mean square error (RMSE) across all hidden layer sizes is also computed and presented in Table 1, and the algorithms are ranked on the basis of best-case performance for each type of activation function. Note that in the tables, the scenarios with the best individual performance are highlighted in bold type.

Table 1. Comparison of the ranging RMSE (in mm) between IPSO and standard PSO for different hidden layer sizes and activation functions.

Activation Function	Simulation Scenario	Number of neurons in the hidden layer				Mean RMSE	Rank of Mean RMSE
		4	8	16	32		
Logsig	IPSO-Keep 32	31.44	30.41	30.29	29.88	30.50	5
	IPSO-Keep 16	30.86	29.91	29.84	29.78	30.10	1
	IPSO-Keep 8	30.04	29.85	30.43	30.18	30.13	2
	IPSO-Keep 4	30.99	29.98	29.97	30.02	30.24	4
	PSO	30.42	30.55	29.82	29.83	30.16	3
Tansig	IPSO-Keep 32	29.52	29.59	29.66	29.28	29.51	3
	IPSO-Keep 16	29.35	29.34	29.22	29.13	29.26	1
	IPSO-Keep 8	29.63	29.26	29.41	29.48	29.44	2
	IPSO-Keep 4	30.30	29.33	29.68	29.64	29.74	4
	PSO	29.69	29.65	30.18	30.38	29.98	5

One striking observation we can make on the basis of Table 1 is that the performance of IPSO does not necessarily get better as the algorithm becomes more elitist, i.e. as the value of x in the “keep- x ” parameter is lowered. This is readily seen from the first four rows of Table 1, where we see that a value of $x = 4$ does not lead to the best ranging performance across all hidden layer sizes. In fact, the best average performance across all hidden layer sizes is attained when $x = 16$. The results of Table 1, the best-performing IPSO scenario has a better performance compared to the PSO algorithm for both logsig and tansig transfer functions. This somewhat counterintuitive finding may have to do with the size of the data set used to train the network, as well as a host of other nonlinear effects that are characteristic of a computational structure such as a neural network, and deserves further investigation.

The next set of results involves a comparison of the BR, LM, SCG and IPSO algorithms on their own based on the logsig and tansig activation functions, as presented in Table 2.

Table 2. Comparison of the ranging RMSE (in mm) between BR, LM, SCG and IPSO algorithms for different hidden layer sizes and activation functions.

Activation Function	Simulation scenario	Number of neurons in the hidden layer				Mean RMSE	Rank of Mean RMSE
		4	8	16	32		
Logsig	BR	53.61	53.40	53.67	53.02	53.42	3
	LM	54.47	53.70	54.65	54.79	54.40	4
	SCG	53.65	53.16	53.06	53.07	53.24	2
	IPSO	30.86	29.91	29.84	29.78	30.10	1
Tansig	BR	29.95	30.32	32.25	31.19	30.93	3
	LM	31.96	36.45	32.33	37.72	34.61	4
	SCG	29.96	29.67	29.59	29.33	29.64	2
	IPSO	29.35	29.34	29.22	29.13	29.26	1

We can immediately infer from Table 2 that, on average, the best performing algorithm across all hidden layer sizes is the IPSO algorithm. In the case of the logsig activation function, we see that IPSO enjoys a clear performance advantage against BR, LM and SCG algorithms. The exact amount of this performance can be found by comparing the average RMSE figures and is seen to be approximately in the 43.5-44.5% range. In the case of the tansig activation function, however, such a big performance gap does not seem to exist; the results indicate that amount of performance improvement obtained by using IPSO is approximately in the 1.3 – 5% range. The point to take away from these results is that the IPSO algorithm, and thus metaheuristics techniques in general, do have potential for accurate in-body ranging. However, the performance improvement obtained by the IPSO algorithm is dependent on the activation function used.

For a different perspective on these results, we now turn to Figure 4, where, for the case of the log-sigmoid activation function, the best-performing IPSO scenario (referred to as “IPSO-logsig-keep 16” with 32 neurons in Table 1) is compared against the traditional algorithm with the best individual performance, namely the BR algorithm with 32 neurons. The comparison is now on the basis of the cumulative distribution function of the ranging error obtained empirically from the simulation results. The figure reveals that the IPSO algorithm attains a ranging error of 48.3 mm or less with 90% probability, whereas the BR algorithm is able to achieve a ranging error of 87.94 mm or less with the same probability. For the tangent-sigmoid activation function, the IPSO algorithm is compared in the same manner against the best-performing traditional algorithm, which turns out to be the SCG algorithm. These results are shown in Figure 5, where we see that both algorithms are able to attain a ranging error of approximately 50 mm or less with 90% probability. The main point here is that the IPSO algorithm is able to achieve a significant performance advantage against traditional algorithms, although this performance advantage is also dependent on the choice of the activation function. For yet another perspective on the results of Figure 4 and Figure 5, the algorithms exhibiting the best performance for the different activation functions are compared on the basis of the mean average error (MAE) and the mean relative error (MRE) metrics, as seen in Table 3.

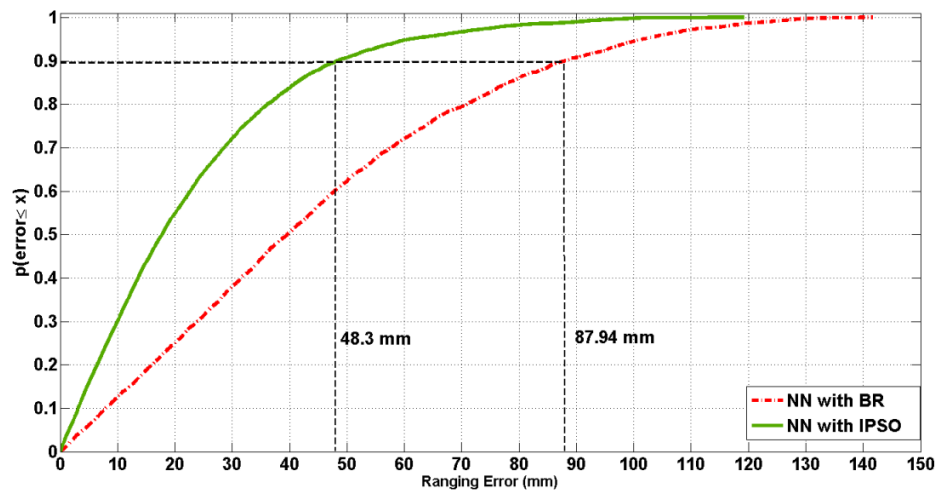


Figure 4. Statistical comparison of the IPSO algorithm versus the best-performing traditional algorithm (BR): Log-sigmoid activation function.

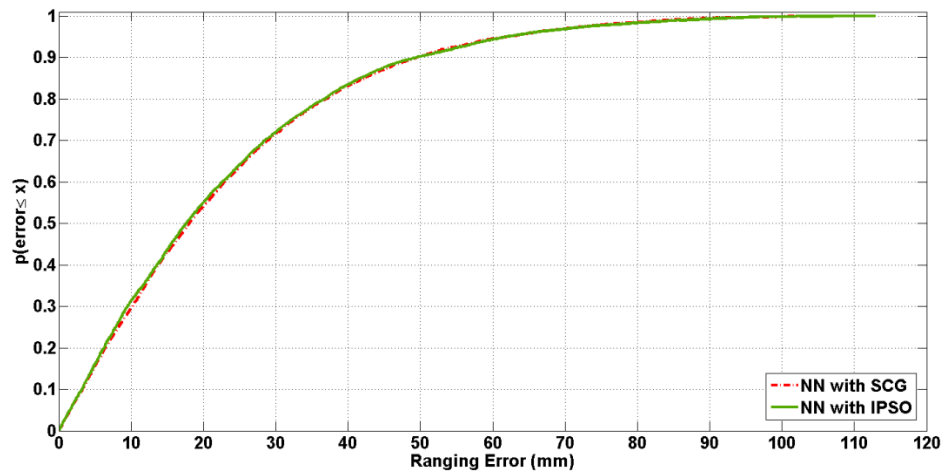


Figure 5. Statistical comparison of the IPSO algorithm versus the best-performing traditional algorithm (SCG): Tangent-sigmoid activation function.

Table 3. Comparison of the RMSE, MAE, MRE values between BR, SCG and IPSO algorithms

Activation Function	Algorithm	RMSE	MAE	MRE
Logsig	BR	53,02	44,11	39,87%
	IPSO	29,78	22,69	15,41%
Tansig	SCG	29,33	22,91	15,42%
	IPSO	29,13	22,69	15,39%

It may be instructive to compare the results given above with other studies in the literature dealing with the problem of NN-based in-body ranging. Unfortunately, in the course of our literature search we were unable to locate any other studies in the open literature dealing with this specific problem that would permit a direct comparison.

The results given above serve to highlight two critically important points with regards to the problem of in-body ranging using UWB signals. The first is that metaheuristics techniques such as PSO

may have significant potential in terms of accomplishing accurate UWB-based in-body ranging. The performance advantage of PSO techniques and the IPSO algorithm in particular, can clearly be seen even with other performance metrics such as the MAE and the MRE, as seen in Table 3. The second point is that it is not just the training algorithm, but also the choice of the activation function, which significantly impacts performance. These results serve to advance the state of the art which will hopefully make accurate in-body ranging and localization a reality in the near future.

CONCLUSIONS

In this paper, we discussed the problem of accurate in-body ranging using UWB signaling and explored the utility of metaheuristics concepts, such as PSO, for accomplishing accurate UWB-based in-body ranging through NN structures. Our results clearly indicate the potential of such techniques for this problem, with PSO sometimes outperforming more traditional learning algorithms such as BR, LM and SCG by as much as 44% depending on the activation function used in the NN structure. The results help to advance the state of the knowledge in the area of accurate UWB-based in-body ranging.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the anonymous reviewers in advance for their time and thoughtful comments. This work was supported by the Erciyes University Research Projects Fund under grant number FYL-2014-5429. The authors declare that they have no conflicts of interest.

REFERENCES

- Alba, E., Marti, R., 2006, *Metaheuristic Procedures for Training Neural Networks*, Operations Research/Computer Science Interfaces Series, Springer, New York, NY, USA.
- Boussaïda, I., Lepagnot, J., Siarry, P., 2013, "A Survey on Optimization Metaheuristics", *Information Sciences*, Vol. 237, pp. 82-117.
- Ch, S., Mathur S., 2012, "Particle Swarm Optimization Trained Neural Network for Aquifer Parameter Estimation", *KSCE Journal of Civil Engineering*, Vol. 16, No. 3, pp. 298-307.
- Chavez-Santiago R., Balasingham I., "Computation of the Transmission Frequency Band for The Ultra Wideband Capsule Endoscope", *7th International Symposium on Medical Information and Communication Technology (ISMICT)*, Tokyo, Japan, pp. 66-70, 6-8 March 2013.
- Chen, J., 2013, *UWB Characteristics of RF Propagation for Body Mounted and Implanted Sensors*, MSc Thesis, Worcester Polytechnic Institute, MA.
- Chen, J., Ye, Y., Pahlavan, K., "Comparison of UWB and NB RF Ranging Measurements in Homogenous Tissue for BAN Applications", *Wireless Telecommunications Symposium (WTS)*, Phoenix, Arizona, USA, pp.1-5, 17-19 April 2013.
- Dai, H., Ying, W. H., Xu, J., 2016, "Multi-layer Neural Network for Received Signal Strength-Based Indoor Localisation", *IET Communications*, Vol. 10, No. 6, pp. 717-723.
- Fang, S. H., Lin, T. N., 2008, "Indoor Location System Based on Discriminant-Adaptive Neural Network in IEEE 802.11 Environments", *IEEE Transactions on Neural Networks*, Vol. 19, No. 11, pp.1973-1978.
- Garg, S., Patra, K., Pal, S. K., 2014, "Particle Swarm Optimization of a Neural Network Model in a Machining Process", *Sadhana*, Vol. 39, No. 3, pp. 533-548.
- Garro, B. A., Vázquez, B. A., 2015, "Designing Artificial Neural Networks Using Particle Swarm Optimization Algorithms", *Computational Intelligence and Neuroscience*, pp. 1-20, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/369298>
- Jordehi, A. R., Jashi, J., 2013, "Parameter Selection in Particle Swarm Optimisation: a Survey", *Journal of Experimental & Theoretical Artificial Intelligence*, Vol. 25, No. 4, pp.527-542.

- Kanaan, M., Suveren, M., "In-body Ranging for Ultra-Wide Band Wireless Capsule Endoscopy Using a Neural Network Architecture", *10th International Symposium on Medical Information and Communication Technology (ISMICT)*, Worcester, USA, 1-5, 20-23 March 2016a.
- Kanaan, M., Suveren, M., "Ranging for In-Body Localization of Ultra Wide Band Wireless Endoscopy Capsules using Neural Networks", *24th Signal Processing and Communication Application Conference, (SIU-2016)*, Zonguldak, Turkey, 16-19 May, 2016b.
- Kanaan, M., Suveren, M., "In-Body Ranging with Ultra-Wideband Signals: Techniques and Modeling of the Ranging Error", 2017, *Wireless Communications and Mobile Computing*, 2017, pp. 1-15.
- Kanaan, M., Suveren, M., 2015, "A Novel Frequency-Dependent Path Loss Model for Ultra Wideband Implant Body Area Networks", *Measurement*, Vol. 68, pp. 117-127.
- Kennedy, J., Eberhart, R., "Particle Swarm Optimisation", *IEEE International Conference on Neural Networks*, WA, Australia, pp. 1942-1948, 27-1 December 1995.
- Khaleghi, A., Balasingham, I., 2009, "Improving in-Body Ultra Wideband Communication Using Near-Field Coupling of the Implanted Antenna", *Microwave and Optical Technology Letters*, Vol. 51, pp. 585-589.
- Lee, J. Y., Scholtz, R. A., 2002, "Ranging in a Dense Multipath Environment Using an UWB Radio Link", *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, Vol. 20, No.9, pp.1677-1683, DOI:10.1109/JSAC.2002.805060.
- Liu, C., Ouyang, C., Zhu, P., Tang, W., "An Adaptive Fuzzy Weight PSO Algorithm", 2010 *Fourth International Conference on Genetic and Evolutionary Computing*, Shenzhen, China, pp. 8-10, 13-15 December 2010.
- Pahlavan, K., Levesque, A. H., 2005, *Wireless Information Networks*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Shang, F., Champagne, B., Psaromiligkos, I., 2013, "Time of Arrival and Power Delay Profile Estimation for IR-UWB Systems", *Signal Processing*, Vol. 93, pp.1317-1327, DOI: 10.1016/j.sigpro.2012.11.006.
- Shi, Y., Eberhart, R., "Empirical Study of Particle Swarm Optimisation", *IEEE International Conference on Computational Intelligence*, Washington, USA, 1945-1950, 6-9 July 1999.
- Swain P., 2003, "Wireless capsule endoscopy", *Gut*, Vol.52, p.iv48-iv50.
- Talbi, E., 2009, *Metaheuristics: from Design to Implementation*, John Wiley & Sons, Hoboken.
- Uy, N. Q., Hoai, N. X., Mckay, R., Tuan, P. M., "Initialising PSO with Randomised Lowdiscrepancy Sequences: The Comparative Results", *IEEE Congress on Evolutionary Computation, Singapore*, pp. 1985-1992, 25-28 September 2007.
- Vesterstrom, J., Thomsen, R., "A Comparative Study of Differential Evolution, Particle Swarm Optimization, and Evolutionary Algorithms on Numerical Benchmark Problems", *Congress on Evolutionary Computation*, Portland, pp. 1980-1987, 19-23 June 2004.
- Wang, J., Wang, Q., 2013, *Body Area Communications: Channel Modeling, Communication Systems and EMC*, John Wiley & Sons, Singapore.
- Xin, J., Chen, G., Hai, Y., "A Particle Swarm Optimiser with Multi-Stage Linearly Decreasing Inertia Weight", *In IEEE International Conference on Computational Sciences and Optimisation*, Sanya, China, pp. 505-508, 24-26 April 2009.
- Yang, X. S., 2008, *Nature-inspired Metaheuristic Algorithms*, Luniver Press, UK.
- Yuce, M. R., Keong, H. C, Chae, M. S, 2009, "Wideband Communication for Implantable and Wearable Systems", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 57, No. 10, pp.2597-2604.



INVESTIGATION OF SHEAR BEHAVIOR OF REINFORCED CONCRETE BEAMS UNDER SIMPLE AND FIXED SUPPORT CONDITIONS

¹ Mehmet KAMANLI, ² Alptug UNAL

^{1,2}Selçuk University, Department of Civil Engineering, Campus, Selçuklu, Konya, TURKEY

¹ mkamanli@selcuk.edu.tr, ² alptugunal@gmail.com

(Geliş/Received:24.04.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 28.09.2017)

ABSTRACT: Many experimental studies were carried out to research about reinforced concrete beams, which are an important part of the structural bearing system. In these studies, simple support conditions were generally taken into consideration. However, it is known that the support zones of beams in reinforced concrete buildings are closer to the fixed support conditions. In this study, the effect of the change of support conditions in reinforced concrete beams on the beam shear behavior was examined. For this purpose, 4 full-scale reinforced concrete beam elements were tested on a 4 point loading mechanism. Two of these specimens were tested with simple support and two with fixed support. In order to determine the behavior of the test elements, load-displacement curves were drawn, stiffness and energy consumption capacities were determined and cracks formed during the test were examined. When the test results were examined, it was found that the behavior of the fixed supported specimens was quite different from the ones of the simple supported specimens.

Key Words: *Cracking patterns, Experimental study, Fixed support, Reinforced concrete beams, Simply support*

Betonarme Kirişlerin Basit ve Ankastre Mesnet Koşullarında Kesme Davranışının Araştırılması

ÖZ: Yapı taşıyıcı sisteminin önemli bir parçası olan betonarme kirişler ile ilgili bir çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmalarda genellikle basit mesnet şartları dikkate alınmıştır. Ancak, betonarme binaların mesnet bölgelerinin ankastre mesnet şartlarına daha yakın olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, betonarme kirişlerde mesnet şartlarının değişiminin kiriş kesme dayanımına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, 4 adet tam ölçekli betonarme kiriş deney elemanı 4 noktalı eğilme sisteminde test edilmiştir. Bu deney elemanlarından iki tanesi basit mesnetli, iki tanesi ise ankastre mesnetli olarak test edilmiştir. Deney elemanlarının davranışlarının belirlenmesi için yük-deplasman eğrileri çizilmiş, rijitlik ve enerji tüketim kapasiteleri belirlenmiş ve deney sırasında çatlak oluşumları gözlemlenmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, ankastre mesnetli deney elemanlarının davranışlarının, aynı özellikteki basit mesnetli deney elemanlarının davranışlarından oldukça farklı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: *Çatlak özellikleri, Deneysel çalışma, Ankastre mesnet, Betonarme kiriş, Basit mesnet*

INTRODUCTION

Researching about the behaviour of the beams being one of the most important parts of support system in buildings under various loads has a quite important place in the literature. Experimental studies in literature about the beams show that the beam elements were produced as simply supported and tested (Conforti et al., 2015; Kim et al., 2011; Campione and Minafo, 2012; Wang et al., 2015; Kotsovov and Pavlovic, 1997; Kamanli, 1999). This approach is a correct one for structural elements like reinforced concrete bridge beams although it is thought to be missing for the beam system in reinforced concrete buildings. As the beams in reinforced concrete buildings are fixed to the columns, the beam

supports are neither exactly fixed support nor exactly simply support. However, the beam supports in reinforced concrete buildings are thought to be closer to the fixed support conditions.

This study aims to reveal the behavioral differences between simple supported beams and fixed supported beams. In the literature, the behaviors of fixed supported beams are not fully known. This study was carried out to determine the behaviors of the fixed supported beams.

In most of the experimental studies about the beams, specimens were produced as 1/2 scale and tested (Altin and Demirel, 1997; Altin et al., 2004). Full-scale beam tests have not been preferred much by researchers due to the cost and difficulty of the test phase. However, full-scale specimens should be produced and tested in order to be able to identify real beam behaviour.

Due to the reasons mentioned above, full-scale, simply and fixed supported reinforced concrete beams were aimed to be tested in this study. Within the scope of this study, two fixed supported, two simply supported, with a/d ratio 3, full-scale reinforced concrete beams were tested on 4 point loading mechanism. In order to research about the stirrup effect on the beams under the experimental studies, two specimens with stirrup and two specimens without stirrup were tested. Load-displacement graphs about specimens tested were drawn and interpreted. Also stiffness and energy consumption capacities were determined. Interpretations were made about beam behaviour by examining fractures occurring during tests.

MATERIAL AND METHOD

Within the scope of this study, 4 full-scale beam specimens were tested on 4-point loading mechanism. Experimental studies were conducted in Selcuk University Earthquake Laboratory (Unal and Kamanli, 2016; Kamanli and Unal, 2016; Unal, 2016). Loading mechanism needs to be quite rigid as full-scale tests are intended to be made. Therefore, a different loading mechanism was created from loading mechanisms in literature (Figure 1). Since the experiments are done in full scale, the loading system must have a certain capacity. For this reason, it was considered to be supported by the rigid installation in the laboratory. In the experiments, the loading was made from the bottom, not from the top. For this reason, the beam test elements were also loaded reversely to the test mechanism. There are some examples of reverse loading in the literature (Ebead, 2015). In this study, however, a completely unique installation method was created. For simple supported experiments, two pieces of shaft were placed on the upper parts of beam support. A simple support was created by leaving a space at the bottom of the beam support zones. For fixed supported experiments, top and bottom points of the beam supports were compressed to prevent movement and rotation of the beam supports. In this way, fixed support was created. The loading mechanism designed is shown in Figure 1. Loading is done with the help of hydraulic cylinder fixed to the floor in laboratory. A load cell was put at the end of hydraulic cylinder in order to identify loads given to the beam. Load cell was fixed to a loading beam made of steel profiles. Loading points were identified by putting miller on specific points of the beam. The length of the loading point/effective depth ratio was considered as $(a/d)=3$ while identifying loading points. A mechanism made of steel profiles was prepared on support zones of specimens put on loading points.

Specimens were produced in the same size and properties. The difference between the specimens are the stirrup ratio and support conditions. No stirrup (SRCB-1 and FRCB-1) was found in the first and third specimens, while stirrup was found in other specimens (SRCB-2 and FRCB-2) at 300 mm intervals. Specimens were designed as full-scale. Specimens were produced 5000 mm in length. The distance between beam support points was 3750 mm. Beam cross-section was designed as 250-500 mm. 3 ϕ 16 longitudinal reinforcement was used on beams. There is no other reinforcement on the SRCB-1 and FRCB-1. In the SRCB-2 and FRCB-2, 3 ϕ 16 longitudinal reinforcement, 2 ϕ 12 montage reinforcement and ϕ 8/300 mm stirrup were found. Size and reinforcement properties of specimens are shown in Figure 2. The general properties of specimens were given in Table 1.

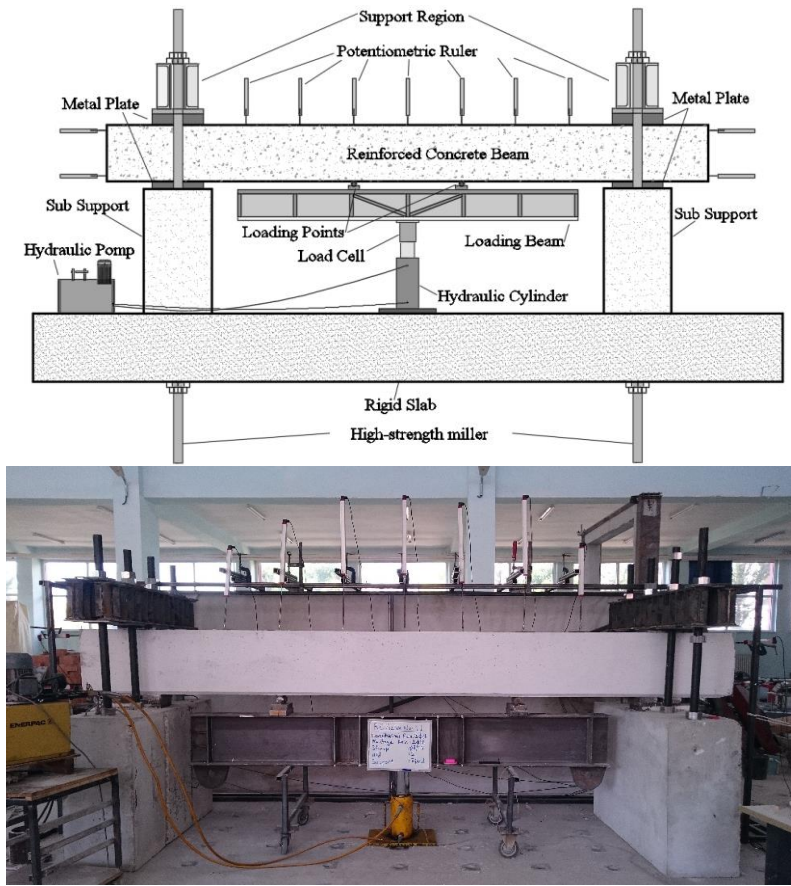


Figure 1. Test setup

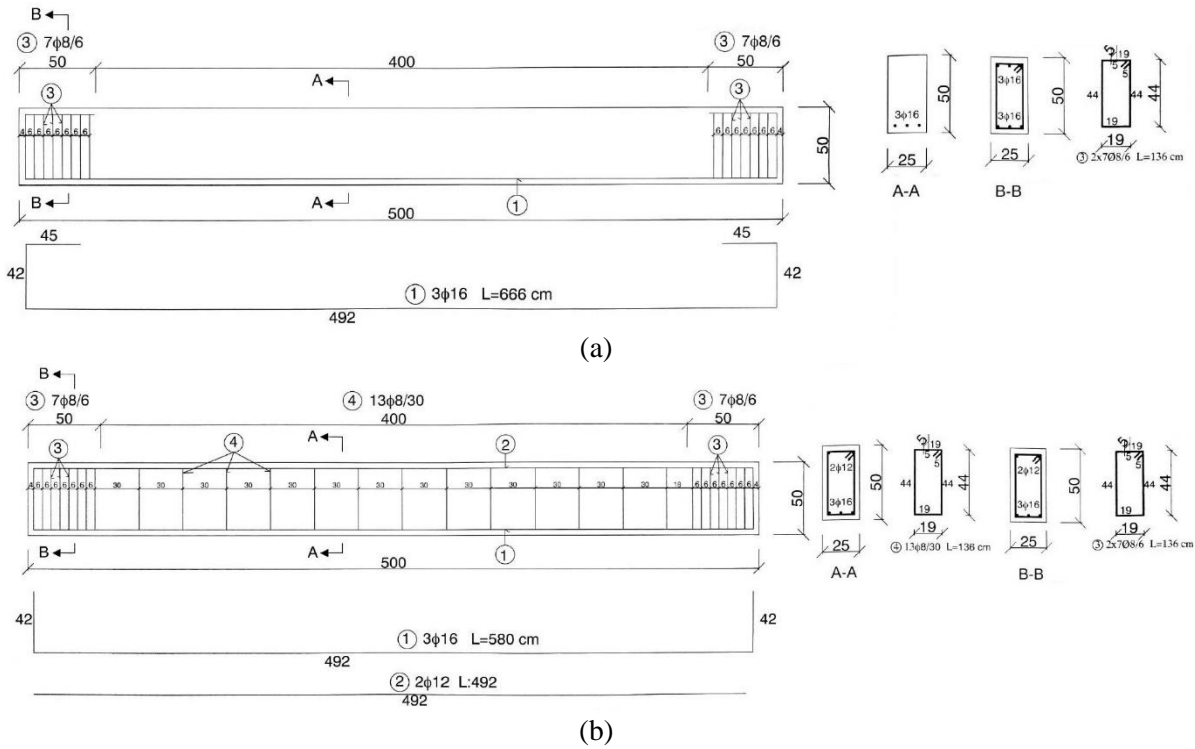


Figure 2. Properties of specimens (a) SRCB-1 and FRCB-1 (b) SRCB-2 and FRCB-2

Table 1. General properties of specimens

Beam Name	a/d	Support Conditions	Longitudinal Reinforcement	Montage Reinforcement	Stirrup
SRCB-1	3	Simply	3 ϕ 16	-	-
SRCB-2	3	Simply	3 ϕ 16	2 ϕ 12	ϕ 8/30
FRCB-1	3	Fixed	3 ϕ 16	-	-
FRCB-1	3	Fixed	3 ϕ 16	2 ϕ 12	ϕ 8/30

As specimens were produced as full-scale, material properties were considered to be appropriate for that. That's why, the concrete class was chosen as C30 and reinforcement class as S420. Properties of the materials used in specimens are shown in Table 2 and Table 3.

Specimens were produced in a prefab factory. Reinforcements were prepared according to beam properties. Reinforcements prepared were put in steel formwork in the prefab factory. Thereafter, they were molded into concrete formworks ordered from the concrete plants and specimens were created. Specimens were transferred to Selcuk University Earthquake Laboratory after standing in the factory for a week. Specimens need to stay in laboratories for 28 days to provide prescribed strength. Hence, the tests were done after this period.

RESULT AND DISCUSSION

Experimental studies within the scope of this study were made in Selcuk University Earthquake Laboratory. Tests were subjected to 4 point bending test. Tests started with load control and continued with displacement control after nominal yield value. 5 kN load increments in load control and 5 mm displacement increments in displacement control were experimented in the tests.

The first crack in the SRCB-1 specimen occurred at about 20 kN load value. Yield in the specimen occurred at 72.43 kN load value and 15.33 mm displacement value. Maximum load was measured as 81.33 kN for this specimen. Mid-point displacement at maximum load was measured as 59.79 mm. Shear fracture occurred after maximum load and the amount of load was decreased suddenly. After the decrease in the amount of load, loading was continued for a while and then the test was ended.

The first crack in the FRCB-1 specimen occurred at about 40 kN load value. Yield in the specimen not occurred and load was decreased suddenly because of the shear fracture. Maximum load was measured as 85.96 kN for this specimen. Mid-point displacement at maximum load was measured as 11.18 mm. To show the differences between fixed support and simply support load- displacement curves of SRCB-1 and FRCB-1 specimens are given in Figure 3a.

The first crack in the SRCB-2 specimen occurred at about 15 kN load value. Yield in the test element occurred at 73.49 kN load value and 15.22 mm displacement value. Maximum load was measured as 89.55 kN for this test element. Mid-point displacement at maximum load was measured as 130.46 mm. The test was ended after reaching the maximum load because of reaching the maximum capacity of the loading mechanism.

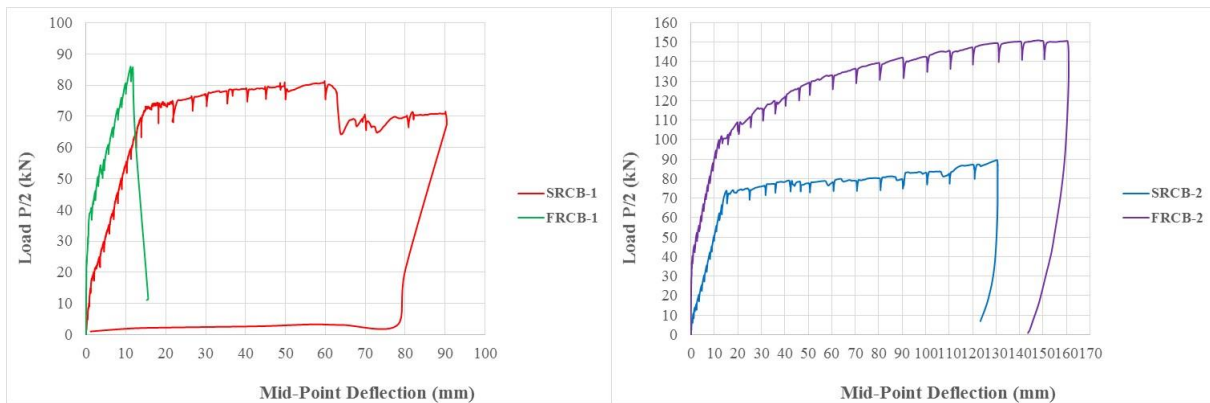
The first crack in the FRBC-2 specimen occurred at about 46 kN load value. Yield in the specimen occurred at 99.86 kN load value and 11.95 mm displacement value. Maximum load was measured as 150.94 kN for this specimen. Mid-point displacement at maximum load was measured as 148.59 mm. The test was ended after reaching the maximum load because of reaching the maximum capacity of the loading mechanism. To show the differences between fixed support and simply support load-displacement curves of SRCB-2 and FRCB-2 specimens are given in Figure 3b. Also load-displacement curves of all specimens are shown in Figure 4.

Table 2. Properties of reinforced concrete

Reinforced Concrete				
Specimen No	Cube Strength (MPa)	Average Cube Strength (MPa)	Cylinder Strength (MPa)	Average Cylinder Strength (Mpa)
1	28.84	29.44	24.52	25.02
2	28.93		24.59	
3	30.53		25.95	

Table 3. Properties of steel

Steel					
Specimen No	Yield Strength (Mpa)	Average Yield Strength (Mpa)	Tensile Strength (Mpa)	Average Tensile Strength (Mpa)	The Place of Use
$\phi 8$	1	380.77	468.55	454.88	Stirrup
	2	355.10	443.07		
	3	400.28	453.03		
$\phi 12$	1	368.28	468.06	485.37	Montage Reinforcement
	2	393.05	492.39		
	3	399.59	495.67		
$\phi 16$	1	410.13	510.85	509.72	Longitudinal Reinforcement
	2	396.00	496.52		
	3	421.63	521.80		



(a)

(b)

Figure 3. Load-Displacement curves (a) SRCB-1 and FRCB-1 (b) SRCB-2 and FRCB-2

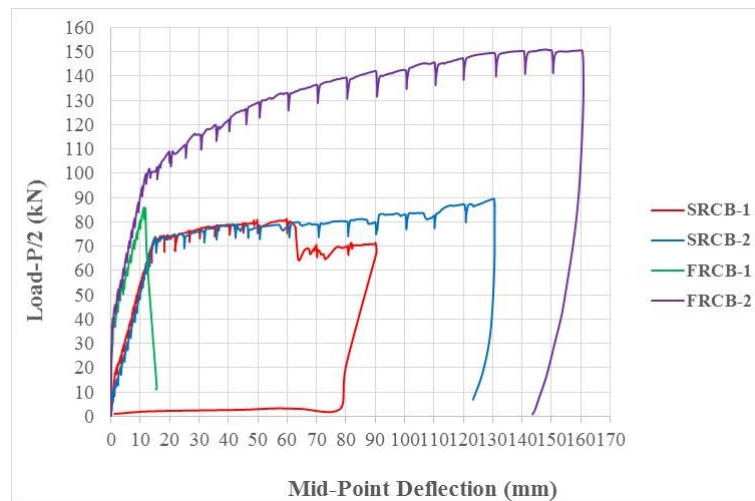


Figure 4. Load-Displacement curves of all specimens

Determination of crack distribution in the experiments gives important clues about beam behavior. After the end of the tests, cracks in the beams were examined. A shear crack occurred suddenly in SRCB-1 and FRCB-1. The absence of stirrups in these specimens caused shear cracks. Cracks scattered along the surface of the beam occurred in SRCB-2 and FRCB-2. The cracks occurring in these specimens are bending cracks. The cracks in all the specimens are shown in Figure 5.

A comparative study of the test results is important for determining the effect of the stirrup in the beams on the beam behavior and the effect of different support types on beam behavior. First, the effect of the stirrups on beam behavior was examined. In the SRCB-1 and SRCB-2, the loads of the first crack and the displacements of these loads were close to each other. Likewise, their behaviors at the pour point are also similar. Since the shear crack occurred in the SRCB-1, however, the load suddenly decreased. Thus, it can be said that the stirrup used in the SRCB-2 prevented the formation of shear cracks. The SRCB-2 consumed more energy than the SRCB-1, although the initial stiffness was similar in these specimens. When the FRCB-1 and FRCB-2 were examined in terms of the stirrups, significant results were obtained. The first crack forming load and this load displacement were approximately the same in the two specimens. However, the FRCB-1 not including stirrups collapsed before reaching its yield strength. The FRCB-2 including a stirrup showed bending behavior under the influence of the stirrup and flowed at a load of about 100 kN. The maximum load reached on the FRCB-2 was approximately 76% greater than the maximum load on the FRCB-1. Similarly, when the displacements reached at the maximum load were also examined, the maximum load displacement reached on the FRCB-2 was about 13 times higher than the maximum load displacement achieved on the FRCB-1. The FRCB-2 has 3.46 times more initial stiffness than the FRCB-1. The FRCB-2 consumed considerably more energy than the FRCB-1.

Very different results were obtained when the effect of the support difference on beam behavior was examined. The support difference was effective from the beginning of the experiment. The SRCB-1 was further displaced, although the initial crack forming load on the SRCB-1 was about half of the initial crack forming load on the FRCB-1. As the beam ends were entangled in the FRCB-1 with fixed support, it showed more shear behavior than the SRCB-1. The SRCB-1 displaced 5.35 times more, although the displacement loads in these specimens were about the same. As the beam ends were entangled in the FRCB-1, its initial stiffness was 12.40 times higher than that of the SRCB-1. The energy consumption was very low in FRCB-1 because it suddenly collapsed.

Although the initial crack forming load on the FRCB-2 was 2.92 times greater than the SRCB-2, The SRCB-2 was more displaced with this load. When the cases of collapse in these specimens were examined, the FRCB-2 was 1.69 times more loaded than the SRCB-2. The FRCB-2 had about 55 times more initial stiffness than the SRCB-2. The reason for this was the fixed support of FRCB-2. The energy

consumption of the FRCB-2 was 2.16 times greater than the energy consumption of the SRCB-2. In the light of all these evaluations, the numerical values of the test results are given in Table 4.

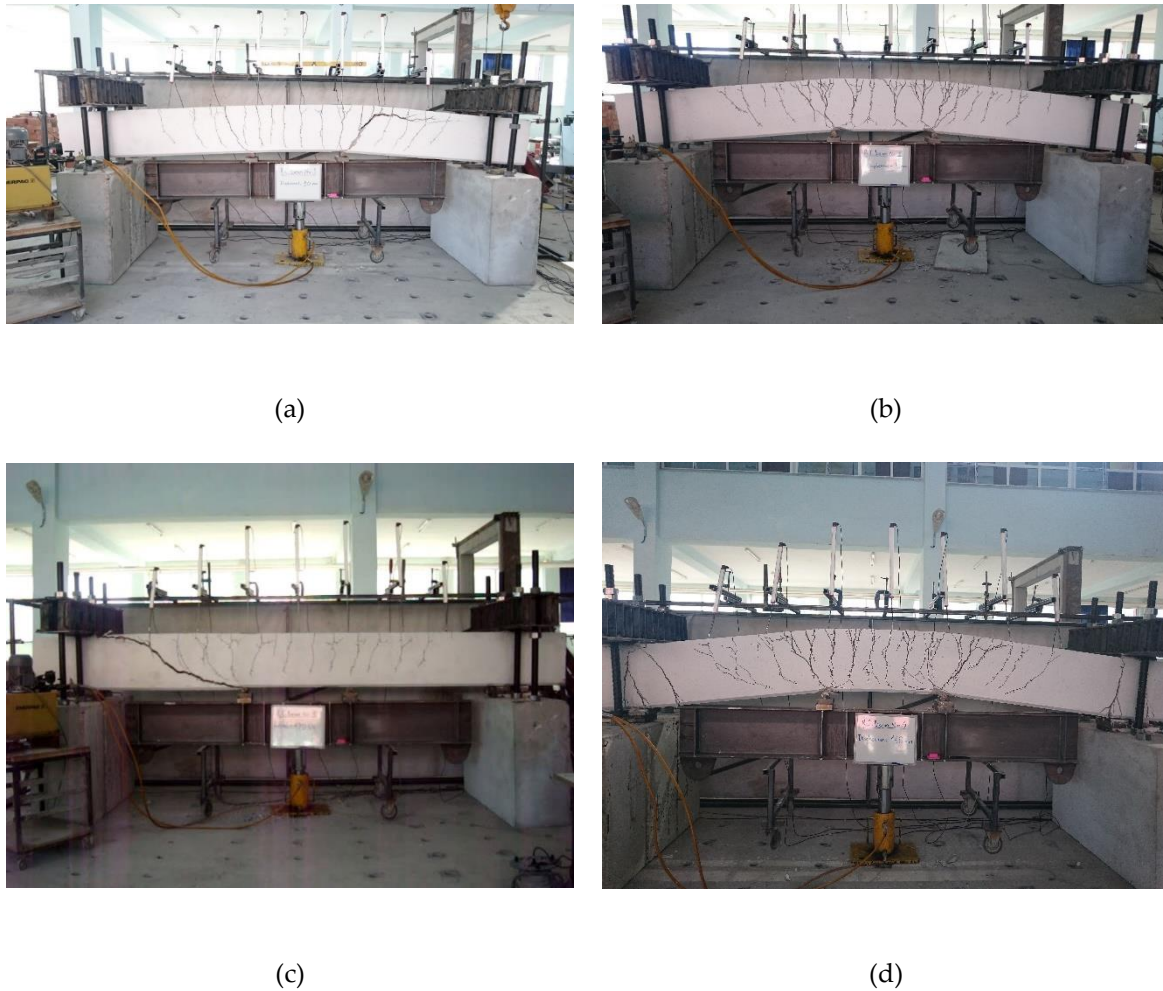


Figure 5. Fractures on the specimens (a) SRCB-1 (b) SRCB-2 (c) FRCB-1 (d) FRCB-2

Table 4. Experimental results

		SRCB-1	SRCB-2	FRCB-1	FRCB-2
First Crack	Load (kN)	20.11	15.80	40.72	46.06
	Displacement (mm)	1.91	2.29	1.29	1.51
Yield	Load (kN)	72.43	73.49	-	99.86
	Displacement (mm)	15.33	15.22	-	11.95
Fracture	Load (kN)	81.33	89.55	85.96	150.94
	Displacement (mm)	59.79	130.46	11.18	148.59
Initial Stiffness (kN/mm)		18.38	14.37	227.86	789.29
Cumulative Energy (kN.m)		5.16	9.01	0.68	19.49
Fracture Mechanism		Flexure+Shear	Flexure	Shear	Flexure

CONCLUSION

In this study, the effect of the change of the support conditions on the reinforced concrete beams and the effect of the stirrup on the beam shear behavior were examined. For this purpose, 4 beam specimens were tested: 2 with simple support and 2 with fixed support. When the test results were examined, it was seen that the stirrup used in the beams contributes to the prevention of the shear breaks in the beams. When the test results of the fixed supported specimens produced for this purpose were examined, the beam behavior was quite different from the simple supported specimens. Especially, the FRCB-2 specimen with stirrups and fixed support achieved significantly higher values of load carrying capacity, stiffness and energy consumption capacity than the other specimens. As a result, it was observed that the stirrup used in the beams increased the beam ductility, and the beam behaviors between the specimens formed according to the fixed and simple support conditions were very different. For this reason, it is thought that applying the fixed support conditions in the experimental studies related to the beams to be done in the literature will give more accurate results.

ACKNOWLEDGE

The authors would like to thank the Scientific Research Projects (SU-BAP-16401014-Konya, Turkey) of Selcuk University Coordinating Office for financial support.

REFERENCES

- Altın, S., Demirel Y., 1997, "Kesmeye Karşı Güçlendirilen Betonarme Kirişlerin Davranışı- $a/d=3$ ", *İMO Technical Journal*, Vol. 108, pp. 1471-1489.
- Altın, S., Anıl, Ö., Gökten, Y., 2004, "Betonarme Kirişlerin Kesmeye Karşı Güçlendirilmesinde Bir Kelepçe Uygulaması", *Gazi University Journal of Engineering Faculty*, Vol. 19, pp. 415-422.
- Campione, G., Minafò, G., 2012, "Behaviour of Concrete Deep Beams with Openings and Low Shear Span-to Depth Ratio", *Engineering Structures*, Vol. 41, pp. 294-306.
- Conforti, A., Minelli, F., Tinini, A., Plizzari, G.A., 2015, "Influence of Polypropylene Fibre Reinforcement and Width-To-Effective Depth Ratio in Wide-Shallow Beams", *Engineering Structures*, Vol. 88, pp. 12-21.
- Ebead, U., 2015, "Inexpensive Strengthening Technique for Partially Loaded Reinforced Concrete Beams: Experimental Study", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 27(10), 04015002-1-11.
- Kamanlı, M., 1999, *Değişken Kesitli Kirişlerin Davranışının Teorik Ve Deneysel Olarak İncelenmesi*, PhD. Thesis, Graduate School of Natural Sciences, Civil Engineering, Selcuk University, Konya, Turkey.
- Kamanlı, M., Unal, A., 2016, "Experimental Study on Shear Behavior of Simply Supported Full Scaled Reinforced Concrete Beams", *2nd International Conference on Science, Ecology and Technology (ICONSETE-2016)*, Barcelona, Spain, 22- 24 August 2016.
- Kim, H.S., Lee, M.S., Shin, Y.S., 2011, "Structural Behaviors of Deep RC Beams under Combined Axial and Bending Force", *Procedia Engineering*, Vol. 14, pp. 2212-2218.
- Kotsovos, M.D., Pavlovic, M.N., 1997, "Size Effects in Beams with Small Shear Span-to-Depth Ratios", *Computers & Structures*, Vol. 44, pp. 285-295.
- Unal, A., Kamanlı, M., 2016, "Investigation of Stirrup Effect on Shear Behavior of Fixed Supported Reinforced Concrete Beams", *2nd International Conference on Science, Ecology and Technology (ICONSETE-2016)*, Barcelona, Spain, 22- 24 August 2016.
- Unal, A., 2016, *Sabit Dikdörtgen Kesitli Kirişlerin Farklı Mesnet Koşullarında Kesme Kapasitesinin Araştırılması*, Phd Thesis, Selcuk University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, 1-375, Konya, Turkey.

Wang, T., Dai, J.G., Zheng, J.J., 2015, "Multi-angle Truss Model for Predicting the Shear Deformation of RC Beams with Low Span-Effective Depth Ratios", *Engineering Structures*, Vol. 91, pp. 85–95.

METİLEN MAVİSİNİN MAGNETİK NiFe₂O₄/AKTİF KARBON NANOKOMPOZİTİ İLE ADSORPSİYONU: KİNETİK VE İZOTERM

¹Ayhan Abdullah CEYHAN, ²Orhan BAYTAR

¹Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye
²Siirt Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye
¹ceyhan@selcuk.edu.tr, ²orhanbaytar@siirt.edu.tr

(Geliş/Received: 25.04.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 22.09.2017)

ÖZ: Bu çalışmada, ticari aktif karbon yüzeyine NiFe₂O₄ nano parçacıklarının tutturulmasıyla sentezlenen magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompoziti ile sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu incelenmiştir. Sentezlenen magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin karakterizasyonu SEM, BET ve FTIR cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; çözelti başlangıç pH değeri, MM başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve çözelti ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. MM mavisi çözelti başlangıç konsantrasyonu ve zamanın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{max}, 167,45 mg/g olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Magnetik, Nanokompozit

Adsorption of Methylene Blue By Magnetic NiFe₂O₄ / Activated Carbon Nanocomposite: Kinetics And Isotherm

ABSTRACT: In this study, methylene blue (MM) adsorption from aqueous solutions with magnetic NiFe₂O₄/activated carbon nanocomposite synthesized by attaching NiFe₂O₄ nanoparticles to commercial activated carbon surface was investigated. Characterization of the synthesized magnetic NiFe₂O₄/activated carbon nanocomposite was performed with SEM, BET and FTIR devices. In adsorption studies; solution initial pH value, MM initial concentration, adsorbent amount and solution ambient temperature parameters were investigated. It has been found that the adsorption capacity increases with increasing initial concentration of the MM blue solution and time. Adsorption equilibrium data were found as Langmuir isothermic. The maximum adsorption capacity of Q_{max} was determined as 167.45 mg / g and the adsorption kinetics were determined as pseudo second order kinetic model.

Key Words: Adsorption, Isotherm, Kinetic, Magnetic, Nanocomposite

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Özellikle endüstriyel kaynaklı olmak üzere, boyarmadde ve metal iyonları içeren atık suların çevre ortamına verilmesi, başta insan sağlığı olmak üzere, ekosistem üzerinde önemli problemlere yol açmaktadır (İbrahim ve diğ., 2009). Metilen mavisi boyarmaddesi, tekstil, kağıt, deri, hamur fabrikaları, gıda ve plastiklerin boyanmasında kullanılmakta ve atık sudaki derişimine bağlı olarak canlılarda göz yanması, mide bulantısı ve kusma gibi sağlık problemlerine sebep olabilmektedir. Ayrıca, sularda ışık

kırınımının yavaşlamasına, kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacının artmasına da yol açmaktadır (Ghaedi ve diğ., 2015).

Boyar maddelerin atık sulardan giderilmesinde birçok kimyasal ve fiziksel yöntem kullanılabilir. Bunlar; koagülasyon (Ghaedi ve diğ., 2015), ters osmoz (Asfaram ve diğ., 2014), fotobozunma (Wu ve diğ., 1999), elektrokimyasal oksidasyon (Kusvuran ve diğ., 2004), ozonlama (Robinson ve diğ., 2001) ve adsorpsiyondur (Annadurai ve diğ., 1998). Adsorpsiyon işlemi, basit kurulumu, uygulama kolaylığı, maliyet düşüklüğü ve yaygın uygulanabilmesi açısından diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır (Ghaedi ve diğ., 2014). Adsorpsiyon işleminde, adsorbent olarak aktif karbon, biyokütle ve kompozit malzemeler yaygın biçimde kullanılmaktadır. Aktif karbon, kolay sentezlenmesi, yüksek yüzey alanı ve yapısındaki fonksiyonel gruplardan dolayı adsorbent olarak daha çok tercih edilmektedir. Aktif karbon fıstık kabuğu (Dolaş ve diğ., 2011), meşe palamudu kabuğu (Şahin ve Saka, 2013), iğde çekirdeği (Şahin ve diğ., 2015), keçi boynuzu çekirdeği (Şahin ve diğ., 2016) ve farklı pek çok bitkisel atık hammaddeden sentezlenebilmektedir.

Bu çalışmada ticari aktif karbon, yüzeyine magnetik $NiFe_2O_4$ nano parçacıkları tutturularak modifiye edilmiştir. Elde edilen magnetik $NiFe_2O_4$ /aktif karbon nanokompoziti kullanılarak sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ı, MM başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri belirlenerek MM giderimi için optimum şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır.

DENEYSEL KISIM (EXPERIMENTAL SECTION)

Kimyasallar (Chemicals)

Deneyde kullanılan kimyasallar maddelerin tamamı analitik saflıkta olup, ticari aktif karbon ile birlikte Merck firmasından temin edilmiştir.

Magnetik $NiFe_2O_4$ /Aktif Karbon Nanokompozitinin Hazırlanması (Preparation of Magnetic $NiFe_2O_4$ / Activated Carbon Nanocomposite)

Magnetik $NiFe_2O_4$ /aktif karbon nanokompozitinin hazırlanması basit hidro-termal yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Xu ve diğ., 2014). İlk aşamada (0.005 mol) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve (0.01 mol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ suda çözdürülmüş ve daha sonra $NiFe_2O_4$ /aktif karbon 1/200 oranında olacak şekilde aktif karbon çözeltiliye eklenmiştir. Daha sonra çözelti pH değeri 12 oluncaya kadar 6 M NaOH çözeltisi eklenmiş ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saat karışan çözelti, reaksiyon kabında $150^\circ C$ 'de 12 saat bekletilmesinin ardından soğutulularak pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen Magnetik $NiFe_2O_4$ /aktif karbon nanokompoziti $105^\circ C$ 'de 24 saat kurutulmuş ve MM adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Magnetik $NiFe_2O_4$ /Aktif Karbon Nanokompozitinin Karakterizasyonu (Characterization of Magnetic $NiFe_2O_4$ / Activated Carbon Nanocomposite)

Magnetik $NiFe_2O_4$ /aktif karbon nanokompozitinin karakterizasyonu, BET yüzey alanı analizi (Micromeritics TriStar II PLUS), FTIR analizi (Bruker Vertex 70 cihazı, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında) ve SEM analizi (ZEISS Evo/LS 10) ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Magnetik $NiFe_2O_4$ /aktif karbon nanokompoziti kullanılarak MM adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. MM adsorpsiyonunda; çözelti başlangıç pH'ı, MM başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından çözelti içerisindeki MM derişimi, UV spektrofotometresinde (Shimadzu UV-1800)

664 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Adsorbentin denge durumunda adsorpladığı MM adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % adsorpsiyon değeri Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (1)$$

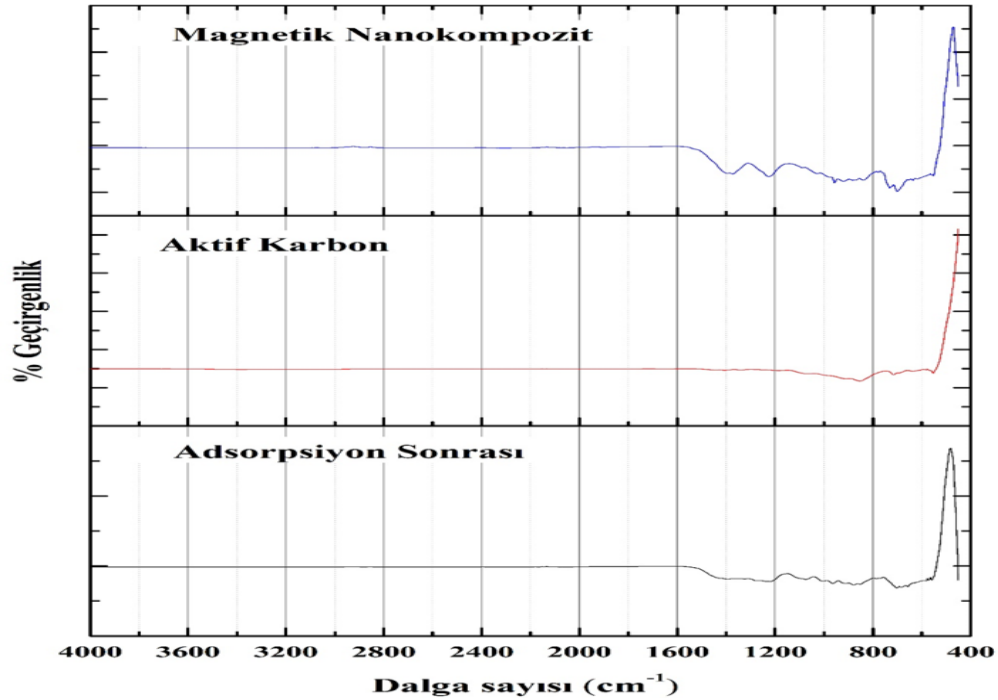
$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

C_0 , çözeltildeki MM başlangıç derişimi (mg/L); C_e , denge durumunda çözeltildeki MM derişimi (mg/L); V , çözelti hacmi (mL); w , adsorbent miktarı (g); R , adsorplanan MM derişim yüzdesidir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Magnetik NiFe₂O₄/Aktif Karbon Nanokompozitin Karakterizasyonu (Characterization of Magnetic NiFe₂O₄/Activated Carbon Nanocomposite)

Aktif karbonun, sentezlenen magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitinin adsorpsiyon işlemi öncesinde ve MM adsorpsiyonu sonrasında 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. FT-IR analizleri

Figure 1. FT-IR analyzes

Şekil 1’den görüldüğü gibi aktif karbonun yapısında birden fazla fonksiyonel grup bulunmaktadır. Geniş ve sönük bir şekilde olan 3383 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik yapı içerisinde OH⁻ gruplarının; 3085 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik C-H fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1403 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik karboksilik, laktan, alkoller, fenol ve esterlerden kaynaklanan -OH⁻ fonksiyonel gruplarının ve 1065 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik ise -C-OH fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 716 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik de aktif karbon yapısında -C-H fonksiyonel grupların olduğunu göstermektedir.

Şekil 1’den görüldüğü gibi sentezlenen magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin yapısında aktif karbon yapısında olan piklerin bazılarının yok olduğu, bazılarının daha da keskinleştiği ve bazılarının da kaydığı görülmektedir. Aktif karbon yapısında var 3383 cm⁻¹ dalga sayısındaki OH⁻ fonksiyonel grubun yok olduğu ve 3065 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin 2889 cm⁻¹ dalga sayısına kaydığı görülmektedir. Aktif karbon yapısında bulunan 1403 cm⁻¹ ve 1187 cm⁻¹ dalga sayılarındaki piklerin daha

da keskinleştiği görülmektedir. 1000-700 cm^{-1} deki bazı piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu piklerin de aktif karbon ile nanokompozit yapısında metal arasında bağ yapması sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 1'den görüldüğü gibi adsorpsiyon sonrasında magnetik NiFe_2O_4 /aktif karbon nanokompozitin yapısında bulunan bazı piklerin kaybolduğu ve bazılarının da şiddetinin azaldığı görülmektedir.

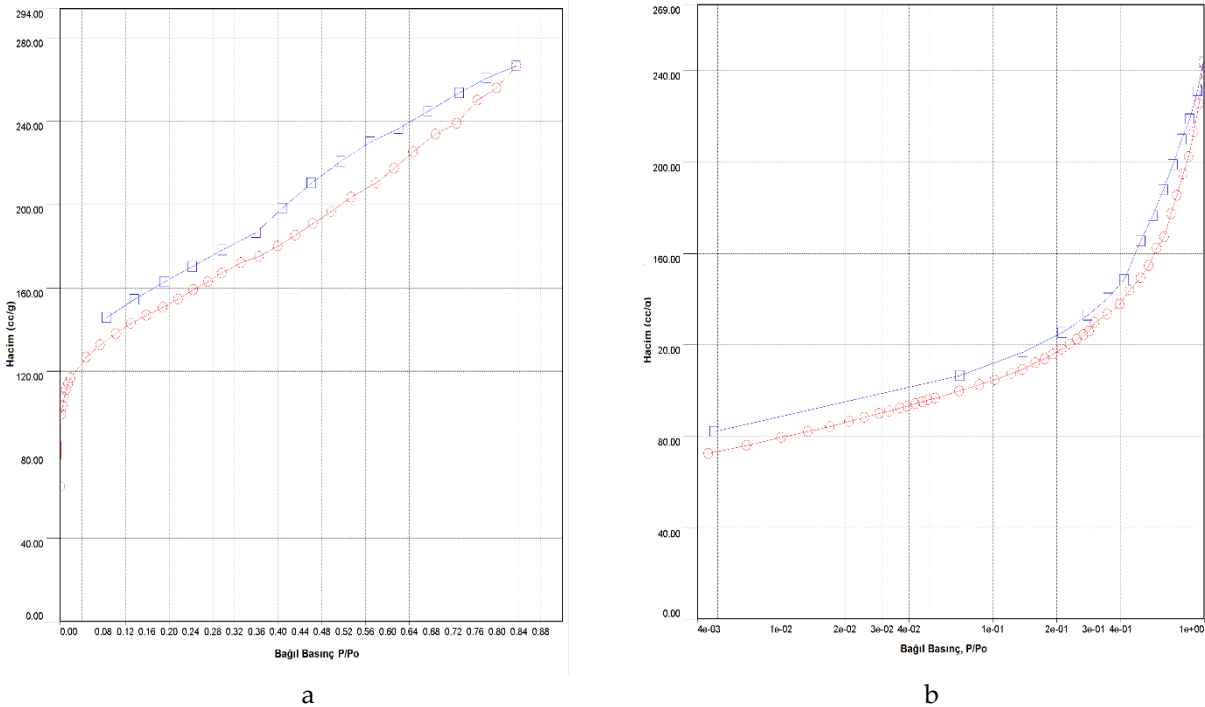
Sentezlenen magnetik NiFe_2O_4 /aktif karbon nanokompozitin ve ticari aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı Bruauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile -196°C 'de N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 1'de verildiği gibidir.

Çizelge 1. BET Yüzey alanları ve gözenek özellikleri

Table 1. BET surface areas and pore properties

	Yüzey Alanı (m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı (nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması (nm)
Ticari Aktif Karbon	544	0.211	0.092	1.513	1.548
Magnetik NiFe_2O_4/aktif karbon	416	0.377	0.07	1.814	1.688

Ticari aktif karbon ve Magnetik NiFe_2O_4 /aktif karbon nanokompozitin BET yüzey alanlarının sırasıyla 544 ve 416 m^2/g ve toplam gözenek hacimlerinin ise 0.211 ve 0.377 cc/g olduğu tespit edilmiştir. Magnetik NiFe_2O_4 /aktif karbon nanokompoziti ve ticari aktif karbonun mikro gözenek hacmi, BJH adsorpsiyon ortalaması ve ortalama gözenek çap dağılımları sırasıyla 0.092 ve 0.07 cc/g, 1.548 ve 1.688 nm, 1.513-1.84 nm aralığında değişmektedir. Magnetik NiFe_2O_4 /aktif karbon nanokompoziti ve ticari aktif karbonun -196°C 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 2'de verildiği gibidir.

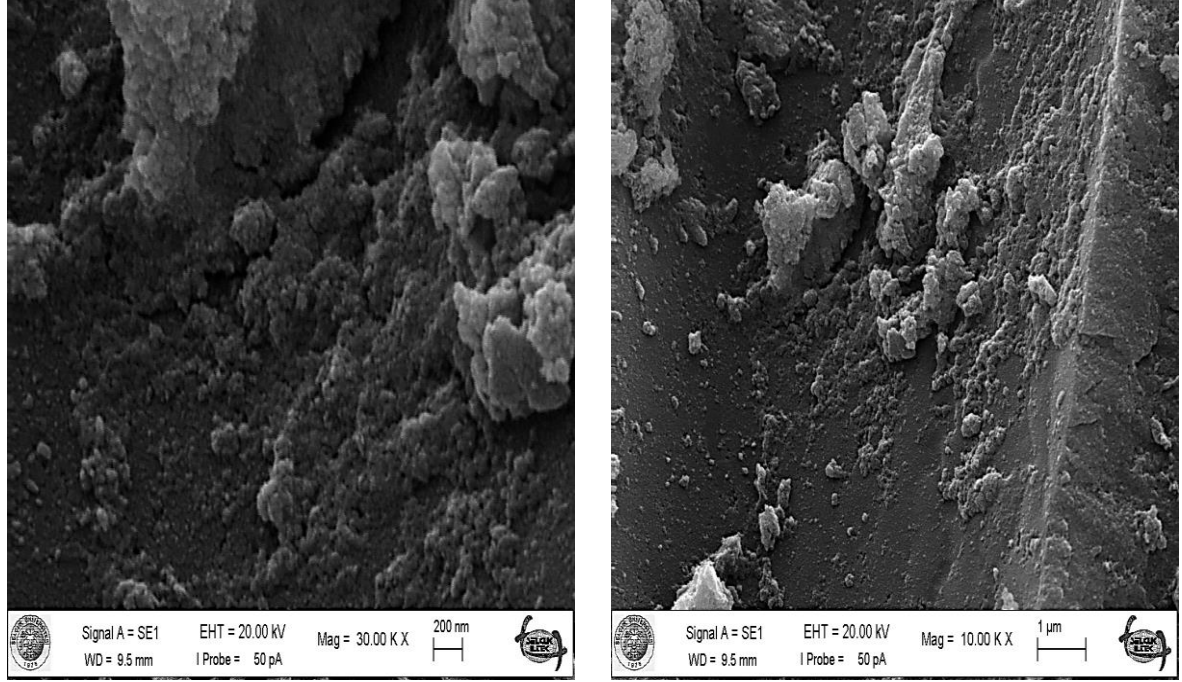


Şekil 2. -196°C 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri. a-) Ticari Aktif karbon b-) Magnetik NiFe_2O_4 /aktif karbon nanokompoziti

Figure 2. Plots of N_2 gas adsorption and desorption isotherm at -196°C . A-) Commercial Activated carbon b-) Magnetic NiFe_2O_4 / activated carbon nanocomposite

Şekil 2’de verilen adsorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırılmasına göre ticari aktif karbon ve Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompoziti için MM adsorpsiyonunun tip I izotermine uyduğunu, adsorpsiyon işleminin kimyasal ve tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç aktif karbonların mikro yapıda olduğuna da işaret etmektedir (Sarıkaya, 2005).

Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin SEM görüntüsü Şekil 3’de verildiği gibidir. Şekil 3’den aktif karbon yüzeyinde heterojen şekilde dağılmış aglomere yapıların varlığı görülmektedir.



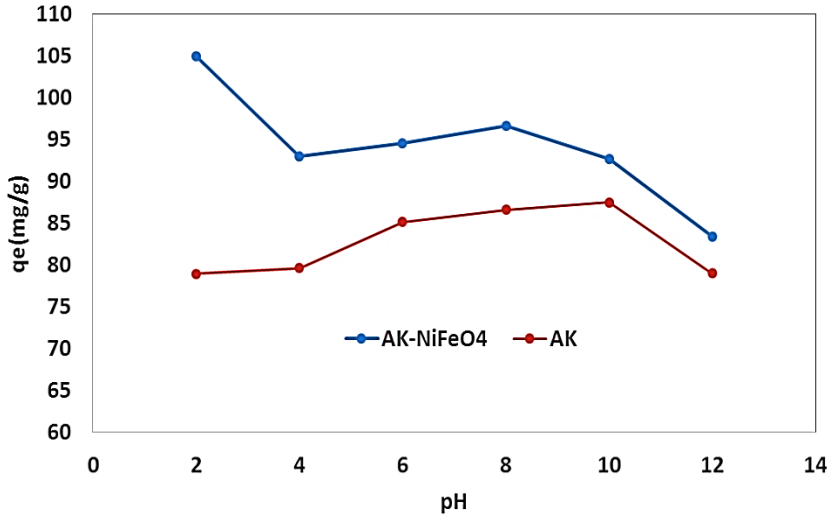
Şekil 3. Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin SEM görüntüleri

Figure 3. SEM images of magnetic NiFe₂O₄ / activated carbon nanocomposite

Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Adsorpsiyona pH etkisi (Effect of pH on adsorption)

Çözelti pH’ındaki değişim, adsorbat ile adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimler üzerinde etkili olması açısından, MM adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesidir (Liu ve diğ., 2012). Sentezlenen Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin ve ticari aktif karbonun kıyaslanması açısından farklı pH değerlerinde MM adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sabit 30°C çözelti sıcaklığı, 100 mg/L MM başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g adsorbent miktarı dikkate alınarak, 2-12 aralığında değişen çözelti başlangıç pH değerleri için, çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH’ı ile değişimi Şekil 4’ de verildiği gibidir.



Şekil 4. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi (T: 30 °C, MM derişimi: 100 ppm, çözelti hacmi:100 mL ve adsorbent miktarı: 0,1 g)

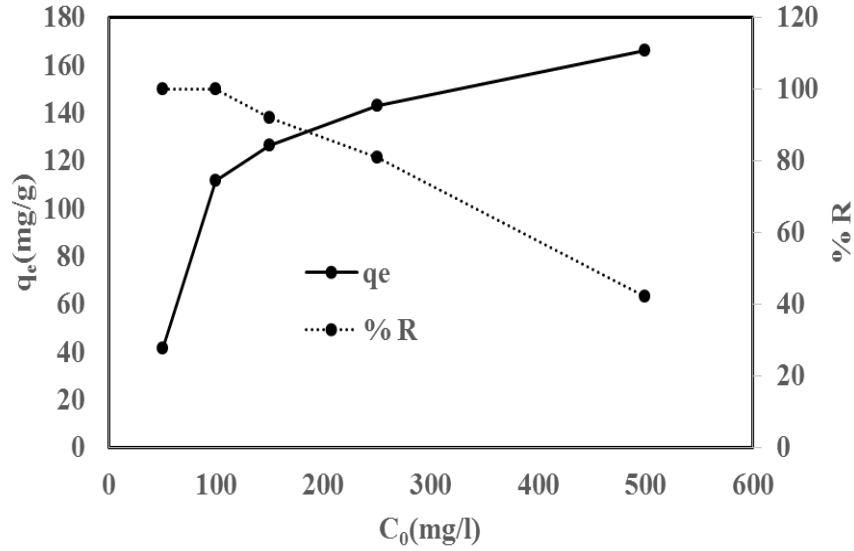
Figure 4. Change of MM adsorption capacity with initial pH of solution (T: 30 °C, MM concentration: 100 ppm, solution volume: 100 mL and adsorbent amount: 0.1 g)

Şekil 4'den, sentezlenen magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin adsorpsiyon kapasitesinin ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun, aktif karbon yüzeyindeki NiFe₂O₄ parçacıklarının magnetik özelliğinden ve nano yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4'de artan çözelti başlangıç pH'ı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı da görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, çözelti başlangıç pH değerinin 2 olduğu durumda 104,9 mg/g olarak tespit edilmiştir. Zhang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen MM adsorpsiyonu çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi, çözelti başlangıç pH değeri 3 olduğu durumda tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2013). Çalışmanın sonraki kısımlarında, çözelti başlangıç pH'ı 2 için diğer parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Metilen Mavisi başlangıç derişiminin etkisi (The effect of initial concentration of Methylene Blue)

Çalışmanın bu aşamasında; 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L MM başlangıç derişimleri dikkate alınarak, 30°C çözelti ortam sıcaklığı, 100 mL çözelti hacmi, 0,1 g magnetik nanokompozit miktarı ve çözelti başlangıç pH değeri 2 olacak şekilde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi başlangıç derişimi-adsorpsiyon kapasitesi-MM giderim yüzdesi (%R) değişimi Şekil 5'de verildiği gibidir.



Şekil 5. MM başlangıç derişimi, % MM giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi (T: 30 °C, adsorbent miktarı: 0.1 g, pH: 2, çözelti hacmi:100 mL)

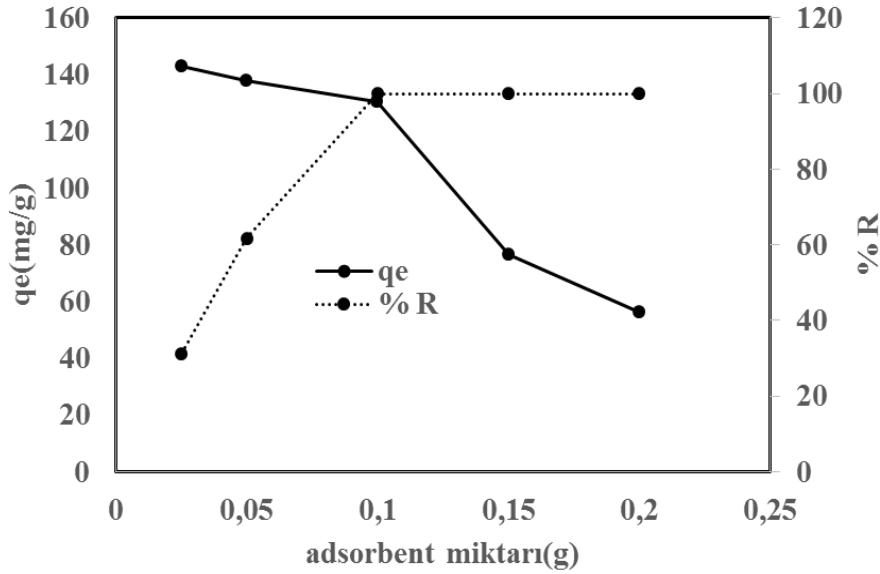
Figure 5. % MM initial concentration, removal of %MM and change in adsorption capacity (T: 30 °C, adsorbent amount: 0.1 g, pH: 2, solution volume: 100 mL)

Şekil 5’den görüldüğü gibi artan MM başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Bu durumun muhtemel sebebinin; artan MM başlangıç derişimi ile birlikte derişim itici gücünün artması olduğu düşünölmektedir (Cherifi ve diğ., 2013). MM başlangıç derişiminin artması ile birlikte MM giderim yüzdesi %R’nin azaldığı da görölmektedir. Bu durum, sabit miktardaki adsorbent için yüzeydeki boş aktif bölge sayısının, artan derişim ile birlikte MM adsorpsiyonunda yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır (Banerjee ve Sharma, 2013).

Adsorbent miktarının etkisi (Effect of adsorbent amount)

Çalışmanın bu basamağında Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozit miktarının MM adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar çözelti başlangıç pH’ı 2, MM başlangıç derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 100 mL ve ortam sıcaklığı 30°C şartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan magnetik nanokompozit miktarları 0,025, 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2 g olarak seçilmiştir. MM adsorpsiyon kapasitesi ve MM giderim yüzdesinin (%R) Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozit miktarı ile değişimi Şekil 6’da verildiğı gibidir.

Şekil 6’dan görüldüğü gibi, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmakta ve MM giderim yüzdesi ise artmaktadır. Artan adsorbent miktarı ile birlikte boş aktif bölge sayısı ve yüzey alanı artacağından, adsorpsiyon giderim yüzdesi de artmaktadır (Nam ve diğ., 2014). Artan adsorbent miktarı ile birlikte yüzey alanındaki artışın bir sonucu olarak birim yüzey alanı başına tutulan MM miktarı azaldığından adsorpsiyon kapasitesi ise azalmaktadır (Noorimotlagh ve diğ., 2014).



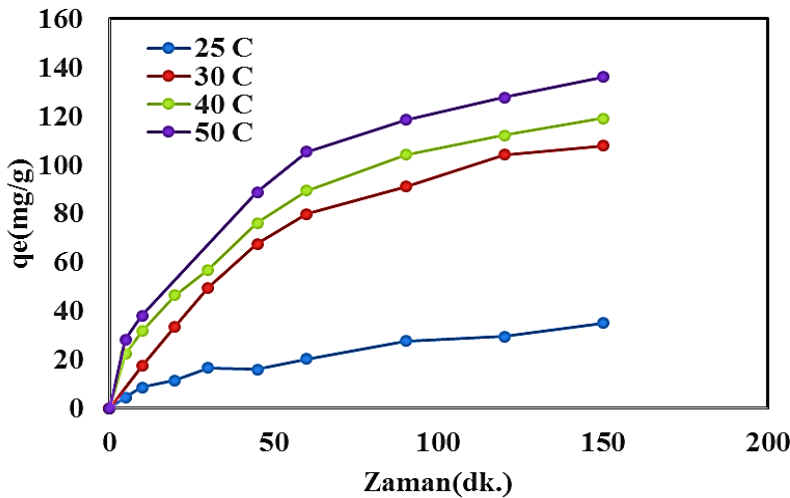
Şekil 6. Adsorbent miktarı ile MM adsorpsiyon kapasitesinin değişimi
(T: 30°C, MM derişimi: 100 mg/L, çözelti hacmi:100mL)

Figure 6. Change of MM adsorption capacity by adsorbent amount (T: 30 °C, MM concentration: 100 mg/L, solution volume: 100 mL)

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi (Effect of adsorption temperature)

Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerine işlem sıcaklığının etkisi 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıkları için incelenmiştir. Deneysel çalışma; çözelti başlangıç pH'ı 2, magnetik nanokompozit miktarı 0.1 g, çözelti başlangıç derişimi 100 mg/L ve çözelti hacmi 100 mL olacak şekilde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıkları için MM adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi Şekil 7' de verildiği gibidir.

Şekil 7'den görüldüğü gibi artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Artan sıcaklık ile birlikte, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ile MM molekülleri arasındaki etkileşimlerin artmasının sonucu adsorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülmektedir (Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014).



Şekil 7. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi (adsorbent miktarı: 0.1 g, MM derişimi: 100 mg/L, pH:2, çözelti hacmi:100 mL)

Figure 7. Effect of temperature on MM adsorption (adsorbent amount: 0.1 g, MM concentration: 100 mg/L, pH: 2, solution volume: 100 mL)

Adsorpsiyon kinetiği (Adsorption kinetics)

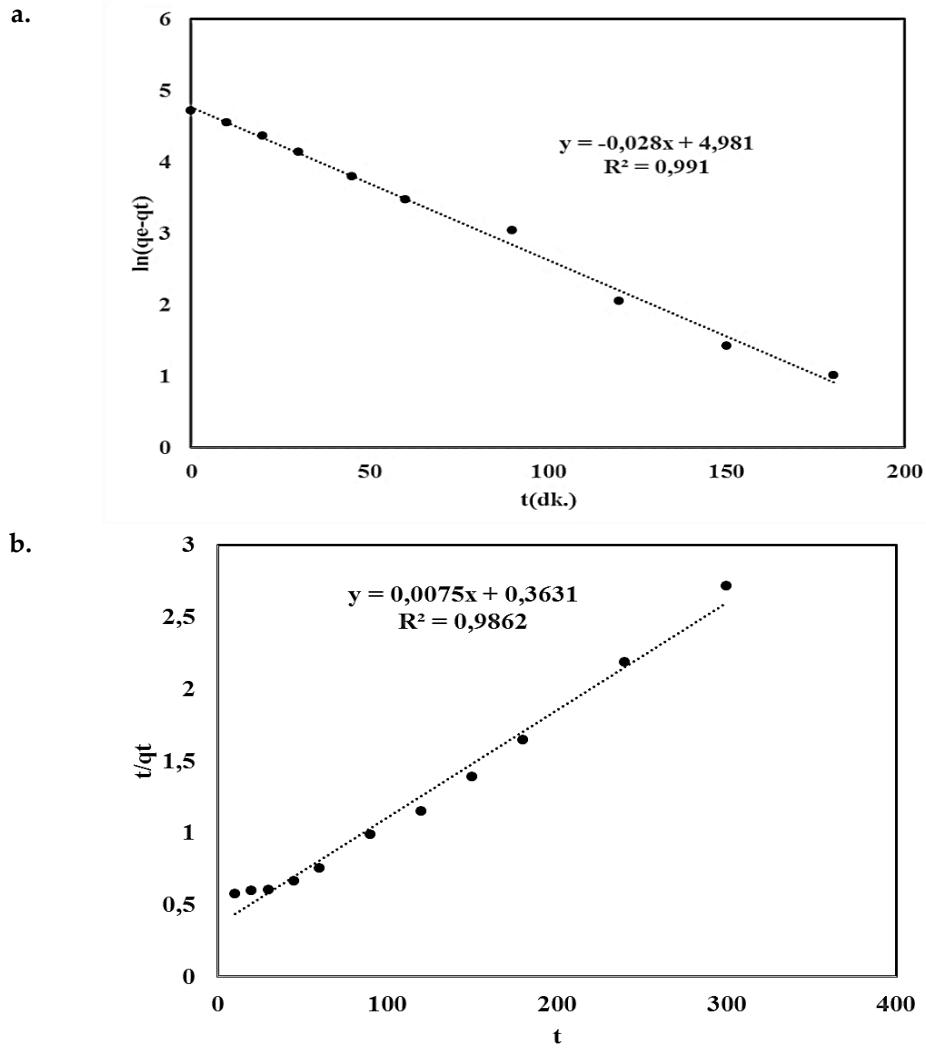
Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak, adsorpsiyon prosesinin kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller ve partikül içi difüzyon model kullanılmıştır. Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik model (Lagergren ve Svenska., 1898) ve Ho ve Mckay tarafından geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model (Ho ve Mckay, 2000) eşitlikleri aşağıda verildiği gibidir.

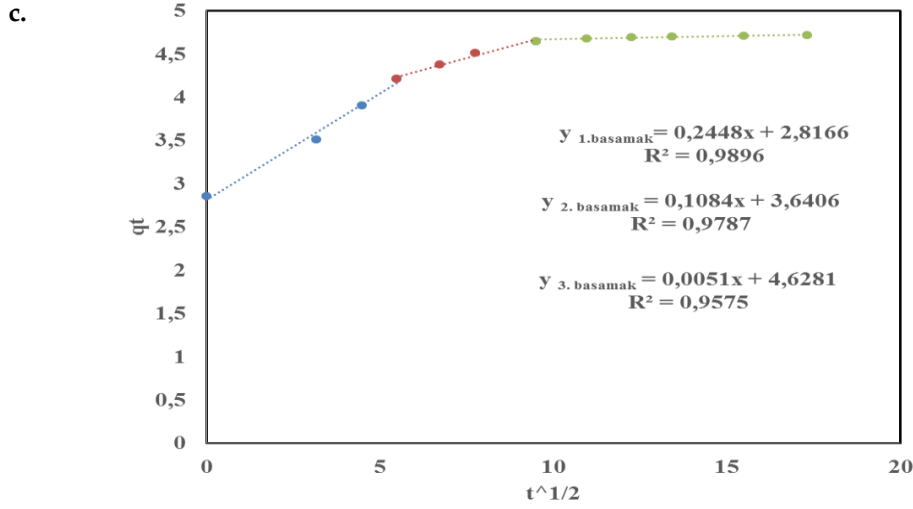
$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (4)$$

q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla denge durumunda ve t anında adsorpsiyon kapasitesi, k_1 (dk.⁻¹) ve k_2 (g/(mg.dk.)) sırasıyla yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellere ait sabitlerlerdir. Yalancı birinci dereceden kinetik model için $\ln (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği çizilerek kayım değerinden q_e ve eğim değerinden ise k_1 sabiti bulunmaktadır. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelde ise t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği çizilerek eğimden q_m kayımdan ise k_2 sabiti hesaplanmaktadır (Şekil 8).

Şekil 8'deki veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitler Çizelge 2'de verildiği gibidir.





Şekil 8. MM adsorpsiyonuna ait kinetik model grafikleri

a-)yalancı birinci derece

b-) yalancı ikinci derecel c-) partikül içi difüzyon

Figure 8. Kinetic model graphs for MM adsorption a-) pseudo first order b-) pseudo second order c) intraparticle diffusion

Çizelge 2. Adsorpsiyon kinetik sabitleri

Table 2. Kinetic constants for MM adsorption

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli				
k ₁ (dk ⁻¹)	R ²	Δq (%)		
0.028	0.991	8.287		
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				
k ₂ (L.mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	R ²	Δq (%)		
0.000155	0.986	5.66		
Partikül içi difüzyon modeli				
k _{id,1} (mg.g ⁻¹ .dk. ^{-1/2})	k _{id,2} (mg.g ⁻¹ .dk. ^{-1/2})	k _{id,3} (mg.g ⁻¹ .dk. ^{-1/2})	C	R ²
0.245	0.108	0.0051	3.425	0.744

Çizelge 2'den görüldüğü gibi, yalancı birinci dereceden kinetik modele ait regresyon katsayısı yüksek olmasına rağmen standart sapması yüksek olduğundan dolayı, adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile temsil edilmesi daha uygun bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyması, MM adsorpsiyonunun, kimyasal adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona dahil edildiğini göstermektedir. Ayrıca, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile MM arasında elektron paylaşımı veya değişiminden dolayı kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak olduğuna işaret etmektedir (Ahmed ve Dhedan, 2012).

Partikül içi difüzyon modeli ile difüzyon katsayısı Eşitlik 5 ile belirlenmektedir (Weber ve Morris, 1963).

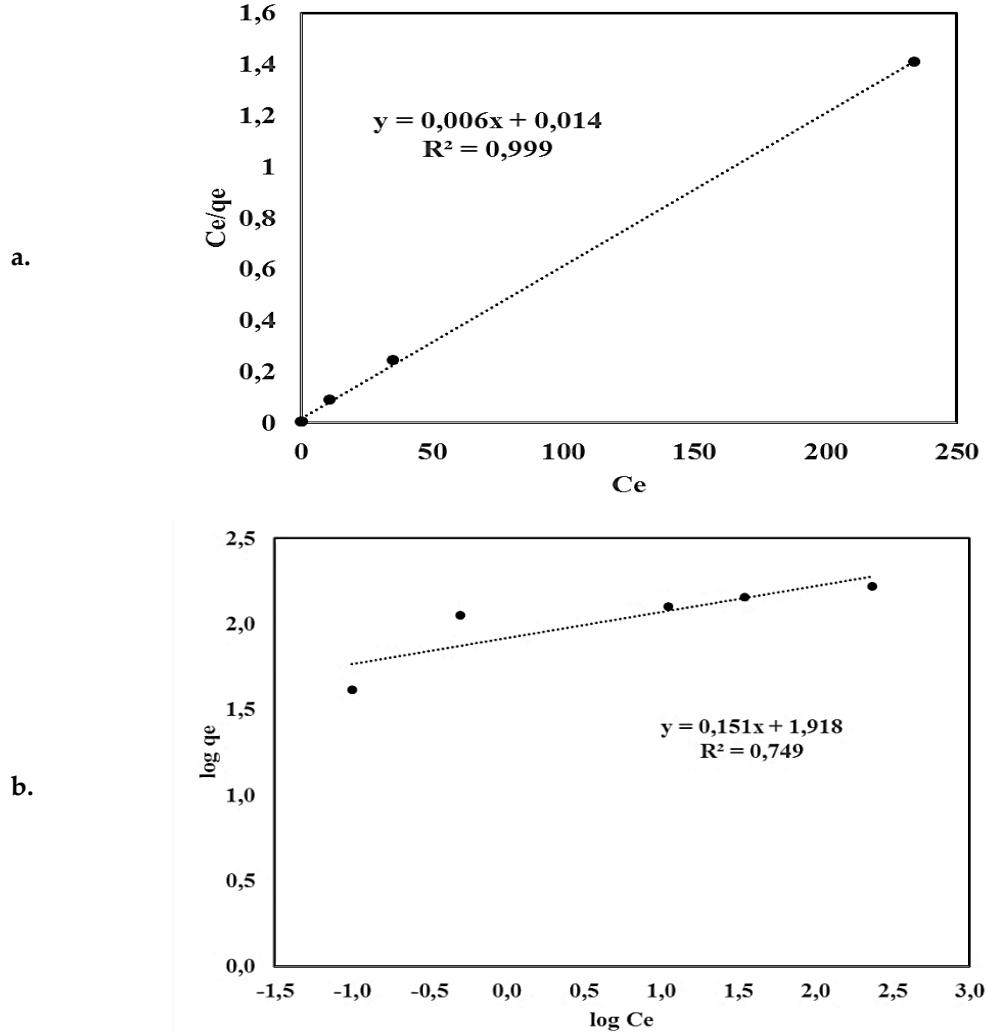
$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

k_{id} ve C sırasıyla partikül içi difüzyon hız sabiti (mg.g⁻¹.dk.^{1/2}) ve sınır tabaka kalınlığıyla ilgili sabittir (mg/g). q_t ile t^{1/2} grafiğinde, elde edilen eğri, orjinden geçmediğinden adsorpsiyon işleminin partikül içi difüzyon kontrollü olmayıp, birden fazla basamakta gerçekleşmektedir (Cagnon ve diğ., 2011). Bu

sebeple, her bir basamağın difüzyon katsayısı belirlenmiş ve difüzyonu kontrol eden basamağın 3. basamak olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi (Isotherm of adsorption)

Çalışmanın bu basamağında Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompoziti; 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olmak üzere farklı başlangıç derişimlerine sahip MM çözeltilerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları; çözelti başlangıç pH'ı 2, 0.1g adsorbent miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30°C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. MM adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Adsorpsiyon izoterm modelleri a-) Langmuir b-) Freundlich

Figure 9. Models of Adsorption isotherm a-) Langmuir b-) Freundlich

Langmuir izoterm modeli, tek tabaka adsorpsiyonu için bilenen en iyi izoterm modelidir. Langmuir izoterm modeli eşitliği aşağıda verildiği gibidir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (6)$$

q_e (mg/g) denge durumunda adsorpsiyon kapasitesi; C_e (mg/l) denge durumunda çözelti derişimi; q_{max} (mg/g), birim adsorbent başına tek tabakada adsorplanan madde miktarı ve K_L (L/mg), Langmuir

sabitidir. Adsorpsiyon denge verilerinden C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği çizilerek eğimden q_{max} kayımdan ise K_L hesaplanmaktadır (Şekil 9a).

Weber ve Chakkravarti tarafından önerilen, ayırma sabiti ve parametresi olarak adlandırılan, R_L değeri Langmuir izoterminin karakteristik özelliğini belirlemede kullanılır. R_L , Eşitlik 7'de verildiği gibi hesaplanmaktadır (Weber ve Chakkravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (7)$$

C_0 : Çözelti başlangıç derişimi (mg/L)

R_L Langmuir ayırma faktörüne bakılarak, seçilen adsorbentın uygunluğu tespit edilir.

$R_L > 1$ uygun değildir.

$R_L = 1$ doğrusal

$0 < R_L < 1$ uygundur

$R_L = 0$ tersinmez

Farklı konsantrasyonlar için hesaplanan Langmuir ayırma faktörü değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Farklı konsantrasyonlarda Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Table 3. Langmuir separation factor at different concentrations (R_L)

Derişim (mg/L)	R_L
50	0.051892
100	0.020401
150	0.016798
250	0.012838
500	0.005894

R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan adsorbentın MM adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 3'den görüldüğü gibi magnetik nanokompozit bütün konsantrasyonların adsorpsiyon işleminde kullanılabilir yapıdadır.

Freundlich izoterm modeli; heterojen, geri dönüşümlü ve çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli için adsorpsiyon eşitliği aşağıda verildiği gibidir (Freundlich, 1906).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) ve n Freundlich sabitleridir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiği çizilerek eğimden n , kayımdan ise K_F değeri hesaplanmaktadır (Şekil 9b).

Her bir izoterm modeline ait eşitlikler yardımıyla, MM adsorpsiyon izoterm sabitleri ve izotermlere ait regresyon katsayıları belirlenmiş olup Çizelge 4'de verildiği gibidir.

Çizelge 4. Adsorpsiyon izoterm sabitleri

Table 4. Constants of MM adsorption isotherm

Langmuir		
q_{max} (mg/g)	K_L	R^2
167.45	0.42	0.999
Freundlich		
K_f (mg/g) (mg.L) ^{1/n}	n	R^2
82.74	6.614	0.749

Çizelge 4'de verilen regresyon katsayıları dikkate alındığında, MM adsorpsiyonu denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeli için tek

tabakada adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), 167.45mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğine de işaret etmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008).

MM adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi ve literatürdeki tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 5’de verildiği gibidir.

Çizelge 5. MM adsorpsiyon sonuçlarının ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması

Table 5. Comparison of MB adsorption results and literature results

q_{max} (mg/g)	Adsorbent çeşidi	Kaynak
36.496	Aktif karbon-nano kompozit	Ghaedi ve diğ. (2015)
2.54	Aktif karbon	Ghaedi ve diğ. (2014)
72.83	Poli nanotüp	Chen ve diğ. (2014)
369.38	Aktif karbon	Ahmed ve Dhedan (2012)
379.62	Aktif karbon	Foo ve Hameed (2012)
270.27	Aktif karbon	Dural ve diğ. (2011)
149.2	Aktif karbon	AlOthman ve diğ. (2014)
404.72	Aktif karbon	Pezoti ve diğ. (2014)
11.4	Aktif karbon	Banerjee ve Sharma (2013)
167.45	Magnetik NiFe ₂ O ₄ /aktif karbon nanokompozit	Bu çalışma

Çizelge 5’deki değerlerden de görüldüğü gibi sentezlenen Magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitin metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilir.

SONUÇLAR (CONLUCIONS)

Sentezlenen magnetik NiFe₂O₄/aktif karbon nanokompozitinin MM adsorpsiyonu için uygun olduğu ve ticari aktif karbon için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin üzerinde adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi için en uygun çözelti pH değerinin 2 olduğu; artan boyarmadde derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve artan adsorbent miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı da tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{max} değerinin 167.45 mg/g olduğu belirlenmiş olup, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu da tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ahmed, M. J., Dhedan, S. K., 2012, "Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 317, pp. 9–14.
- AlOthman, Z. A., Habila, M. A., Ali, R., Abdel Ghafar, A., El-din Hassouna, M. S., 2013, "Valorization of Two Waste Streams into Activated Carbon and Studying Its Adsorption Kinetics, Equilibrium Isotherms and Thermodynamics for Methylene Blue Removal", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 7(6), pp. 1148-1158.
- Annadurai, G., Chellapandian, M., Krishnan, M. R. V., 1998, "Adsorption of Reactive Dye on Chitin" *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 59, pp. 111–119,

- Asfaram, A., Fatehi, M. R., Khodadoust, S., Naraki, M., 2014, "Removal of Direct Red 12B by Garlic Peel as a Cheap Adsorbent: Kinetics, Thermodynamic and Equilibrium Isotherms Study of Removal", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 127, pp. 415–421.
- Banerjee, S., Sharma, Y.C., 2013, "Equilibrium and Kinetic Studies for Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by a Low Cost Activated Carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19 (4), pp. 1099–1105.
- Cagnon, B., Chedeville, O., Cherrier, J. F., Caqueret, V., Porte, C., 2011, "Evolution of Adsorption Kinetics and Isotherms of Gallic acid on an Activated Carbon Oxidized by Ozone: Comparison to the Raw Material", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 42 (6), pp. 996–1003.
- Chen, Z., Zhang, J., Fu, J., Wang, M., Wang, X., Han, R., Xu, Q., 2014, "Adsorption of Methylene Blue onto Poly (cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) Nanotubes: Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Analysis", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 273, pp. 263–271.
- Cherifi, H., Fatih, B., Salah, H., 2013, "Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue onto Vegetal Fiber Activated Carbons", *Applied Surface Science*, Vol. 282, pp. 52–59.
- Dolas, H., Sahin, Ö., Saka, C., Demir, H., 2011, "A New Method on Producing High Surface Area Activated Carbon: The Effect of Salt on the Surface Area and the Pore Size Distribution of Activated Carbon Prepared From Pistachio Shell", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166, pp. 191–197.
- Dural, M. U., Cavas, L., Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., 2011, "Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Prepared from Posidonia Oceanica (L.) Dead Leaves: Kinetics and Equilibrium Studies", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 168 (1), pp. 77–85.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2012, "Adsorption Characteristics of Industrial Solid Waste Derived Activated Carbon Prepared by Microwave Heating for Methylene Blue", *Fuel Processing Technology*, Vol. 99, pp. 103–109.
- Freundlich, H.M.F., 1906, "Over the Adsorption in Solution", *J. Phys. Chem.* Vol. 57, pp. 385–470.
- Ghaedi, M., Khodadoust, S., Sadeghi, H., Khodadoust, M. A., Armand, R., Fatehi, A., 2015, "Application of Ultrasonic Radiation for Simultaneous Removal of Auramine O and Safranin O by Copper Sulfide Nanoparticles: Experimental Design", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 136, pp. 1069–1075.
- Ghaedi, M., Ghazanfarkhani, M. D., Khodadoust, S., Sohrabi, N., Oftade, M., 2014, "Acceleration of Methylene Blue Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Dross Licorice by Ultrasonic: Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 2548–2560.
- Ghaedi, M., Nasab, G., Khodadoust, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., 2015, "Characterization of Zinc Oxide Nanorods Loaded on Activated Carbon as Cheap and Efficient Adsorbent for Removal of Methylene Blue", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, pp. 986–993.
- Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S., Purkait, M.K., 2014, "Application of Central Composite Design for Simultaneous Removal of Methylene Blue and Pb (2+) Ions by Walnut Wood Activated Carbon", *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 135C, pp. 479–490.
- Hameed, B. H., El-Khaiary, M. I., 2008, "Batch Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions by Adsorption on Oil Palm Trunk Fibre: Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154 (1-3), pp. 237–244.
- Ho, Y. S., McKay, G., 2000, "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat", *Water Research*, Vol. 34 (3), pp. 735–742.
- Ibrahim, M., Shaltout, A. A., Atta, D. E., Jalbout, A. F., M. Soylak, 2009, "Removal of COOH, Cd and Pb Using Water Hyacinth: FTIR and Flame Atomic Absorption Study", *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 6, No. 2, pp. 364–372.

- Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Atanur, O. M., H., Yavuz I., Erbatur, O., 2004, "Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for the Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B109, pp. 85–93.
- Lagergren, S., Svenska, B.K., 1898, "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloester Stoffe", *Vetenskapsakad, Handl.* Vol.24 pp. 1–39.
- Langmuir, I., 1918, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, pp. 1361–1368.
- Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wu, D., 2012, "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 90 (1), pp. 197–203.
- Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., Zoh, K.-D., 2014, "Adsorption Characteristics of Selected Hydrophilic and Hydrophobic Micropollutants in Water Using Activated Carbon", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 270, pp. 144–152.
- Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, R., Shahriyar, S., Nourmoradi, H., 2014, "Adsorption of a Textile Dye in Aqueous Phase using Mesoporous Activated Carbon Prepared from Iranian Milk Vetch", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45 (4), pp. 1783–1791.
- Peydayesh, M., Rahbar-Kelishami, A., 2014, "Adsorption of Methylene Blue onto Platanus Orientalis Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, pp. 1014–1019.
- Pezoti, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2014, "Adsorption Studies of Methylene Blue onto ZnCl₂-Activated Carbon Produced from Buriti Shells (*Mauritia flexuosa* L.)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 4401–4407.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant R., Nigam, P., 2001, "Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative", *Bioresource Technology*, Vol. 77, pp. 247-255.
- Sarıkaya, Y., 2005, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Türkiye-Ankara, 638-640.
- Şahin, Ö., Saka, C., 2013, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Acorn Shell by Physical Activation with H₂O–CO₂ in Two-Step Pretreatment", *Bioresource Technology*, Vol. 136, pp. 163–168.
- Şahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A. A., Baytar, O., 2015, "Preparation of High Surface Area Activated Carbon from *Elaeagnus angustifolia* Seeds by Chemical Activation with ZnCl₂ in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption", *Separation Science and Technology*, Vol. 50, pp. 886–891.
- Şahin, Ö., Saka, C., Ceyhan, A. A., Baytar, O., 2016, "The Pyrolysis Process of Biomass by Two-Stage Chemical Activation with Different Methodology and Iodine Adsorption" *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*, Vol. 38, No. 12, pp. 1756–1762.
- Weber, T. W., Chakkravorti, R. K., 1974, "Pore and Solid Diffusion Models for Fixedbed Adsorbers", *AIChE Journal*, Vol. 20, pp. 228–238.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", *J. Sanitary Eng. Div.* Vol. 89 (2), pp.31–60.
- Wu, K., Xie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., 1999, "Photo-Fenton Degradation of a Dye under Visible Light Irradiation" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 144, pp. 77–84.
- Xu, J., Xin, P., Gao, Y., H, Bo, Jin H., Jin, D., Peng, X., Li, J., Jie G., Ge, H., Wang, X., 2014, "Magnetic Properties and Methylene Blue Adsorptive Performance of CoFe₂O₄/Activated Carbon Nanocomposites", Vol. 147, pp. 915-919.
- Zhang, J., Cai, D., Zhang, G., Cai, C., Zhang, C., Qiu, G., Zheng, K., Wu, Z., 2013, "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Multiporous Palygorskitemodified by Ion Beambombardment: Effect of Contact Time, Temperature, pH and Ionic Strength", *Applied Clay Science*, Vol. 83–84, pp. 137–143.



SEPIOLİT-KİTOSAN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ ve BU KOMPOZİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

¹Türkan ALTUN, ²Şerife PARLAYICI

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
¹turkanaltun@selcuk.edu.tr, ²serifeparlayici@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 04.05.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 27.10.2017)

ÖZ: Birçok doğal veya ticari adsorbanlar, boyalar, ağır metaller ve diğer kirleticilerin çevreden uzaklaştırılması için adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Doğal adsorbanlar, düşük maliyetli ve bol bulunmaları nedeniyle, çoğunlukla tercih edilmektedir. Ayrıca, yeni kaynaklar doğal adsorbanlardan daha verimli adsorbanlar geliştirilebileceğini açıklamıştır. Bu doğal adsorbanları daha verimli hale getirmenin yollarından biri de kompozitler hazırlamaktır. Kitosanın yapısında bulunan hidroksil (-OH) ve amino (-NH₂) grupları ağır metallerle bağ yapabilme potansiyeline sahip adsorbanlar elde edilmesini sağlar. Killer, adsorpsiyon çalışmalarında genelde sık kullanılmasıyla birlikte, pratik kullanımlarda agregasyon ve koagülasyon gibi hidrodinamik özellikleri etkileyen olumsuzluklar ile karşılaşılır. Bu olumsuzluklar, killerin kitosan polimerleri ile oluşturduğu kompozitlerin kullanımı ile bertaraf edilebilir. Bu çalışmada ticari sepiolit kili ve kitosan ile kompozit bir adsorban (SK) hazırlanmıştır ve kompozit boncukları (SK) FTIR analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda (SK) kompoziti kullanılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonuna, pH, adsorban miktarı, adsorbat konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modelleri adsorpsiyon dengesinin analizi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi Langmuir ve Scatchard adsorpsiyon izotermine uymuştur. Kompozitin Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorplama kapasitesi, Scatchard adsorpsiyon izotermi verilerinden hesaplanmıştır. Sepiolit ve SK kompoziti sırasıyla 3.11; 61.048 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile krom (VI) iyonlarını uzaklaştırmıştır (25 °C, pH 2, temas süresi 60 dakika, adsorban miktarı 0.04 g). SK kompozitinin krom (VI) uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm, Kitosan, Kompozit, Krom(VI), Sepiolit kili,

Synthesis of Sepiolite-Chitosan Composites and Investigation of Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Using This Composite

ABSTRACT: Many natural or commercial adsorbents have been commonly used for the removal of dyes, heavy metals, and other pollutants from the environment. Due to low-cost and abundance of natural adsorbents, they are mostly preferred. Moreover, new sources have indicated that more efficient biosorbents from natural adsorbents. One of the ways to make these natural adsorbents more efficient is preparation of composites. The hydroxyl (-OH) and amino (-NH₂) groups present in the structure of chitosan provide a binding capacity for the adsorbent to remove heavy metals. Clays, on the other hand, are usually used in adsorption processes and negativities affecting hydrodynamic properties such as aggregation and coagulation are encountered in practice. These negativities can be removed by using composites prepared from clays with chitosan polymer. In this study, a composite adsorbent was prepared from sepiolite clay and chitosan (SK) and FTIR analysis of composite beads was carried out. Then SK composite was used for the removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions. The effects of parameters such as pH, adsorbent amount, adsorbate concentration and contact time were investigated for Cr(VI) adsorption. Scatchard and Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm models were

used for the analysis of adsorption equilibrium. For adsorption process, Scatchard adsorption was well fitted to the data of adsorption. It was determined that sepiolite and SK composite removed Cr(VI) ions respectively 3.11 and 61.048 mg/g with maximum adsorption capacity (25 °C, pH 2, contact time 60 minutes, 0.04 g adsorbent amount). It was concluded that SK composite can be effectively used for Cr(VI) removal from aqueous solutions.

Key Words: Adsorption, Isotherm, Chitosan, Composite, Chromium(VI), Sepiolite Clay

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ağır metaller, organik bileşikler ve oksianyonlar gibi çeşitli kirlilikler endüstriyel işlemlerin sonucunda ortaya çıkmaktadır. Özellikle organik kirlilikle ağır metal kirliliğinin birleşmesi, çevresel kirliliği açısından ele alınması gereken önemli bir problemidir. Bu kirlilikler ve türevleri kanserojendir. Hayvanlar, insanlar veya suda yaşayan canlılarda toksik etkiye neden olduğu için, atıksu arıtımıyla bu kirliliklerin canlıların yaşam ortamlarından uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu arıtım yöntemleri içerisinde, ekonomik olan ve en etkili olan yöntem adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Edebali, 2015). Uygun adsorbanın seçimi verimli bir adsorpsiyon prosesi elde etmek için çok önemlidir. Adsorbanın özelliklerine bağlı olarak, adsorbanların birçoğu bu kirliliklerden sadece organik kirlilikleri veya ağır metalleri giderebilmektedir (Auta ve Hameed, 2014). Bu nedenle, hem organik kirlilikleri hem de ağır metalleri uzaklaştırabilecek alternatif adsorbanlara ihtiyaç vardır.

Killerin çok eski zamanlardan beri, insan hayatında önemli bir yeri olmuştur. Killer adsorpsiyon işlemleri, filtreleme, dekoratif eşya yapımı, nanokompozit üretimi ve çimento üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Killer ucuz olmaları ve düşük miktarlarında bile gösterdikleri iyi özellikler sayesinde adsorban olarak birçok kirliliğin giderilmesinde tercih edilmişlerdir. Killerden montmorillonit minerali, yaklaşık 800 m²/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir. (Bhattacharyya ve Gupta, 2006; Gładysz-Płaska ve diğ., 2012).

Sepiolit (lüle taşı) (2MgO.3SiO₂.xH₂O) lifli morfolojisi ve kristal içindeki kanalları ile karakterize olmuş olan hidratlaşmış magnezyum silikattan oluşmuştur. Sepiolit, şişmeye karşı dayanıklı, hafif, geniş yüzey alanı olan gözenekli bir yapıya sahiptir. Sepiolitin bireysel parçaları iğne biçimindedir. Sepiolitin sıradışı parçacık şeklinin olması ile birlikte, büyük yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olması, üstün sorpsiyon kapasitesine ve endüstriyel uygulamalarda kullanım alanının fazla olmasını sağlamıştır (Türker ve diğ., 1997). Sepiolit bu özelliklerinden dolayı, evcil hayvan yavrularının mamalarının üretiminde, endüstriyel absorban olarak, atıkların arıtılmasında, kimyasallar için taşıyıcı olarak, katkı maddesi olarak, nem kontrolü, gübre, çatı paneli, kozmetik, seramik, deterjan, kağıt, boya, inşaat katkı maddelerinin yapımı gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Doğan ve diğ., 2008). Sepiolitin benzersiz lifli yapısı, kil yapısı içerisine organik ve inorganik iyonların geçişine izin verir. Bu nedenle de, düşük maliyetli sepiolit bir iyon değiştirici olarak, oluşan endüstriyel atık suların ağır metallerin uzaklaştırılması için büyük bir potansiyele sahiptir ve literatürde de sepiolit kullanılarak atık su muamelesiyle ilgili çalışmalar mevcuttur (Bektaş ve diğ., 2004). Ağır metal giderimi ve atık su arıtması için yüksek kapasite değerleri gözlenmiştir. (Sabah ve Celik, 2002) Oldukça düşük maliyetli olması ile birlikte sepiolit rezervlerinin bolluğu ve kullanılabilirliği de sepiolit kullanım alanını genişletmektedir. Dünyadaki sepiolit rezervlerinin çoğu Türkiye'de bulunmaktadır. Bu yüzden, bu kil mineralini karakterize etmek ve fizikokimyasal özelliklerinin kimyasal ve termal muamelelerle nasıl değiştirilebileceğini incelemek önemlidir. (Bailey ve diğ., 1999)

Ağır metallerin insanlara ve diğer canlılara toksik ve kanserojen etkileri nedeniyle son zamanlarda sulardaki ağır metal kirliliği dikkat çekmektedir (Levankumar ve diğ., 2009). Son yıllarda, hız kazanan endüstrileşme, sulara sık rastlanan ağır metallerden biri olan krom(VI) iyonlarının çevrede artmasına ve çevrede yüksek oranda birikmesine neden olmaktadır. Boya ve pigment üretiminde, deri tabaklama prosesinde, elektro kaplama endüstrisinde, metal kesme işlemlerinde patlayıcı madde yapımında, madencilik ve cevher işleme faaliyetlerinde, metalurji sanayiinde vb. korozyon kontrol ajanı olarak çok

sıklıkla krom kullanılmaktadır (Bilal ve diğ., 2013). Toksik miktarda Cr(VI), Cr(VI) kullanılan endüstriyel işletmelerin atıklarından kanalizasyon sularına karışmaktadır. Cr(VI) atık çözeltinin ortam pH'ına bağlı olarak $(Cr_2O_7)^{2-}$, $(HCr_2O_7)^-$, $(HCrO_4)^-$ ve $(CrO_4)^{2-}$ yapılarında bulunabilmektedir. Bu durum, çevre ve insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır (Sarin ve Pant, 2006). Cr (VI)' nın atık sulardan arıtımında, ters ozmos, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi metotlar kullanılmaktadır. Sürekli kimyasal gerektirmesi, toksik kimyasal arıtma çamuru üretmesi ve işletme maliyetinin çok yüksek olması, kimyasal çöktürme metodunun en önemli dezavantajlarıdır. Ters ozmos ve iyon değişimi yöntemlerinde ise yüksek yatırım, işletme maliyetlerine ve proseslerin kontrolü için kalifiye elemana ihtiyaç olması nedeniyle bu metotların da kullanımı oldukça sınırlıdır. Ancak, düşük maliyetli adsorbanlar ile adsorpsiyon metodunu kullanarak sulardan ağır metallerin giderimi hem ekonomik hem de etkili olabilmektedir. (Sarkar ve Majumdar, 2011). Cr (VI) arıtımı için zirai ve endüstriyel atıklar gibi organik atık maddeler (Altun ve Pehlivan, 2012; Nameni ve diğ., 2008), doğal killer (Akar ve diğ., 2009; Bhattacharyya ve Gupta, 2006;) ve aktif karbon (Wu ve diğ., 2009) ve bu doğal adsorbanların kompozitleri kullanılabilir. Son yıllarda araştırmacılar, adsorbanları aktifleştirebilmek için çeşitli kompozit oluşturma metotları denemişlerdir. Doğal adsorbanlardan farklı kompozitler oluşturularak, adsorbanlar aktifleştirilmiş ve kompozitlerin metal adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir (Kyzas ve diğ., 2009; Wen ve diğ., 2011).

Killerle ağır metallerin adsorpsiyon prosesi, önemini kaybetmeyen önemli bir arıtım teknolojisidir. Ancak doğal killerle adsorpsiyon çok uzun zaman alabilmektedir. Killerin kitosan gibi biyosorbanlarla kompozitlerinin oluşturulması ile yeni alternatif adsorbanlar geliştirilmiştir. Yeni alternatif adsorbanlar elde etmek için, farklı yöntemlerle kil kompozitleri üretilmektedir. Hem kil, hem de kitosan doğada kolaylıkla bulunabilen maddelerdir. Kil-kitosan kompozitlerinde ise bu dezavantajlar kalkmakta, ağır metaller sulardan başarıyla giderebilmektedir. Kitosan-kil kompozitleri, ağır metal kirliliklerinin sudan gideriminde belirgin bir performansa sahiptirler. Bununla birlikte, bu tür adsorbanların atık sulardan ağır metal arıtımında kullanılmasıyla ilgili literatürde de birçok çalışma bulunmaktadır. (Lewandowska ve diğ., 2014; Wu ve diğ., 2010). Kitosanın yapısında bulunan hidroksil (-OH) ve amino (-NH₂) grupları ağır metallerle bağ yapabileceği potansiyeline sahip olmasını sağlar (Wu ve diğ., 2010). Bu amaçla, bu çalışmada atık su sistemlerinden Cr(VI) iyonlarının giderilmesi için kompozit olarak hazırlanan SK' nin adsorpsiyon prosesindeki performansı incelenmiştir.

Sunulan bu çalışmada, ticari sepiolit ile kitosanın kompoziti boncuk olarak elde edilmiş ve sulardan toksik Cr(VI)' nın giderilmesi ve kompozit eldesinin adsorpsiyon sonuçlarına etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, SK kullanarak, sulardan Cr(VI) adsorpsiyonuna metal konsantrasyonu, adsorban miktarı, ortam pH' ı ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Verileri değerlendirmek için, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Scatchard adsorpsiyon izoterm modelleri incelenmiş ve bu modeller SK' nın Cr(VI) adsorpsiyon dengesinin analizi için kullanılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

Malzemeler (Materials)

Sepiolit ($Mg_2H_2Si_3O_9 \cdot xH_2O$), toz kitosan (ortalama moleküler ağırlıklı), $K_2Cr_2O_7$ ve NaOH Sigma-Aldrich' den temin edildi. Gluteraldehit çözeltisi (GA) (Suda 25%' lik, v:v), asetik asit ve HCl ise Merck' den alındı. Metanol AnalAR Normapur' dan sağlandı.

Sepiolit-Kitosan Kompozitinin Hazırlanması (Preparation of Sepiolite-Chitosan Composites)

1 g kitosan %2'lik 50 ml asetik asit içerisinde karıştırılarak çözüldü. 0.5 g sepiolit taneciği kitosan çözeltisi üzerine ilave edildi. Karışımın homojen olmasını sağlamak için karışım 2 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışım bürete aktarıldı. Karışım koagülasyon çözeltisi içerisine damlatıldı (30 g NaOH, 100 ml saf su, 150 ml metanol içeren çözelti)(Sargın ve diğ., 2015). Kitosan-sepiolit kompoziti bir gece bu çözelti

içerisinde bekletildi. Daha sonra kompozit filtre edilerek çözeltisinden ayrıldı. SK kompoziti nötralite sağlanana kadar bol saf su ile yıkandı. Daha sonra kompozit elekten sudan ayrıldı ve çapraz bağ çözeltisi (0.3 ml GA ve 30 ml metanol karışımı) içerisine aktarıldı. Karışım 70 °C'de 6 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Sonuç olarak reaksiyona girmemiş olan glutraldehit moleküllerini uzaklaştırmak için çapraz bağlı kompozit etanol ve saf su ile yıkandı ve son olarak oda sıcaklığında kurutuldu. Çapraz bağlı sepiolit-kitosan kompoziti bu şekilde hazırlanmış oldu. Hazırlanan bu yeni adsorbanın karakterizasyonu yapılmış; farklı deneysel şartlar kullanılarak, hazırlanan adsorbanın Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasındaki performansı değerlendirilmiştir.

Sepiolit-Kitosan Kompozitinin Karakterizasyonu (Characterisation of Sepiolite-Chitosan Composite)

FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)

Ham sepiolit, sepiolit-kitosan kompoziti ve Cr(VI) yüklenmiş kompozitin IR spektrumu 4000-500 cm⁻¹ frekans aralığında Bruker Vertex FT-IR Spectrum Fotometer (4 cm resolution) ile kaydedilmiştir.

Kesikli kap Cr(VI) Adsorpsiyon Deneyleri (Batch Cr(VI) Adsorption Experiments)

K₂Cr₂O₇ deiyonize suda çözülerek krom(VI) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle, yapılacak deneyler için gerekli konsantrasyonlardaki çözeltiler elde edilmiştir. 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH çözeltileri yardımıyla çözeltilerin pH' ı çalışılacak aralıklarda ayarlanmıştır. Çözelti pH ölçümleri Orion 900 S2 pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Sepiolit-kitosan kompozitleri (0.04 g) Cr(VI) içeren çözelti (55 mg/L-10 ml Cr(VI) çözeltisi, ortam pH'ı=2) içerisine ilave edildi. Elde edilen adsorbat-adsorban karışımları manyetik karıştırıcıda 2 saat, 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonrasında karışım mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüş ve çözeltide kalan krom(VI) miktarları UV-Visible spektrofotometre (Shimadzu UV-1700) ile ölçülmüştür. 200-600 nm dalga boyu aralığında absorbans değerleri okunmuş ve Cr(VI) maksimum absorbans değerini 540 nm' de vermiştir. Adsorbanın kütlesi başına uzaklaştırdığı Cr(VI) iyonu miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (*qe*) (Eşitlik 1.)

$$q_e = (C_i - C_e)V/W \quad (1)$$

qe kompozitin metal-sorpsiyon kapasitesini (mg/g), *C_i* ve *C_e* sırasıyla başlangıç ve denge Cr(VI) iyonu konsantrasyonunu, *V* metal çözeltisi hacmini(L) ve *W* adsorban maddenin kütlesini(g) ifade eder. Adsorban miktarı (0.01-0.1 g), temas süresi (0-240 dakika), başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu(10-260 mg/L) ve Cr(VI) çözeltisinin pH'ı (pH 2-7)' inin kompozitin Cr(VI) iyonunu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Denge % adsorpsiyon Eşitlik 2.' den hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100 \quad (2)$$

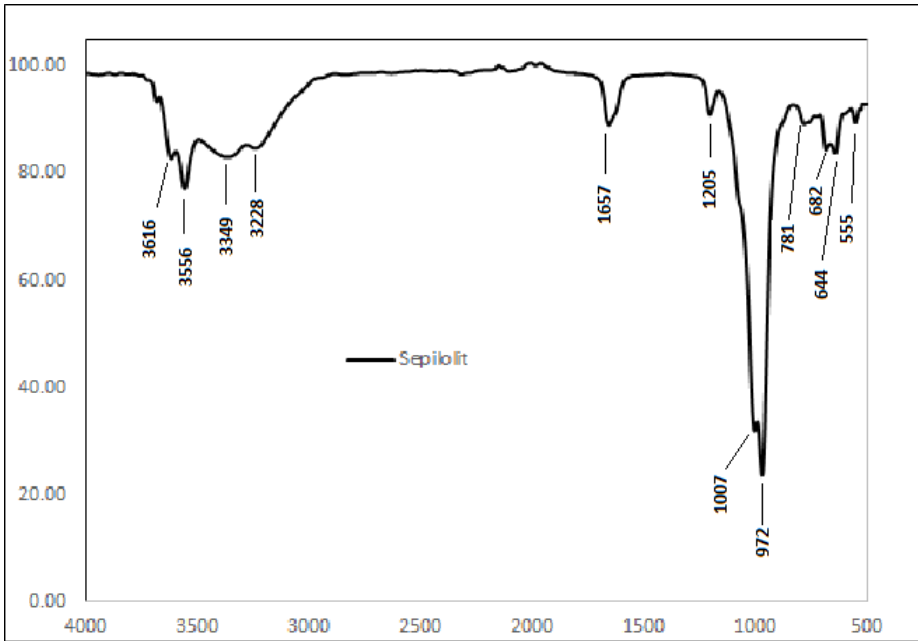
BULGULAR (RESULTS)

Sepiolit, Sepiolit-Kitosan Kompoziti (SK) ve SK-Cr(VI)' nin Karakterizasyonu (Characterisation of sepiolite, sepiolite-chitosan composite (SK) and SK-Cr(VI))

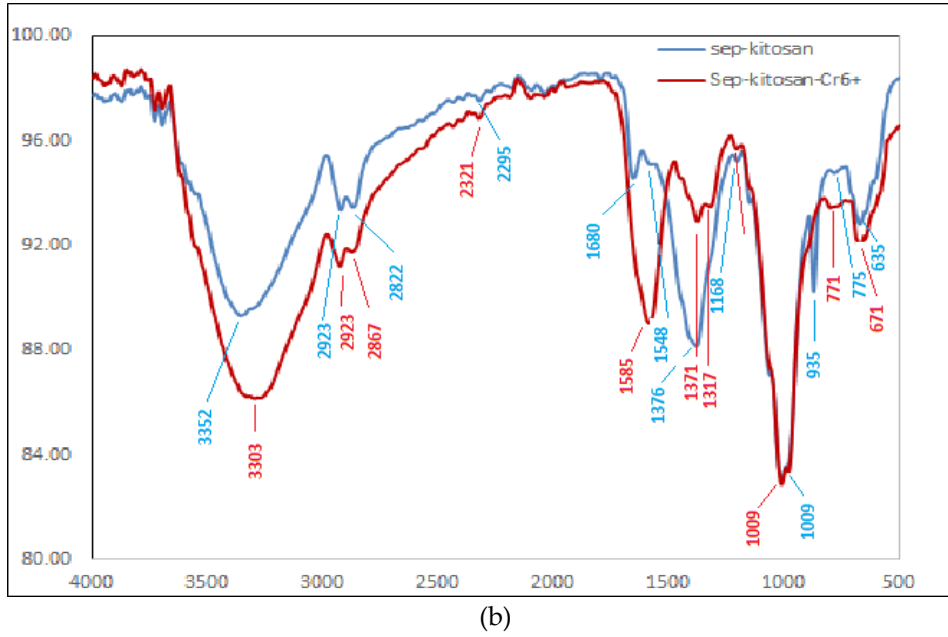
FTIR spektrumu (FTIR (Fourier Transform Infrared) spectrum)

Kullanılan adsorbanların karakterizasyonu için, 4000-500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, sepiolit, SK ve SK-Cr(VI)' nin FTIR spektrumu Şekil 1' de verilmiştir. Spektrumlar incelendiği zaman, Sekil 1. (a)' da ticari sepiolite ait bantlar görülmekte ve 3616 ve 1657 cm⁻¹ arasındaki bantlar OH gerilme titreşimine; 1205, 1007 ve 972 cm⁻¹' deki bantlar Si-O gerilme titreşimine; 682 ve 644 cm⁻¹' deki bantlar Mg-OH eğilme

titreşimine; 555 cm^{-1} 'deki bant ise Si-O-Si eğilme titreşimine ait bantı göstermektedir. Şekil 1. (b)'de ise SK ve SK-Cr(VI) için FTIR spektrumu verilmiştir. SK (sepiolit-kitosan kompoziti)'ne ait titreşim bantları, O-H ve N-H gerilme bantlarının çakışmasından kaynaklanan bant 3352 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme 2924 ve 2822 cm^{-1} , C=C gerilme 2295 cm^{-1} , N-H eğilme 1680 cm^{-1} , C-N gerilme 1376 cm^{-1} , C-O gerilmesine ait olan titreşim bantları ise 1009 cm^{-1} dalga sayılarında bulunmuştur. SK kompozitinin spektrumu, kitosan ve sepiolitte bulunan karakteristik grupların kombinasyonunu göstermektedir. SK kompozitine Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra ise (SK-Cr(VI)) bazı bantların şiddetinin arttığı ve bazı bantların kaydığı görülmüştür. SK' da 3352 cm^{-1} 'de gözlenen O-H, N-H gerime bantı 3303 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti artmış, 2924 ve 2822 cm^{-1} 'deki C-H titreşimine ait bantlar 2923 ve 2867 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti artmış, 1680 cm^{-1} 'deki N-H eğilme titreşimi bantı 1585 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddeti artmış, 1376 cm^{-1} 'deki C-N eğilmesine ait bant küçülerek ikiye ayrılmış 1371 ve 1317 cm^{-1} 'de bantlar oluşmuş, 935 cm^{-1} 'deki Si-OH gerilme bantı küçülmüş, 771 cm^{-1} 'deki Mg-OH gerilme bantı 771 cm^{-1} 'e kaymış, 635 cm^{-1} 'deki Mg-OH eğilme titreşim bantı ise 671 cm^{-1} 'e kaymıştır. Şekil 1 SK kompozitinin Cr(VI) adsorpsiyonu için birçok fonksiyonel gruba sahip olduğunu göstermiştir (Si-OH, Mg-OH, N-H, C-O, O-H vb.). Önceki literatürlerde belirtildiği gibi, sepiolit ve kitosan arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle, sepiolit üzerine kitosanın hareketi sağlanmış, kil matriksi içerisine kitosan nüfus etmiştir. SK' nın Cr(VI) sorpsiyonu için etkin bir adsorban olacağını FTIR sonuçları göstermiştir. (Monvisade ve Siriphannon, 2009; Wen ve diğ., 2011) .



(a)



Şekil 1. (a) Sepiolit (siyah) için FTIR spektrumu, (b) SK (mavi) ve SK-Cr(VI) (kırmızı) için FTIR spektrumu

Figure 1. (a) FTIR spectrum of Sepiolite (black), (b) FTIR spectrum of SK (blue) and SK-Cr(VI)(red)

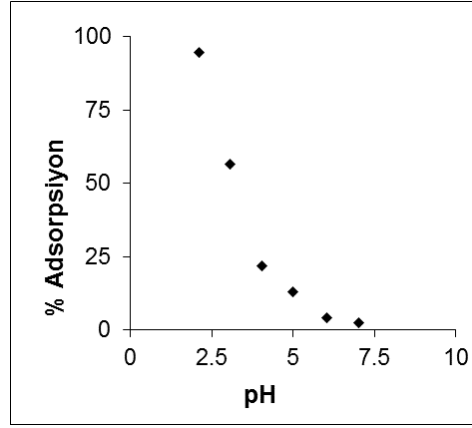
SK kompozitinin Cr(VI) İyonunu Adsorpsiyon Performansı (Adsorption Performances of Cr(VI) Ion with SK Composite)

Krom(VI) giderimi üzerine etkisi pH etkisi (Effect of pH on Cr(VI) removal)

Adsorpsiyon işlemlerinde pH önemli parametrelerinden biridir Ortamın pH' ı adsorbanın yüzey mekanizmasına dolayısıyla kirletici ile adsorbanın bağlanma noktalarına etki ettiği için, adsorbanın iyonlaşma derecesini, yüzey yükünü ve adsorplanan türleri etkiler. Ayrıca pH değerine bağlı olarak hidroliz ve metal iyonlarının çökmesi sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma söz konusu olduğu için ortamın asitliği metal tutunmasını son derece etkilemektedir (Edebalı ve Kahraman,2016). Bu temel nedenlerden dolayı farklı pH değerlerinde krom (VI) giderme ilk çalışma olmuş ve zamanla değişimi Şekil 2' de verilmiştir.

Şekil 2' den görüldüğü gibi, pH: 5' de 55 mg/L krom(VI) iyonu yaklaşık %13 oranında uzaklaştırılırken, bu oran pH: 2.1' te %95'e yükselmektedir. Cr(VI) uzaklaştırılması ile pH arasında ters bir orantı vardır ve pH arttıkça adsorblanan krom miktarında azalma olmuştur ve optimum pH 2 olarak seçilmiştir. Bu durum, pH arttıkça çözelti ortamında fazlaca OH⁻ iyonunun bulunması ve adsorbanın katyonik bir yapı göstermesi ile ilişkilendirilebilir. Çözeltinin başlangıç pH' ı, hem suyun kimyasını hem de adsorbanın metal bağlayan bölgelerini etkilediği için, adsorpsiyon veriminin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesinde optimum pH' ın doğru tayin edilmesi gerekmektedir (Altun ve Pehlivan, 2012).

Ramos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (1994), ortamda mevcut olan Cr(VI) türlerinin kromat (CrO₄²⁻) ve bikromat iyonları (HCrO₄⁻) olduğu bulunmuştur ve pH 4 'ün altındaki değerlerde HCrO₄⁻ kompleksinin baskın olduğu gözlenmiştir. pH 9 dolaylarında ise en baskın türün CrO₄²⁻ iyonu olduğu gözlenmiştir.

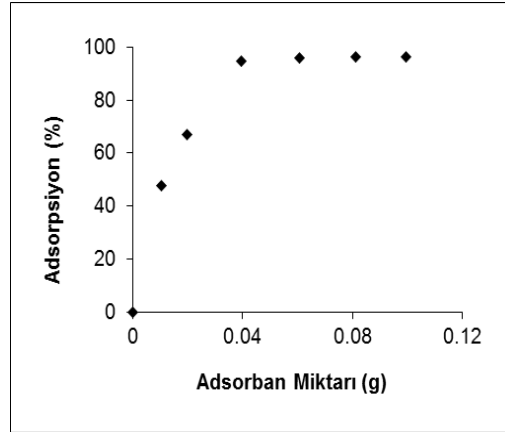


Şekil 2. SK kompoziti ile Cr(VI) giderilmesine pH' ın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 0.04g adsorban; 55 mg/L 20 mL Cr(VI)çözeltisi; sıcaklık, 25 ± 1 °C; temas süresi 60 dakika.)

Figure 2. pH effect on removal of Cr(VI) by SK (Adsorption condition:0.04 g adsorbent amount, 55 mg/L 20 ml Cr(VI) solution, 25 ± 1 °C temperature, contact time 60 minute).

Adsorban miktarının krom(VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of adsorbent amount on Cr(VI) removal)

Adsorpsiyon deneylerinde optimum adsorban miktarının bulunması, hem prosesin verimi hem de maliyetin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Hedef metallerin uzaklaştırılmasında, adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların miktarı da önemli rol almaktadır. Çalışmanın bu kısmında, farklı adsorban miktarları ile 55 mg/L konsantrasyonundaki krom(VI) çözeltileri ile bir seri deney yapılmıştır. Değişen adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır.



Şekil 3. SK kompoziti ile Cr(VI) giderilmesine adsorban miktarının etkisi (Adsorpsiyon şartları: 55 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, 20 ml adsorpsiyon ortamı, 0.01-0.1 g adsorban miktarı, 25 ± 1 °C ortam sıcaklığı, temas süresi 60 dakika)

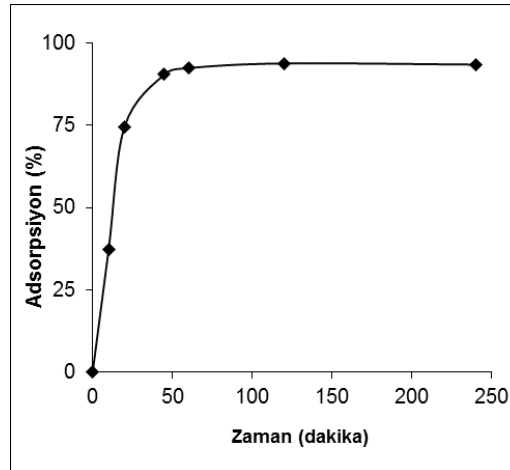
Figure 3. Effect of amount of adsorbent on removal of Cr(VI) with SK (Adsorption conditions: initial concentration of Cr(VI), 55 mg/L; 20 mL of adsorption medium; 0.01-0.1 g sorbent; contact time 60 minute, temperature, 25 ± 1 C, pH 2.1).

Şekil 3' deki grafik incelendiği zaman, adsorban miktarı arttıkça Cr(VI) uzaklaştırma miktarının da arttığı görülmektedir. 0.01 g adsorban kullanıldığında, % 47.66 olan krom giderimi; adsorban miktarı 0.04 grama çıkarıldığında zaman % 96' ya artmıştır. Belli bir plato değerine ulaşıldıktan sonra uzaklaştırılan Cr(VI) miktarında çok fazla değişiklik bulunmamıştır. Kullanılan adsorban miktarının artırılması ile birlikte yüzey alanı da artacağı için adsorbanın adsorpladığı Cr(VI) miktarı da artmaktadır. Adsorpsiyon

bir yüzey olayı olduğu için adsorpsiyonun verimi ve şiddeti de yüzey alanıyla doğrudan orantılıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda da benzer diyagramlar verilmiştir (Edebali, 2015; Pehlivan ve Kahraman 2012).

Temas süresinin krom(VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of contact time on Cr(VI) removal)

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğinden bahsedebilmek için, adsorpsiyonda incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Bu çalışmada, farklı temas sürelerinde, diğer tüm değişkenler sabit tutulmuş ve temas süresine karşı elde edilen metal uzaklaştırma yüzdeleri hesaplanmıştır. Farklı sürelerde; 0.04 g adsorban, pH' ı 2 olan 55 mg/L derişimindeki Cr(VI) çözeltisi ile karıştırılmış ve temas süresine karşı % adsorpsiyon grafiği çizilmiştir (Şekil 4). Grafik incelendiği zaman, temas süresi 0-60 dakika arasında iken giderilen metal miktarı zamanla artmakta, ancak 60 dakikanın sonunda zamanla % adsorpsiyon miktarı fazla artmamaktadır. Şekil 4' den de görüldüğü gibi, adsorbanın dış yüzeyinde adsorplanan Cr(VI) iyonları nedeniyle, başlangıç adsorpsiyon hızı çok yüksektir. Başlangıçta, adsorbanın adsorpsiyon merkezleri serbest olduğu ve geniş yüzey alanına sahip olduğu için, metal iyonları bu merkezlerle kolayca etkileşebilir ve bu yüzden başlangıçtaki Cr(VI) adsorpsiyonu hızlıdır. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezleri doldukça, metal iyonlarının adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru ilerlemesiyle metal tutma miktarı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon prosesi dengeye gelir. Başlangıç periyodundan sonraki yavaş adsorpsiyon, çözeltinin adsorban içine daha yavaş difüzyonu yüzünden olabilir (Zhu ve diğ., 2008; Pandey ve Mishra, 2011).



Şekil 4. SK kompoziti ile Cr(VI) giderilmesine zamanın etkisi (Adsorpsiyon şartları: 55 mg/L Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu, pH 2, 0.04 g adsorban miktarı, 20 ml adsorpsiyon ortamı, sıcaklık 25 ± 1 °C)

Figure 4. Effect of contact time on removal of Cr(VI) with SK (Adsorption conditions: initial concentration of Cr(VI), 55 mg/L; 0.04 g sorbent; temperature, 25 ± 1 °C 20 mL of adsorption medium; , pH 2).

Başlangıç konsantrasyonunun krom(VI) giderimi üzerine etkisi (Effect of initial Cr(VI) concentration on the adsorption process)

Bu çalışma farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılmış, birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı ile ulaşılan denge derişimleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Çizilen adsorpsiyon izotermelerinden izoterm verileri hesaplanmıştır. Bu verilerin izoterm modeline uygunluğunun belirlenebilmesi için, denge derişimi(C_e) ile C_e/q_e arasındaki ilişkinin incelenmesi gerekir. İzoterm eşitlikleri ve eğri oluşumu denklemleri Çizelge 1.'de verilmiş ve denge derişimi(C_e) ile C_e/q_e arasındaki ilişki açıklanmıştır. Eğrilerin eğimleri ve y eksenlerini kestiği değerlerden izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde; C_e , dengedeki Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/L); $q_e=x/m$, adsorban tarafından adsorplanan metal miktarını (mg/g) ifade etmektedir (Pehlivan ve Arslan, 2007)

Çizelge 1. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri
Table 1. Constants of the Freundlich, Langmuir, Scatchard and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models

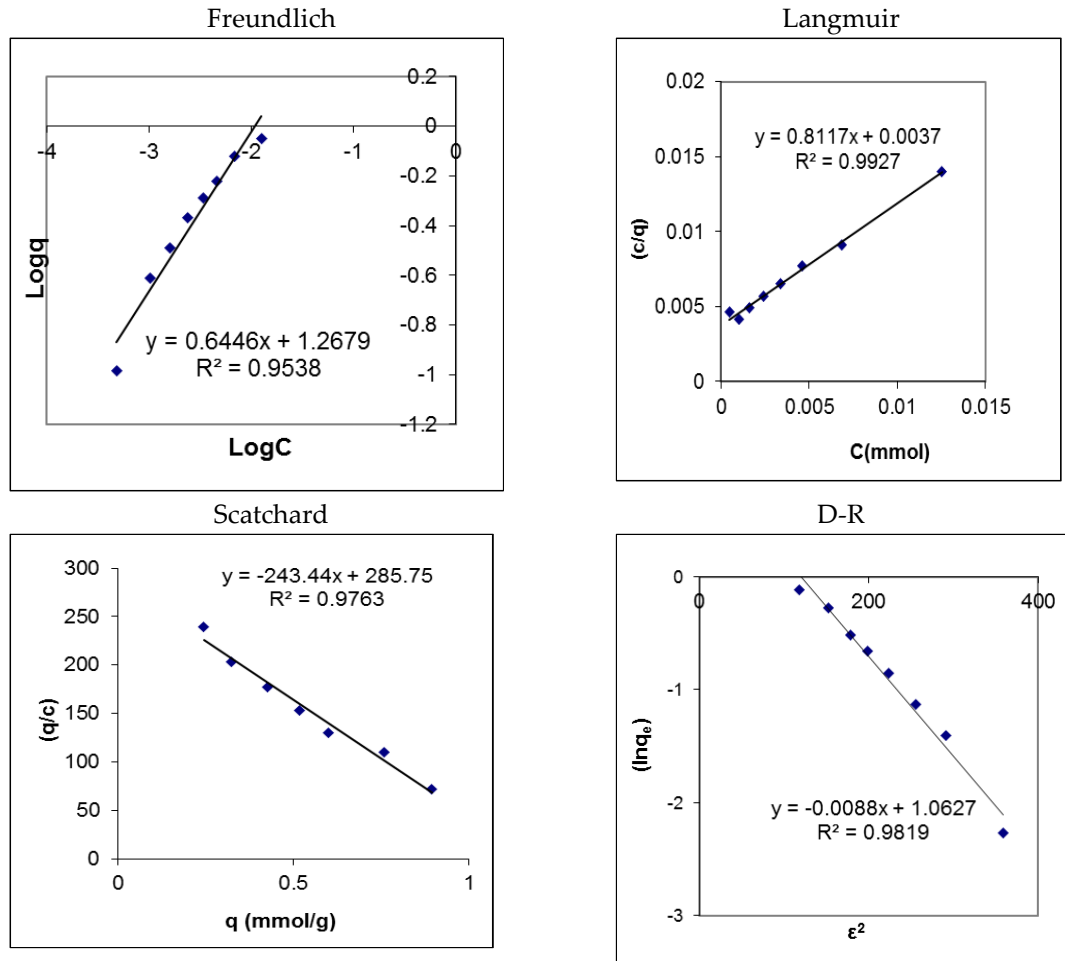
İzoterm Modeli	Lineer Eşitlik	Eğri	Parametreler		
Freundlich	Eşitlik 3. $\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log C_e$ vs $\log X/m$	k	N	R^2
Langmuir	Eşitlik 4. $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b}$	C_e/q_e vs. C_e	K_b	A_s (mg/g)	R^2
Scatchard	Eşitlik 5. $(qe/C_e) = Q_s K_s - q_e K_s$	qe vs. qe/C_e	K_s	Q_s (mg/g)	R^2
Dubinin Radushkevich (D-R)	Eşitlik 6. $\ln q_e = \ln X_m - K \varepsilon^2$ $\varepsilon: RT \ln(1+1/C_e)$ ε : Polanyi potansiyeli $E=(2K_1)^{-1/2}=\text{Adsorpsiyon Enerjisi}$	ε^2 vs. $\ln q_e$	K	E	R^2
			0.0068	8.5749	0.9819

Çizelge 2. Litetatürde verilen bazı adsorbanların Cr(VI) metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri
Table 2. Cr(VI) metal ion adsorption capacities of some adsorbents reported in literature.

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) of Cr(VI)	Referanslar
Karaçam kabuğu	15.8	Aoyama ve Tsuda, 2001
Çam iğneleri	21.5	Dakiky ve diğ., (2002)
Odun talaşı	15.823	Dakiky ve diğ., (2002)
Badem kabuğu	10.616	Dakiky ve diğ., (2002)
Kaktüs	7.082	Dakiky ve diğ., (2002)
Tahıl atığı	18.94	Low ve diğ., 2001
Atık yengeç kabukları	28.08	Niu ve Volesky, 2003
Üzüm sapsarı	59.8	Fiol ve diğ., 2003
Mantar	17.0	Fiol ve diğ., 2003
Zeytin çekirdeği	9.0	Fiol ve diğ., 2003
Soya fasulyesi küspesi	0.28	Daneshvar ve diğ., 2002
Akçaağaç talaşı	5.1	Yu ve diğ., 2003
Doğal montimorillonit kili	3.61	Akar ve diğ., 2009
Kaolinit	10.6	Bhattacharyya ve Gupta, 2006
Asitle aktive edilmiş kaolinit	13.9	Bhattacharyya ve Gupta, 2006
Kitosan-uçucu kül kompoziti	33.27	Wen ve diğ., 2011
Sepiolit	3.11	Bu çalışmada yapılmıştır.
Sepiolit-kitosan kompoziti (SK)	61.05	Bu çalışmada yapılmıştır.

Çizelge 1’de Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermelerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Scatchard izotermindeki Q_s adsorpsiyon kapasitesi (mg/g adsorban), K_s ise bağlanma sabitidir (Edebalı, 2015). Dubinin Radushkevich (D-R) izotermindeki E adsorpsiyon enerjisini (kJmol^{-1}) ve K adsorpsiyon enerji sabitini ifade etmektedir (Naiya ve diğ., 2009; Argun ve diğ., 2007). D-R

izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini (E_{ad} ; kJ/mol) hesaplamak mümkündür. Adsorpsiyon enerjisi $E_{ad} < 8$ kJ/mol ise adsorpsiyon prosesine fiziksel adsorpsiyon, $E = 8-16$ kJ/mol ise iyon değişimi, kompleks oluşumu, $E_{ad} > 16$ ise partikül difüzyonu hakimdir. Sepiolit-kitosan kompozitinin Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm grafikleri, Şekil 5' de verilmiştir. SK ile Cr(VI) sorpsiyonunda $E = 8.5749$ kJ/mol olarak bulunmuştur, bu da adsorpsiyona iyon değişimi, kompleks oluşumunun hakim olduğunu gösterir. SK adsorbanı ile gerçekleştirilmiş bu uzaklaştırma işlemini tanımlamaya, Scatchard ve Langmuir izotermelerinin uygun olduğu hesaplanan korelasyon katsayılarından görülmektedir. Bu izotermeler, adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu ve partikül yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Scatchard izotermine göre ham sepiolit ve kompozit için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Sepiolit için maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 3.11 mg/g olarak hesaplanırken, SK' nın maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 61.048 mg/g olarak hesaplanmıştır ve literatürde yer alan adsorbanların birçoğundan daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu Çizelge 2' deki verilerde de görülmektedir. Ham ticari sepiolitin adsorplama kapasitesi düşüktür ve toz halinde olduğu için çalışılması ve süzme işlemleri de, elde edilmiş olan SK kompozitine göre daha zordur. Elde edilen kompozitin (SK) Cr(VI) adsorplama kapasitesi de, ham sepiolitten oldukça fazladır. Bu sonuçlar aynı zamanda IR verileri ile de desteklenmektedir. Kompozitin yapısındaki Si-OH, Mg-OH, N-H, C-O, O-H gibi fonksiyonel grupların varlığı IR bantları ile de görülmekte ve kompozitteki bu fonksiyonel gruplarla Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Özellikle kitosan yapısından gelen N-H, C-O, O-H gibi fonksiyonel gruplar kompozitin (SK) adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır.



Şekil 5. Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich(D-R) izoterm grafikleri

Figure 5. Isotherm Graphs of Freundlich, Langmuir, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm grafikleri

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma sonucunda, sepiolit ile kitosandan üretilmiş olan kompozit ile Cr(VI) gideriminde verimli sonuçlar hesaplanmış ve tamamen çevreci olan bir adsorban olan SK kompoziti elde edilmiştir. Literatürde yer alan, doğal adsorbanlardan elde edilmiş diğer adsorbanlarla kıyaslandığında, gerekli optimizasyon şartları sağlandığı zaman büyük ölçekli adsorpsiyon uygulamalarında yer alabilme potansiyeli taşımaktadır. Sonuçları özetlersek; en yüksek giderim pH: 2.1' de elde edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 0.04 gram olarak 20 mL 55 mg/L Cr(VI) çözelti için belirlenmiş, yeterli adsorpsiyon veriminin sağlanması için gereken temas süresi ise 60 dakika olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) uzaklaştırmasının azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, Scatchard ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi ile hesaplanmış, Scatchard adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi bu izotermden hesaplanmıştır. Ham sepiolit Cr(VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi 3.11 mg/g olarak bulunurken, sepiolit-kitosan kompozitinin (SK) adsorplama kapasitesi 61.048 mg/g olarak bulunmuştur ve bu değer oldukça yüksektir. D-R izoterminden bulunmuş olduğumuz adsorpsiyon enerjisi değerimiz ($E=8.5749$ kJ/mol) SK' nın Cr(VI) adsorplama mekanizmasında rol oynayan mekanizmaların iyon değişimi, elektrostatik etkileşim ve kompleksleşme olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, farklı killer ve kitosan ile farklı kompozitler elde edilerek daha etkili, farklı kimyasal bileşime ve farklı yüzey morfolojisine sahip adsorbanlar geliştirilebileceğini göstermiştir. Böylece sulardaki her türlü ağır metal farklı yapıdaki kompozit adsorbanlarla kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akar, S. T., Yetimoglu, Y., Gedikbey, T., 2009, "Removal of Chromium (VI) Ions from Aqueous Solutions by using Turkish Montmorillonite Clay: Effect of Activation and Modification", *Desalination*, Vol. 244, 1-3, pp 97-108.
- Altun, T., Pehlivan, E., 2012, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Modified Walnut Shells", *Food Chemistry*, Vol. 132(2), pp. 693-700.
- Aoyama, M.; Tsuda, M., 2001, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Larch Bark", *Wood Science and Technology*, Vol. 35(5), pp. 425-434.
- Argun, M. E., Dursun, Ş., Özdemir, C., Karataş, M., 2007, "Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, pp. 77-85.
- Auta, M., Hameed, B.H., 2014, "Chitosan-Clay Composite as Highly Effective and Low-Cost Adsorbent for Batch and fixed-Bed Adsorption of Methylene Blue", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 237, pp. 352-361.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R.M., Adrian, D. D., 1999, "A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals", *Water Research*, Vol. 33 (11), pp. 2469-2479.
- Bektaş, N., Ağım, B. A., Kara, S., 2004, "Kinetic and Equilibrium Studies in Removing Lead ions from Aqueous Solutions by Natural Sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B112, pp. 115-122.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S., 2006, "Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45 (21), pp. 7232-7240.
- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H., Mahmood, Q., 2013, "Waste Biomass Adsorbents for Copper Removal from Industrial Wastewater-A Review", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 263, pp. 322-333.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002, "Selective Adsorption of Chromium(VI) in Industrial Wastewater Using Lowcost Abundantly Available Adsorbents", *Advances in Environmental Research*, Vol. 6(4), pp. 533-540.
- Daneshvar, N., Salari, D., Aber, S., 2002, "Chromium Adsorption and Cr(VI) Reduction to Trivalent Chromium in Aqueous Solutions by Soya Cake", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 94(1), pp. 49-61.

- Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namlı, H., Turan, P., Demirbaş, Ö., 2008, "Functionalized Sepiolite for Heavy Metal Ions Adsorption", *Desalination*, Vol. 230(1-3), pp. 248-268.
- Edebali, S., 2015, "Alternative Composite Nanosorbents Based on Turkish Perlite for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution", *Journal of Nanomaterials*, Article ID 697026, 7 pages, doi.org/10.1155/2015/697026.
- Edebali S., Kahraman H. T., 2016, "Yeşil Sentez Yöntemiyle Üretilmiş Gümüş Nanotanecik Yüklü Aktif Karbonun Cr(VI) Giderimindeki Performansının Değerlendirilmesi", *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Vol. 4(3), pp. 208-215.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2003, "Biosorption of Cr(VI) using Low Cost Sorbents", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 1(2), pp. 135-139.
- Gładysz-Plaska, A., Majdan, M., Pikus, S., Sternik, D., 2012, "Simultaneous Adsorption of Chromium(VI) and Phenol on Natural Red Clay Modified by HDTMA", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 179, pp. 140-150.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N. K., 2009, "Copper and Chromium(VI) Removal by Chitosan Derivatives-Equilibrium and Kinetic Studies", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 152 (2-3), pp. 440-448.
- Levankumar, L., Muthukumar, V., Gobinath, M.B., 2009, "Batch Adsorption and Kinetics of Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions by Ocimum Americanum L. Seed Pods", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161(2-3), pp. 709-713.
- Lewandowska, K., Sionkowska, A., Kaczmarek, B., Furtos, G., 2014, "Characterization of Chitosan Composites with Various Clays", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 65, pp. 534-541.
- Low, K.-S., Lee, C. K., Low, C. H., 2001, "Sorption of Chromium (VI) by Spent Grain Under Batch Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82(9), pp. 2128-2134.
- Monvisade, P., Siriphannon, P., 2009, "Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Cationic Dye Adsorption", *Applied Clay Science*, Vol. 42(3-4), pp. 427-431.
- Naiya, T. K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A. K., Das, S. K., 2009, "Saw Dust and NeemB as Low-Cost Natural Biosorbent for Adsorptive Removal of Zn(II) and Cd(II) Ions from Aqueous Solutions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148(1), pp. 68-79.
- Nameni, M., Alavi, Moghadam, M. R., Arami M., 2008, "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Wheat Bran", *International Journal of Environmental Science & Technology*, Vol. 5(2), pp. 161-168.
- Niu, H., Volesky, B., 2003, "Characteristics of Anionic Metal Species Biosorption with Waste Crab Shells", *Hydrometallurgy*, Vol. 71(1-2), pp. 209-215.
- Pandey S., Mishra, S.B., 2011, "Organic-Inorganic Hybrid of Chitosan/Organoclay Bionanocomposites for Hexavalent Chromium Uptake", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 361(2), pp. 509-520.
- Pehlivan, E., Arslan, G., 2007, "Removal of Metal Ions using Lignite in Aqueous Solution—Low Cost Biosorbents", *Fuel Processing Technology*, Vol. 88(1), pp. 99-106.
- Pehlivan, E., Kahraman, H.T., 2012, "Hexavalent Chromium Removal by Osage Orange", *Food Chemistry*, Vol. 133(4), pp. 1478-1484.
- Ramos, R. L., Juarez Martinez, A., Guerra Coronado, R. M., 1994, "Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on Activated Carbon", *Water Science and Technology*, Vol. 30 (9), pp. 191-197.
- Sabah, E., Celik, M.S., 2002, "Adsorption Mechanism of Quaternary Amines by Sepiolite", *Separation Science and Technology*, Vol. 37(13), pp. 3081-3097.
- Sargin, I., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T., C. Talip, 2015, "Preparation and Characterisation of Biodegradable Pollen–Chitosan Microcapsules and Its Application in Heavy Metal Removal", *Bioresource Technology*, Vol. 177, pp. 1-7.
- Sarin, V., Pant K.K., 2006, "Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark", *Bioresource Technology*, Vol. 97(1), pp. 15-20.

- Sarkar, M., Majumdar, P., 2011, "Application of Response Surface Methodology for Optimization of Heavy Metal Biosorption Using Surfactant Modified Chitosanbead, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 175, pp. 376-387.
- Türker A.R., Bağ H., Erdoğan B., 1997, "Determination of Iron and Lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with Sepiolite", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 357(3), pp. 351-353.
- Wen, Y., Tang, Z., Chen, Y., Gu, Y., 2011, "Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions using Chitosan-Coated fly Ash Composite as Biosorbent", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 175, pp. 110-116.
- Wu, Y.H., Li, B., Feng, S.X, Mi, X.M , Jiang, J.L, 2009, "Adsorption of Cr(VI) and As(III) on Coaly Activated Carbon in Single and Binary Systems", *Desalination*, Vol. 249(3), pp. 1067-1073.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2010, "A Review and Experimental Verification of using Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Selected Heavy Metals" *Journal of Environmental Management*, Vol. 91(4), pp. 798-806.
- Yu, L.J, Shukla, S.S, Dorris, K.L, Shukla, A, Margrave, J.L., 2003, "Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 100,(1-3), pp. 53-63.
- Zhu, B., Fan, T., Zhang, D., 2008, "Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solution by Citric Acid Modified Soybean Straw", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153(1-2), pp. 300-308.

FPGA TABANLI DİJİTAL HABERLEŞME SİSTEMLERİNİN SYSTEM GENERATOR ARACI İLE ANALİZİ

¹İbrahim IŞIK, ²Mehmet Emin TAĞLUK

^{1,2} İnönü Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği, 44000, Malatya, Türkiye
¹ibrahim.isik@inonu.edu.tr, ²mehmet.tagluk@inonu.edu.tr

(Geliş/Received: 01.06.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 02.10.2017)

ÖZ: Sayısal haberleşme sistemlerinde, verici tarafından iletilen verinin alıcı tarafına minimum hata ile ulaştırılması arzu edilmektedir. Ancak iletilen veri, kullanılan modülasyon tekniği, kodlama ve kanal yapısına dayalı çeşitli sebeplerden dolayı bozulmaya maruz kalmaktadır. Bu bozulma, iletim süresince alıcıya ulaşan hatalı bitlerin sayısının bütün bitlere oranı “bit hata oranı” BER olarak tanımlanmaktadır ve bu oran iletişim sisteminin kalitesini belirlemektedir. Günümüzde yapılan akademik çalışmalarda haberleşme sistemlerini analiz etmek için genellikle Matlab benzetim programları kullanılmaktadır. Ancak, bu şekilde yapılan ölçümlerin zaman alıcı olmasının yanı sıra benzetim programlarının da gerçek bir haberleşme sistemini tam olarak temsil etmediği düşünülmektedir. Bu sebeple, bir haberleşme sisteminin FPGA gibi paralel çalışan hızlı modüllerle gerçekleştirilmesi ve bu sistem üzerinden gerekli ölçümleri yapılmasının daha hızlı, gerçeğe yakın ve özgün olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma ile BPSK (iki seviyeli faz kaydırmalı anahtarlama) ve QPSK (dört seviyeli faz kaydırmalı anahtarlama) modellerine uyarlanabilen FPGA (Alan Programlanabilir Kapı Dizileri) tabanlı bir gömülü haberleşme sistem tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan sistem daha sonra FPGA tabanlı sistemleri analiz etmek için kullanılan Xilinx firmasının geliştirdiği System Generator aracı ile analiz edilmiştir. İletilen veri minimum hata ile tekrar elde edilmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Demodülasyon, FPGA, Modülasyon, Sayısal haberleşme sistemi

Analysis of FPGA Based Digital Communication Systems with System Generator Tool

ABSTRACT: In digital communication systems, it is desired that the data transmitted by the transmitter to reach at the receiving end with a minimum error. However, for some reasons which depend on the used modulation technique and channel type the data subject to corruption. This kind of corruption, so called “bit error rate”, is defined as the number of erroneous bits divided to the number of total received bits, and this rate determines the quality of the system. In the currently conducted academic studies analysis of communication system generally performed through simulation programs. It is considered that the simulation programs may not represent a real communication system. Also the values measured in this way are quite time consuming. However, it is believed that realizing communication systems with parallel processing and fast modules such as FPGA and performing measurements of communication system on this modules will be much faster, closer to real and original.

The design of an FPGA (Field Programmable Gate Arrays) based adaptable embedded communication system which BPSK (binary phase shift keying) and QPSK (quadrature PSK) are realized with this study. Designed system analyzed with System Generator Tool which is developed by Xilinx company and used to analyze FPGA based systems. Transmitted information is tried to obtain at received site with minimum error.

Key Words: Demodulation, FPGA, Modulation, Digital communication system

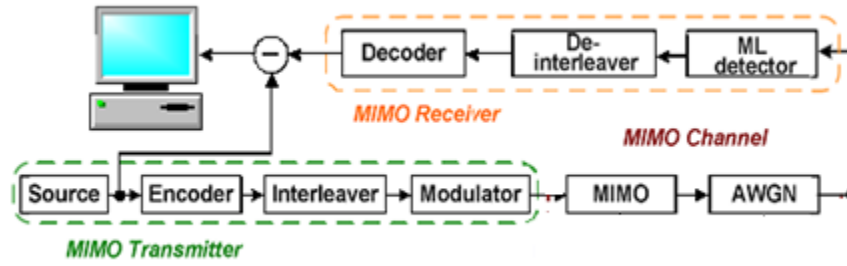
GİRİŞ (INTRODUCTION)

Haberleşme sisteminde kullanılan modülasyon biçimi (sembollerin yapısı) sistemin verimini ve kalitesini etkileyen önemli bir kriterdir. Araştırmacılar iletişim sisteminin kalitesini, veriyi daha çok mümkün olan en düşük bit hata oranı ile fazla elektriksel güç kullanmadan karşı tarafa iletilmesi olarak ifade etmişlerdir (Masud ve diğ., 2010). Bu bağlamda birçok araştırma yapılmış ve çeşitli modülasyon biçimleri için sinyal gürültü oranı (SNR) ve bit hata oranı (BER) değişimleri ölçülmüştür (Roy, 2012).

Sembol tabanlı iletişimi sağlayan sistemlere yönelik birçok çalışma literatürde mevcuttur. Bazı çalışmalarda Dik Frekans Bölmeli Çoğullama (OFDM) ile Faz Kaydırmalı Anahtarlama (PSK) ve Karesel Genlik Modülasyonu (QAM) tekniklerinin kullanıldığı bir sistemi analiz ederek, bu iki modülasyon teknikleri için sistemin BER değerleri karşılaştırılmış ve sonuçta QAM'in daha iyi bir performansa sahip olduğu ifade edilmiştir. Bazı çalışmalarda ise sembol başına düşen bit sayısı artırılarak PSK ve QAM'in 16PSK, 16QAM ve 32QAM gibi modülasyon çeşitleri için BER ve sembol hata oranı (SER) analizleri yapılmış ve sonuçta yine QAM'in daha iyi bir performansa sahip olduğu ancak yüksek mertebe anahtarlama modellerinde düşük mertebe anahtarlama modellerine göre daha yüksek hata oranları elde edildiği ifade edilmiştir. (Masud ve diğ., 2012; Sharma ve Srivastava, 2013). Son zamanlarda mobil multi-medya araçlarına olan talebin artmasıyla artık QAM'in yetersiz kaldığı ve dolayısıyla daha geniş bantlı sistemlere ve farklı modülasyon tekniklerine ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır. Bu bağlamda QAM ve PSK teknikleri için farklı karakteristiğe sahip AWGN, RAYLEIGH ve RICIAN gibi kanalları kullanarak (denenerek) sistemin BER açısından performansını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır (Babu ve Rao, 2011). Yapılan analizler sonucunda en iyi performansın AWGN kanal karakteristiği olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, araştırmacılar Kod bölmeli Çoklu Erişim (W-CDMA)'de farklı kodlar (PN, Altın ve Walsh) kullanarak sistemin BER analizini yapmış ve bu analizlere göre en iyi sistem performansının Walsh kodu kullanılarak elde edildiği tespit edilmiştir (Samundiswary ve Kalyan, 2012).

Yapılan bu çalışmalar incelendiğinde W-CDMA bir sistemde AWGN bir kanal ve Walsh kodu ile kodlanmış sistemlerin daha iyi bir performansa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple yeni bir sistem tasarlanırken yapılan bu çalışmaların sonuçları dikkate alınarak farklı teknikler ile sistemin performansını arttırmaya yönelik çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir. Literatüre bakıldığında bu çalışmaların çoğunda bir sembol ile daha fazla verinin gönderilmesi amaçlanmıştır. Ancak mevcut sistemlerde fazla veri gönderme işlemi sonucunda sistemin BER değerinin artmasına ve dolayısıyla arzu edilen değerün üstüne çıkmasına neden olduğu görülmüştür (Roy, 2012). Veri aktarım kapasitesi açısından aktif olarak kullandığımız sistemler günümüzde de multimedya iletişim ihtiyacını yeterli bir şekilde karşılamamakta ve dolayısıyla sembol tabanlı iletişim teknolojisi üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Literatürde teorik çalışmalara paralel olarak FPGA tabanlı haberleşme sistem tasarımları da geliştirilmiştir. Bu çalışmalara da (Alimohammad ve diğ., 2008; Alimohammad ve Fard, 2014) tarafından GVA-290 board FPGA kullanılarak yapılan çok girişli çok çıkışlı (ÇGÇÇ) 2x2'lik sistem modeli örnek olarak verilebilir. Bu sistemin çalışma mantığını açıklayan blok diyagram Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu çalışmada farklı sönmülemeli kanal modelleri için 4-QAM (dördün karesel genlik modülasyonu) ve kaynak kodu olarak Golay kodlama tekniği kullanılarak testler yapılmıştır.



Şekil 1. FPGA tabanlı çok girişli çok çıkışlı (ÇGÇÇ) 2x2'lik sistem modeli (Alimohammad ve Fard, 2014)

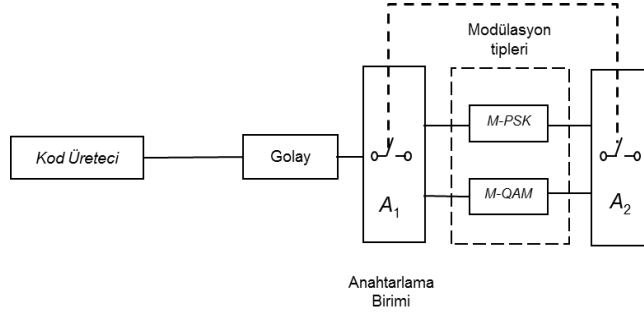
Figure 1. FPGAbased multi input multi output (MIMO) 2x2 system model (Alimohammad and Fard, 2014)

Bu testler sonucunda ise tasarlanan sistem ile 10 saniyede yapılan ölçümlerin benzetim programları ile 3 günde yapılabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca FPGA ile tasarlanan sistem ile alınan sonuçların maliyetinin normal donanımsal iletişim sistemlerin maliyetinden çok ucuz olması bu sistemin diğer bir avantajıdır. Literatürde FPGA ile gömülü haberleşme sistemi tasarımını konu edinen çalışmalar mevcuttur (Kanirkar ve Sarvaiya, 2009). Bu çalışmada AWGN bir kanalda PSK modülasyonu kullanılarak farklı pseudo (sözde) kodlar (GOLD, MLS & Barker) için BER hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Burada yapılan çalışmada ise ilk olarak Şekil 2'deki gibi farklı modülasyon çeşitleri için FPGA ile bir alıcı-verici (transreciever) iletişim sistemi gerçekleştirilmiş ve modüle edilen sinyal demodülasyon birimi ile tekrar elde edilmiştir. Tasarlanan bu sistemin BER analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Günümüzde yapılan akademik çalışmalarda haberleşme sistemlerinin analizi genellikle Matlab benzetim programları kullanılarak yapılmaktadır. Ancak, bu şekilde yapılan ölçümlerin zaman alıcı olmasının yanı sıra benzetim programlarının da gerçek bir haberleşme sistemini tam olarak temsil etmediği düşünülmektedir. Bu sebeple, bir haberleşme sisteminin FPGA gibi paralel çalışan hızlı modüllerle gerçekleştirilmesi ve bu sistem üzerinden gerekli ölçümlerin yapılmasının daha hızlı, gerçeğe yakın ve düşük bir bütçe ile gerçekleştirileceği düşünülerek bu çalışma yapılmıştır.

HDL KODLAYICI ve SYSTEM GENERATOR ARACI (HDL CODER and SYSTEM GENERATOR TOOL)

FPGA sistemleri için günümüzde iki çeşit yazılım kullanılmaktadır. Bunlar, VHDL (Very High Speed Integrated Circuit Hardware Description Language) ve Verilog yazılımlarıdır. Ancak iki yazılım türü de FPGA'nın çalışma mantığı dolayısı ile kullanıcıyı sınırlandırmaktadır. Çünkü FPGA, yapısı itibarı ile flip flop, kapılar ve toplayıcı, çıkarıcı shift register gibi lojik operatörler ile işlem yapan lojik hücrelerden oluşmaktadır. Bu yüzden kullanıcı, bir sistem tasarlarken bu yapıları kullanmak zorunda kalmaktadır. İşte bu durumun üstesinden gelebilmek için FPGA ve Matlab yazılım firmaları son yıllarda bir takım ortak araçlar geliştirmişlerdir. Çünkü Matlab geniş kütüphanesi ile kullanıcıya sayısız işlem kabiliyeti sağlarken, FPGA ise tasarlanan sistemlerin analizlerinin gerçeğe daha yakın ve hızlı olmasını sağlamaktadır. Bunlardan System Generator ve HDL Coder araçları en son geliştirilen araçlar arasında yer almaktadır. FPGA'nın bahsedilen sınırlayıcı yapısı çalışmanın konusu olan farklı modülasyon, demodülasyon ve kodlayıcı türlerinin analizleri için de çalışmayı sınırlamıştır. Ancak söz konusu System Generator ve HDL Coder araçları ile bu analizleri yapmak kısmen de olsa mümkün olmaktadır.

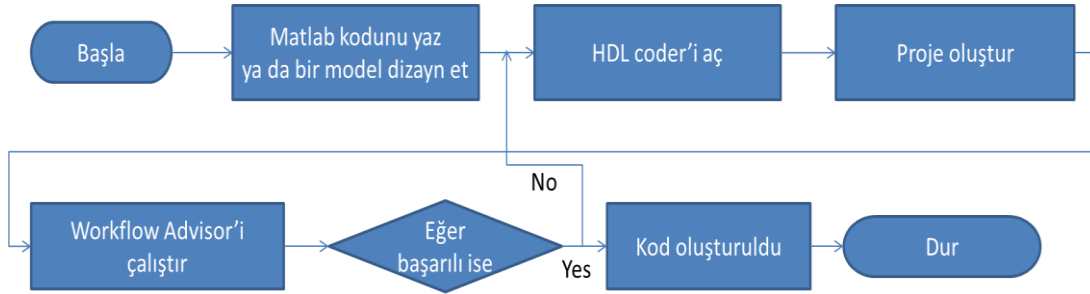


Şekil 2. Modülasyon modülü

Figure 2. Modul Modulation

HDL Kodlayıcı (HDL Coder)

HDL Coder Matlab içerisinde gömülü olarak gelen bir araçtır. Bu araç ile Matlab’da yazılan kodlar Verilog veya VHDL’e kolay bir şekilde dönüştürülebilmektedir. Dönüştürülen bu kodlar daha sonra FPGA’ya gömülerek istenilen analizler kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Ancak HDL Coder ile dönüştürülen Matlab kodlarının FPGA da karşılığı olmak zorundadır. Örneğin Matlab da iki sayı adder komutu ile toplanırken bunu VHDL’e dönüştürdüğümüzde toplayıcı operatörü kullanılmaktadır. Dolayısı ile bu araç da aslında yeteri kadar esnek bir araç değildir (Akhtar, 2016). Şekil 3’de HDL Coder ile Matlab kodlarının VHDL’e nasıl dönüştürüleceğini gösteren bir blok şema verilmiştir.

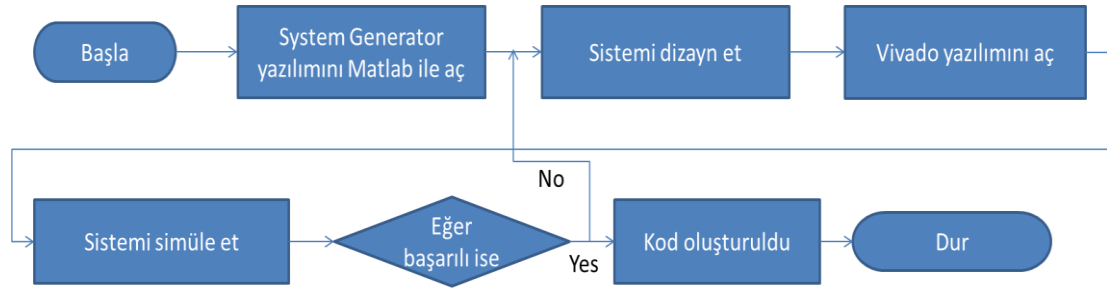


Şekil 3. Matlab kodlarının VHDL’e dönüştürülmesi

Figure 3. Conversion of Matlab codes to VHDL

Sistem Generator Aracı (System Generator Tool)

System Generator aracı ise Xilinx firması tarafından sonradan geliştirilmiş Matlab yazılımına entegre edilen bir araçtır. Bu araç ise gateway in ve gateway out gibi FPGA’da kullanılan komutlar ile Matlab komutlarının birlikte kullanıldığı bir yazılımdır. Bu çalışmanın birçok adımında bu araç kullanılmıştır. Şekil 4’te System Generator aracının nasıl kullanılacağını gösteren bir blok şema verilmiştir.



Şekil 4. System Generator aracı ile FPGA tabanlı kod oluşturulması

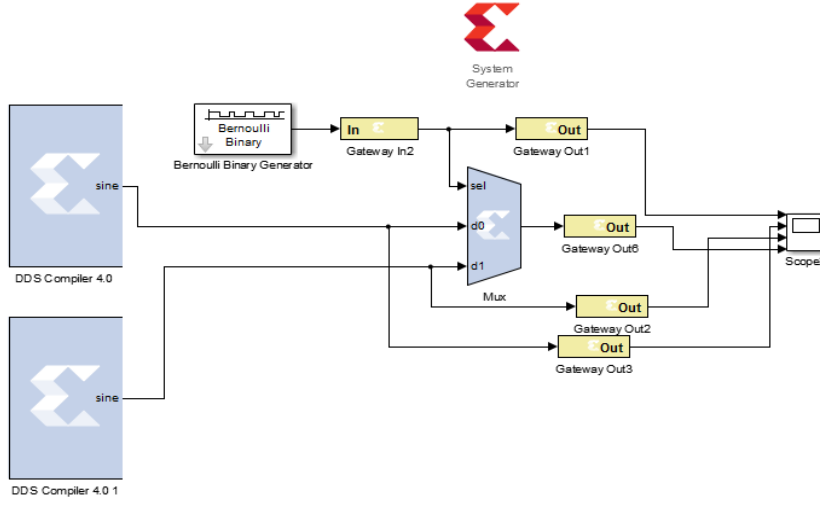
Figure 4. FPGA based code construction with system generator tool

FPGA İLE TASARLANAN İLETİŞİM SİSTEM ANALİZİ (ANALYSIS OF COMMUNICATION SYSTEM DESIGNED WITH FPGA)

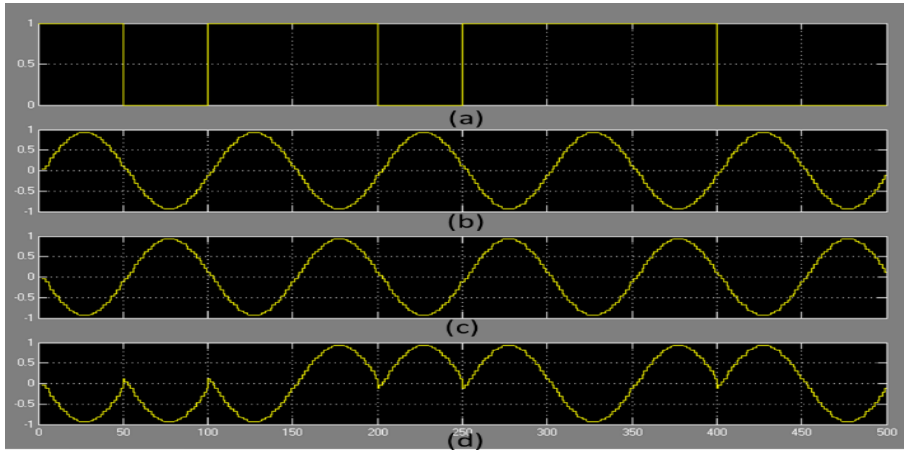
Haberleşme sistem analizlerinin genelde Matlab/Simulink programları ile yapıldığı ve benzetim programlarının gerçek bir haberleşme sistemini temsil etmediği böylece yapılan analiz işlemlerinin oldukça uzun zaman aldığı, gerçek sistemlerin de çok pahalı olduğu birçok araştırmacı tarafından dile getirilmiştir (Alimohammad ve diğ., 2008; Alimohammad ve Fard, 2014), (Kanirkar ve Sarvaiya, 2009). Bu çalışmada FPGA ile önce modülasyon ve daha sonra ise demodülasyon modülleri tasarlanarak bir iletişim sistemi oluşturulmuştur. Sistem tasarlanırken, benzetim ve teorik çalışmalarda en iyi sonuçları veren BPSK, QPSK modülasyon ve demodülasyon modelleri kullanılmıştır. Bu kapsamda FPGA'ya gömülen programlar hem VHDL dilinde yazılarak hem de System Generator aracı ile Matlab'dan dönüştürülerek elde edilmiştir. Yazılan programlar Xilinx firmasına ait Spartan 3E Starter Kit'inin 500 modeline gömülerek yine Xilinx firmasına ait Vivado programının 2013.1 sürümü ile test edildikten sonra kite gömülmüştür.

Modülasyon Modülü (Modulation Modul)

İlk olarak gerek teorik gerekse de benzetim çalışmalarında hata oranı en az çıkan BPSK modülasyon tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bu sistem için FPGA da en sık kullanılan Mux bloğu kullanılmıştır. Mux'un çalışma mantığı ise şu şekildedir. Sel (Selection) seçme girişine gelen sayıya göre girişler arasından seçim yapıp bunu direk çıkışa aktarmaktadır. Modülasyon işleminin iletilen bilgi sinyalleri ile taşıyıcı sinyalin (sinüzoidal sinyal) anahtarlanması şeklinde olduğu bilinmektedir. Böylece BPSK modülasyon için Şekil 5'te görüldüğü gibi birbiri arasında 180° faz farkı olan iki sinüzoidal sinyal kullanılmış ve seçme girişine gelen bite göre anahtarlama yapılmıştır. Modülasyon sonucu Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Mux'un Sel girişine gelen bit değerine göre giriş anahtarlanarak çıkışta gösterilmiştir. Şekil 6.(a)'da iletilen bilgi sinyali Şekil 6.(b) ve (c)'de birbiri arasında 180° faz farkı olan iki sinyal ve Şekil 6.(d)'de ise bu sinyallere göre anahtarlanmış, yani modüle edilmiş, sinyal gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere giriş sinyaline 1 geldiğinde (c) sinyali 0 geldiğinde ise (b) taşıyıcı sinyali anahtarlanmaktadır.

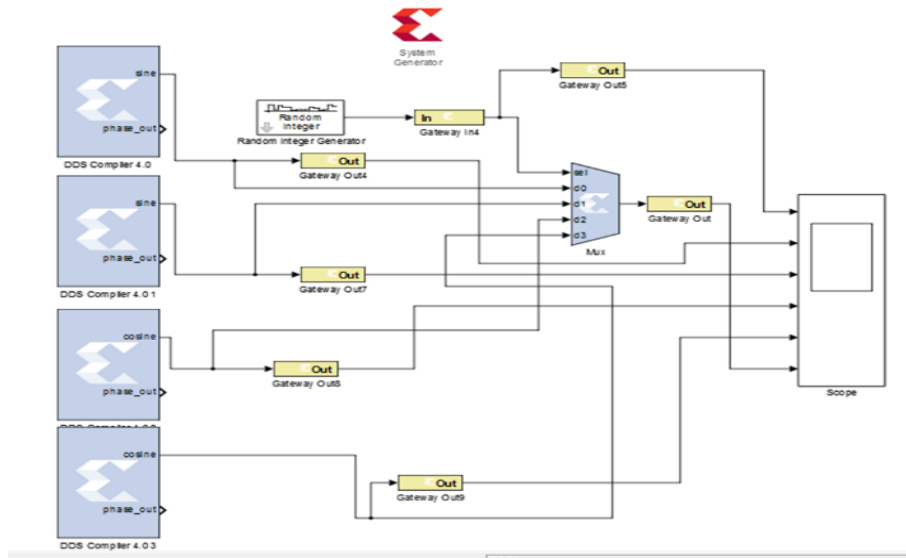


Şekil 5. System Generator ile BPSK modülasyonu tasarımı
 Figure 5. Design of BPSK modulation with system generator



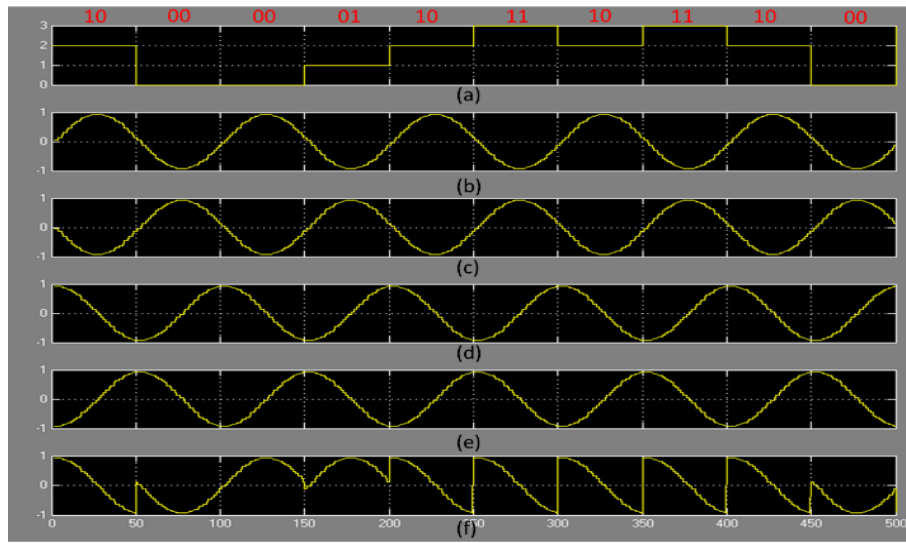
Şekil 6. BPSK çıkışı (a) Bilgi bitleri, (b), (c) 180° faz kaydırmalı sinüs dalgaları (d) Modüle edilmiş sinyal
 Figure 6. Output of BPSK (a) information bits, (b), (c), sinus waves with 180° phase shift (d) modulated signal

İkinci olarak ise teorik ve benzetim çalışmalarında BPSK ile aynı sonucu veren QPSK modülasyon için Şekil 7'deki gibi bir model tasarlanmıştır. Tasarlanan bu sistem ile elde edilen modüle edilmiş sinyal Şekil 8'de gösterilmiştir. Şekil 8.a'da 0 ile 3 arasında rastgele sayılar üreten bir random generator kullanılmış ve bu generator FPGA'da kullanılan Multiplex'in select girişine bağlanmıştır. Böylece Mux bloğu 0-3 arasında gelen sayıya göre anahtarlama yapmaktadır. QPSK modülasyon için işlem yapıldığından 0 ile 3 arasındaki bu sayılar bilgi biti olarak; 0=00, 1=01, 2=10, 3=11 bitlerini temsil etmektedir. Şekil 8. b, c, d ve f'de birbiri arasında 90° faz farkı olan dört sinüzoidal sinyal ve Şekil 8.f'de ise iletilen bilgi bitlerine göre modüle edilmiş sinyal görülmektedir.



Şekil 7. System Generator ile QPSK modülasyon tasarımı

Figure 7. Design of QPSK modulation with system generator

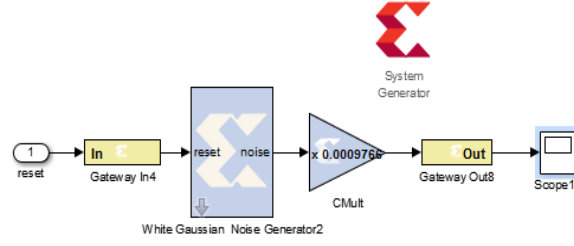


Şekil 8. QPSK çıkışı (a) Bilgi bitleri, (b), (c), (d), (e) 90° faz kaydırmalı sinüs dalgaları (f) Modüle edilmiş sinyal

Figure 8. QPSK output (a) information bits, (b), (c), (d), (e) sinus waves with 90° phase shift (f) modulated signal

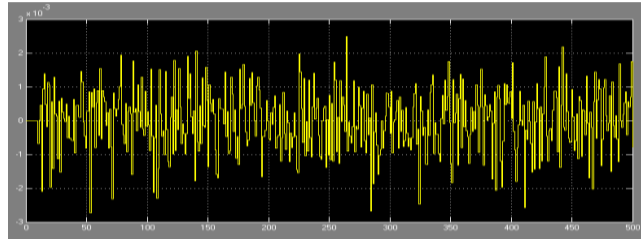
Kanal Modülü (Channel Modul)

Kanal modülü için gerek teorik gerekse de benzetim sonuçlarında Rayleigh ve Richian kanallara göre çok daha iyi sonuç veren AWGN kanal modeli kullanılmıştır. System Generator aracında, AWGN kanal modelinin tasarımı için Box-Muller Algoritması ve Merkezi Limit Teoremleri (Central Limit Theorem) kullanılmıştır. Box-Muller tasarımı için ise yine FPGA tasarımlarında sıklıkla kullanılan LFSR (Lineer Feed Back Shift Register) ve ROM bloğu kullanılarak rastgele değişkenler üretilmiştir. AWGN kanal modeli tasarımı için ise Şekil 9'daki gibi bir kanal modeli tasarlanmış ve gürültü eklenmiş kanal sonucu Şekil 10'da gösterilmiştir. Modüle edilen sinyal demodüle edilemediğinden Şekil 9'dan da görüldüğü gibi gürültü sinyali 0.001 gibi bir sayı ile çarpılarak genliği düşürülmüştür.



Şekil 9. AWGN kanal modülü

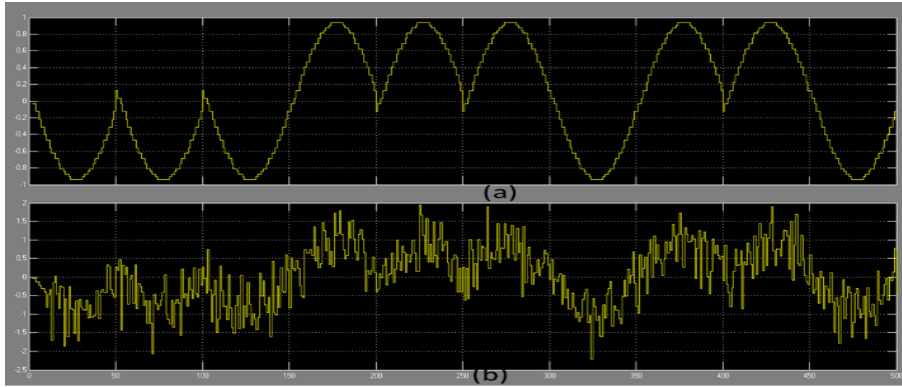
Figure 9. AWGN channel Modul



Şekil 10. AWGN kanal çıkışı

Figure 10. AWGN channel output

Modüle edilmiş sinyal AddSub bloğu kullanılarak AWGN modülünün çıkışındaki gürültü sinyali ile toplandıktan sonra Şekil 11'deki sinyal elde edilir.



Şekil 11. (a) BPSK ile modüle edilmiş sinyal, (b) AWGN eklenmiş sinyal

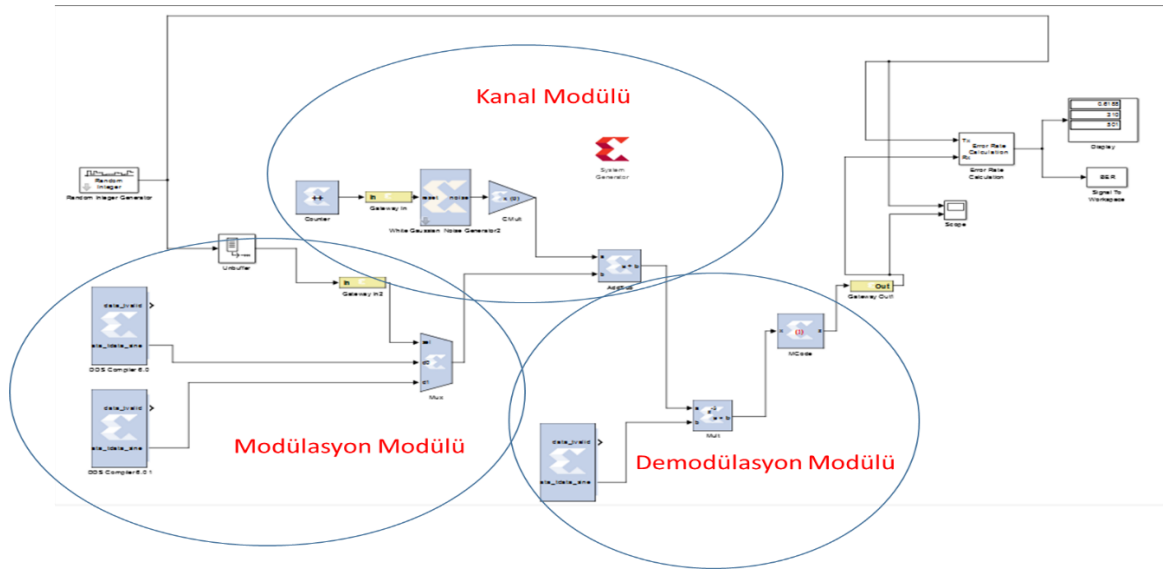
Figure 11. (a) Modulated signal with BPSK, (b) AWGN added signal

Demodülasyon Modülü (Demodulation Modul)

Demodülasyon işlemi için sinüzoidal bir sinyal kullanılmıştır. Modüle edilip gürültü eklenen sinyal Mult bloğu ile sinüzoidal sinyal ile çarpılarak Şekil 12'de görüldüğü gibi demodülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinyal, sinüzoidal bir sinyal ile çarpıldıktan sonra belirlenen eşik değerine göre çıkış sinyali oluşturulmuştur. Bu eşik değeri için ise System Generator araçlarından Mcode bloğu kullanılarak aşağıdaki basit kod yazılmıştır. Demodülasyon işleminden sonra çıkış sinyali Şekil 13'de görüldüğü gibi iletilen bilgi sinyali ile birlikte verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi iletilen ve alınan semboller arasında semboller arası girişimi engellemek için bir sembol iletim süresi gecikme koyulmuştur. Ayrıca

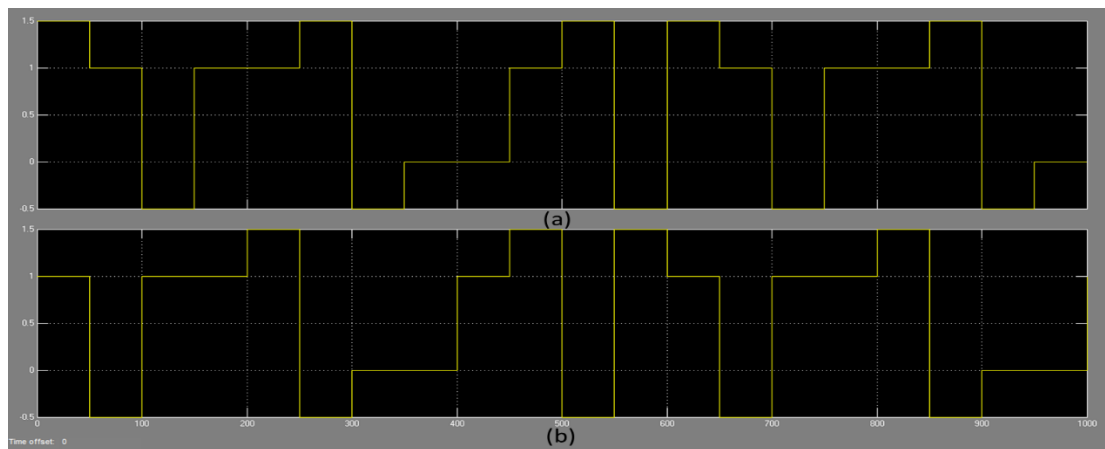
bu örnekte sinyallerin daha net görülebilmesi için 50 sn de bir örnek alınacak şekilde 20 örnek üzerinden analiz yapılmıştır.

```
function z = aFn(x)
    if 1 >= x > 0
        z = 1;
    elseif 2 >= x > 1
        z = 2;
    elseif 3 >= x > 2
        z = 3;
    else
        z = 0;
    end
end
```



Şekil 12. Modülasyon-kanal-demodülasyon işlemlerin birlikte gösterilmesi

Figure 12. Observation of modulation-channel-demodulation processes



Şekil 13. (a) İletilen bilgi sinyali, (b) alınan bilgi sinyali

Figure 13. (a) Transmitted information signal, (b) received information signal

BULGULAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Yapılan literatür taramasından anlaşıldığı üzere haberleşme sistemlerinin performansları genelde Matlab/Simulink programları ile analiz edilmektedir. Benzetim programlarının gerçek bir haberleşme sistemini temsil etmediği varsayımı ile bu çalışma yapılmıştır. Yapılan detaylı literatür taraması sonucunda gömülü sistemler ile haberleşme sistemlerini analiz eden çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalar arasında FPGA tabanlı bir haberleşme sisteminin tasarlanıp ve performansının analiz edildiği bir çalışmada (Alimohammad ve Fard, 2014) bir haberleşme sisteminin FPGA gibi paralel çalışan hızlı modüllerle gerçekleştirilmesinin daha hızlı ve gerçeğe yakın olacağı ifade edilmiştir. Bu doğrultuda FPGA kullanarak bir iletişim sistem modeli oluşturulmuş ve oluşturulan sistem Xilinx firmasına ait System Generator aracı ile analiz edilmiştir. Modelde benzetim ve teorik çalışmalardan en iyi sonucun elde edildiği BPSK ve QPSK modülasyon, demodülasyon ve AWGN kanal modelleri kullanılmıştır. FPGA ile analiz edilen sistemde gönderilen bit sayısı (1 milyon) dikkate alındığında analiz süresinin benzetim ve teorik sonuçlara göre çok daha kısa sürede gerçekleştirildiği de gözlemlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, FPGA tabanlı gömülü haberleşme sistem tasarım ve analizinin dezavantajları olduğu sonucuna da varılmıştır. Çünkü FPGA çalışma mantığı dolayısı ile kullanıcıyı sınırlandırmaktadır. FPGA'nın bahsedilen sınırlayıcı yapısı bu çalışmanın konusu olan haberleşme sistemlerinin analizleri için de yapılan çalışmayı sınırlamıştır. Ancak daha önceki bölümlerde detaylı olarak anlatılan System Generator ve HDL Coder araçları ile bu analizler kısmen de olsa yapılmıştır. Ancak ileride bu araçlar haberleşme sistemleri için yeniden tasarlanarak geliştirilirse bu araçlar daha verimli olarak kullanılabilir. Özetle, eğer analiz edilecek sistemde daha çok hız ön plandaysa ve yine yapılan analizler yüksek bütçeli ise o zaman FPGA ile analiz tercih edilebilir. Ayrıca FPGA ile analiz edilen sistemin benzetim programlarının aksine gerçeğe daha yakın değerler verdiği de göz ardı edilmemelidir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Tübitak'ın 115E663 nolu projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Tübitak'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Alimohammad, A., Fard, S. F., 2014, "FPGA-Based Bit Error Rate Performance Measurement of Wireless Systems", *IEEE Transactions On Very Large Scale Integration (VLSI) Systems*, Vol. 22(7), pp. 1583-1592.
- Alimohammad, A., Fard, S. F., Cockburn, B. F., 2008, "Hardware-based Error Rate Testing of Digital Baseband Communication Systems", *IEEE International Test Conference*, Santa Clara, CA, USA, , pp. 4244-4203, 28-30 October 2008.
- Akhtar, A., PhD, Field Application Engineer, <https://www.nutaq.com/matlab-hdl-coder-xilinx-system-generator>, Erişim tarihi 16.10.2016.
- Babu, A. S., Rao, K.V. S., 2011, "Evaluation of BER for AWGN, Rayleigh and Rician Fading Channels under Various Modulation Schemes", *International Journal of Computer Applications*, Vol. 26, No.9.
- Kanirkar, N. B., Sarvaiya, J. N., 2009, "BER vs SNR Performance Comparison of DSSS-CDMA FPGA Based Hardware with AWGN, Spreading Codes & Code Modulation Techniques", *International Journal of Electronic Engineering Research*, Vol 1 (2), pp. 155-168.
- Masud, M. A., Samsuzzaman M., Rahman M. A., 2010, "Bit Error Rate Performance Analysis on Modulation Techniques of Wideband Code Division Multiple Access", *Journal of Telecommunications*, Vol. 1 (2), pp. 22-29.

- Roy, T., K., 2012, "Comparative BER Performance Analysis of OFDM System Using M-PSK and M-QAM Modulation Schemes over AWGN Channel", *International Journal of Computing Communication and Networking Research*, Vol. 1(4).
- Sharma, D., Srivastava, P., 2013, "OFDM Simulator Using MATLAB", *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Vol. 3 (9), pp. 493-496.
- Samundiswary, P., Kalyan, V., 2012, "Performance Analysis of WCDMA using Different Spreading Codes", *International Journal of Computer Applications*, Vol. 38 (10), pp. 8-11.



EFFECTS OF THE GRADATION MAPS OBTAINED BY TWO DIFFERENT METHODS ON THE LAND CONSOLIDATION PROJECTS IN TURKEYS

¹Mevlüt UYAN, ²Tayfun ÇAY

¹Selçuk University, Directorate of Construction & Technical Works, Campus, Selçuklu, Konya, TURKEY

²Selçuk University, Department of Geomatic Engineering, Campus, Selçuklu, Konya, TURKEY

¹muyan@selcuk.edu.tr, ²tayfuncay@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 04.07.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 09.08.2017)

ABSTRACT: Land consolidation (LC) can be defined as rearranging the rural area in line with the needs of the society and individuals according to the needs of the developing agricultural technology, and taking all necessary measures to enable agricultural enterprises to work more efficiently. Reallocation quantity depends on the agricultural land valuation. In Turkey, LC projects are performed by different two legal institutions and these institutions use different methods for the production of gradation maps. The purpose of this study was to determine and evaluate effects of different gradation maps obtained by the two different methods for two different legal institutions for the same project area. According to finding in this study, the results of both methods are seen as close to each other. First, in the study area, there were 1216 cadastral parcels. The number of the parcels after application of Law 3083 decreased to 614 in the 35 new blocks. Furthermore, the number of parcels decreased to 749 in the 35 new blocks after the application of Law 5403. Models were compared in terms of parcel sizes. In the reallocation according to the two methods, differences according to the average squares are below that specified in the regulations error limit. This case demonstrates the applicability of both methods. So, law 3083 "Agrarian Reform Act for Land Arrangements in Irrigation Areas" and law 5403 "Soil Conservation and Land Use" should be combined under the same framework. New regulations for this case will relax practitioners.

Key Words: Agricultural land gradation, Land consolidation, Land reallocation.

Türkiye’de İki Farklı Yöntemle Elde Edilmiş Derecelendirme Haritalarının Arazi Toplulaştırma Projelerine Etkisi

ÖZ: Arazi toplulaştırması (AT), gelişen tarımsal teknolojinin ihtiyaçlarına göre toplumun ve bireylerin ihtiyaçları doğrultusunda kırsal alanın yeniden düzenlenmesi ve tarımsal işletmelerin daha verimli çalışması için gerekli önlemlerin alınması olarak tanımlanabilir. Yeniden dağıtım miktarları tarımsal alanların derecelendirilmesine bağlıdır. Türkiye’de AT projeleri iki farklı yasal kurum tarafından gerçekleştirilmektedir ve bu kurumlar derecelendirme haritalarının oluşturulmasında farklı yöntemler kullanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, aynı proje alanında iki farklı yasal kurum için iki farklı yöntemle elde edilen derecelendirme haritalarının etkilerini belirlemek ve değerlendirmektir. Bu çalışmadaki bulgulara göre, her iki yöntemin sonuçları birbirine yakın olarak görülmektedir. İlk olarak, çalışma alanında, 1216 kadastral parsel vardı. 3083 sayılı Kanunun uygulanmasından sonra parsellerin sayısı 35 yeni blokta 614’e düşmüştür. Ayrıca, 5403 sayılı Kanunun uygulanmasından sonra 35 yeni blokta parsel sayısı 749’a düşmüştür. Modeller parsel büyüklükleri açısından karşılaştırılmıştır. İki yöntemle yeniden dağıtımda, ortalama kareler yöntemine göre farklar yönetmelik hata sınırında belirtilenin altındadır. Bu durum, her iki yöntemin uygulanabilirliğini göstermektedir. Bu nedenle, 3083 sayılı "Sulama Alanlarında Arazi Düzenlemeleri için Tarım Reformu Yasası" ve 5403 sayılı "Toprak Koruma

ve Arazi Kullanımı Kanunu" aynı çerçeve altında birleştirilmelidir. Bu durum için yapılacak yeni düzenlemeler uygulayıcıları rahatlatacaktır.

Anahtar Kelimeler: Tarımsal arazi derecelendirme, Arazi toplulaştırma, Yeniden dağıtım.

INTRODUCTION

The agricultural sector is the primary source of economic activity for rural areas in Turkey. Therefore, the agricultural sector is the driving force behind rural development efforts as well as being an important element of national development (Cay and Uyan, 2013). The majority of Turkish people are employed in agriculture (Bayrakçı and Koçar, 2012), which has a share, according to 2007 data, of about 8.9% of GDP, and approximately 23.2% of the total population are engaged in this important sector (TUIK, 2008).

In Turkey, 8.5 million ha can be irrigated economically. However, only 4.8 million ha are being irrigated at present. The average farm size was 10 ha in 1950, 6.8 ha in 1980, 5.9 ha in 1990 and 6.1 ha in 2001; the numbers of farms in the same years were 2.2 million, 3.5 million, 3.9 million and 3.02 million respectively. The average parcel number per landholding is 4.08, according to the results of the General Agricultural Census in 2001 (Cay et al., 2010).

Land degradation is a serious problem for sustainable agriculture in Turkey, as in most places in the world, and can cause permanent damage. It is also a global problem with serious economic and environmental impacts (Cay and Uyan, 2013; Niroula and Thapa, 2005; Prazan and Dumbrovsky, 2011). Turkey loses \$10 billion annually because of fragmented agricultural fields. Land consolidation (LC) is the most favorable land management approach for solving land degradation and has been applied in many countries around the world (Demetriou et al., 2012).

LC is rearranging land and taking precautions to ensure more fruitful working of land areas according to the development of agricultural technology. LC is essential for ensuring the economic viability of rural areas, facilitating environmental management, or rationalizing urban growth. LC in rural areas not only aims at combining fragmented parcels but also better management of all related areas such as agricultural, technical, social and cultural areas to improve standards of land ownership (Cay and Uyan, 2013; Cay et al., 2010; Pasakarnis and Maliene, 2010). In many countries, it is a major tool in the development of rural areas lagging behind or with major adjustment problems (Van Huylenbroeck et al., 1996).

LC can be described as the main measure in an effort to eliminate land fragmentation and improve the prevailing defective land tenure structure, which is primarily characterized by: a small holding size, intense land fragmentation, mixed land tenures (i.e. land held undivided form and dual or multiple ownerships), lack of farm roads and irregularly shaped plots (Kizilsu, 2002).

In Turkey, while only 450,000 ha of fragmented agricultural land were consolidated from 1961 to 2002, 5 million ha of fragmented agricultural land were consolidated between 2002 and 2013. The aim is to consolidate 5 million ha of fragmented agricultural land between 2013 and 2017.

LC is an indispensable application in sustainable agriculture and an extremely effective method for increasing land process efficiency and supporting rural development (Blaikie and Sadeque, 2000; Niroula and Thapa, 2007; Sklenicka, 2006). Moreover, LC is an extremely important method for many different applications such as environmental protection (Martinez et al., 2013; Uhling, 1989; Zhang and Zhao, 2013), urban development (Gonzalez et al., 2004; Liu et al., 2013), fighting erosion in rural areas (Chartin et al., 2013; Mihara, 1996; Yang et al., 2010), developing rural areas and managing other social and economic problems (Crecente et al., 2002; Coelho et al., 1996; Ivkovic et al., 2010; Kirmikil and Arici, 2013; Lerman and Cimpioies, 2006; Quadflieg, 1997; Sklenicka et al., 2009).

LC projects consist of various steps. Land reallocation is the most important stage of LC studies and a tool which rearranges proprietary rights. Within this stage, agricultural land valuation is one of the most difficult, critical and time-consuming stages, since a high number of criteria are considered. For

land valuation, the expert-surveyor, with a delegation of the local commission and all persons who know the land, goes on the terrain to observe the parcels and to classify them (Derlich, 2002). The purpose of this stage is to ensure equivalent that the new parcels will be given to the landowners after LC with their previous parcels. It is extremely important for the success of land consolidation.

LC projects in Turkey are performed by different legal institutions (General Directorate of Agricultural Reform and Provincial Special Administration) operating under two legal arrangements. These institutions use different methods for the production of agricultural land valuation and gradation maps. In this case, two different agricultural land valuation maps are produced for the same area. Agricultural land valuation leads to some important differences, since LC projects are done by different legal institutions and legal regulations. In this study, reallocation process was performed using agricultural land valuation maps obtained by the two different methods for two different legal institutions for the same project area. The results of the two legal institutions were compared with each other.

MATERIAL AND METHOD

Study Area

The town of Kozluca in the Burdur Province, Turkey, was chosen as the study area. It is situated 45 km in Burdur (Figure 1). The project area is a plain of 470 ha used for LC in Kozluca. There are 385 landowners in the LC area, who own 1216 cadastral parcels, of which 276 (22.70%) are shared parcels (Figure 2). The average parcel size per landowner is 3848 m². The cultivated products are mostly wheat and barley. The average height above sea level is about 1110 m. The average annual rainfall was 472 mm between 2000 and 2010. The town of Kozluca is located in the part of the country with the least rainfall, where the continental climate conditions prevail with summers that are hot and arid while winters are cold and snowy.

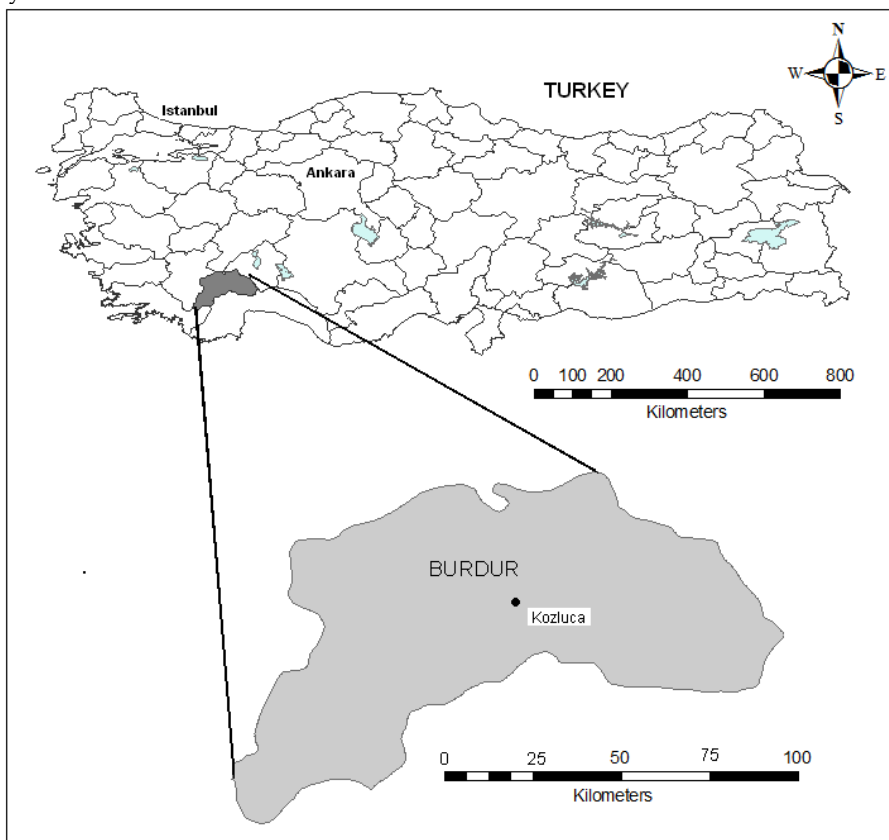


Figure 1. Geographical position of Kozluca town.

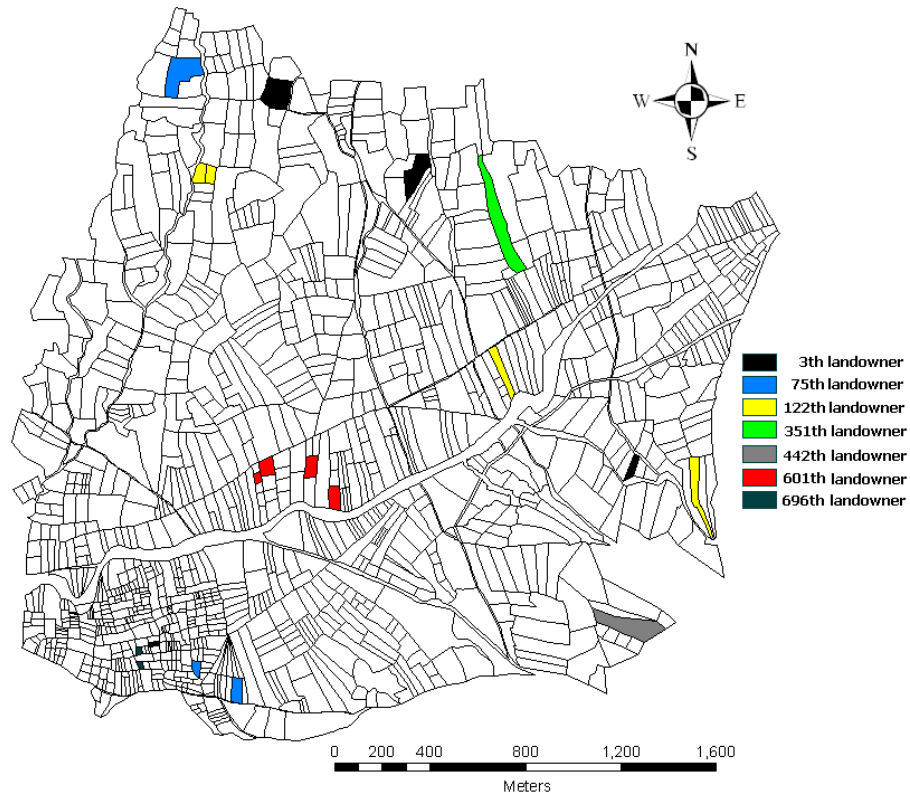


Figure 2. Cadastral situation of Kozluca town.

Methodology

Agricultural land classification and gradation mapping of the land consolidation projects are performed by two different law and legal institutions. An LC study in the application areas of agrarian reform is performed by the Directorate General of Agrarian Reform (TRGM), according to Land Reform regarding rearrangement of land in irrigated areas (Law no. 3083, date: 1984), and in other areas by Special Provincial Administration, according to Soil Conservation and Land Use Law (Law no. 5403, date: 2005).

Agricultural land valuation according to Law no. 3083

The land reform of 1984, no. 3083, regarding the rearrangement of land in irrigated areas, also includes land reform stylistically. This law also predicts determined land norm (amount of land which can provide living space for a farmer's family) for the publicising of big landowners' lands and provision of land for farmers who do not have land (Ulger and Cay, 2012).

The agricultural land valuation method in LC studies uses Parcel Unit Value (PUV), according to Law No. 3083. Soil Indices (SI) and Current Value Indices (CVI) are determined for all parcels in project areas. PUV is obtained as follows:

$$PUV = (SI + CVI) / 2 \quad (1)$$

Where SI is obtained as follows:

$$SI = A \times B \times C \times X \quad (2)$$

Where A is the group of soil profile, B is the soil structure, C is the slope of the land, X is the other qualifications such as salinity, pH.

CVI for per agricultural land are determined taking into account some features such as the yield of the land, the possible range of products, the soil property, the status of irrigation, the distance to road and irrigation channels and the distance to the village and market by members of the local commission. Determined highest SI and CVI values are scored as 100 points and others are ranked according to this value proportionally.

When the parcels have more than one SI and CVI, the PUV is more than one. Thus, by computing the weighted mean values of these indices, a weighted mean value of the parcels is obtained. After the highest weighted mean value of the parcels is accepted as first rank, the parcels in the study area are ranked. If there are approximately the same weighted mean values of the parcels in the study, their mean values are obtained and this is called rank mean point. By rating rank mean points with themselves, the equivalency of degrees is provided (Demir et al., 2002). The CVI values are associated with generated SI maps, numerically, and gradation maps created.

Agricultural land valuation according to Law no. 5403

In Turkey, legal regulations concerning land conservation have only been in place since 2005. LC studies were performed in accordance with the 1979 "Land Consolidation Statute". At different times, various items were added to this statute. In 2005, "Soil Conservation and Land Use Law", no. 5403, was implemented.

The objective of this law is rearrangement in accordance with the sustainable development of agricultural areas without losing properties.

Law, generally, includes use of land property right, determining soil and land existence, classification of agricultural areas and determining land parcel sizes, protection of land and land use, use of agriculture land, land consolidation and distribution matters.

The agricultural land valuation method in LC studies uses parcel indices (PI) according to Law No. 5403. Parcels in the LC project area are ranked for computed transformation values. The parcel indices (PI) of each parcel were calculated using the grading maps, as follows:

$$PI=0.70 \times SI+P+L \quad (3)$$

Where SI is calculated as in section 2.1 and then marked as 100 points; P refers to the productivity of the soil, marked as 10 points; and L is the location index of the parcel and marked as 20 points. According to this law, agricultural land was graded 10, whereas grade 8-10 land was not evaluated and grade 1-7 land was arranged in one group (Cay et al., 2010; Demir et al., 2002), as shown in Table 1. Gradation maps for the LC project area are created according to PI values.

Table 1. Grade of agricultural lands.

Grade	PI
1	91-100
2	81-90
3	71-80
4	61-70
5	51-60
6	41-50
7	31-40
8	21-30
9	11-20
10	0-10

RESULT AND DISCUSSION

In Turkey, LC projects generally have four basic stages (Cay et. al., 2010):

- Preliminary study
- Planning
- Project making
- Application

Land value classification is determined in the planning stage. The grading commission consists of six persons: president (project manager-agricultural engineer), two agricultural engineers from related institutions, mayor or village headman and two persons who are elected from among landowners in the project area. The project manager is the key figure in the land valuation and is responsible for overall progress. He is the link between landowners and the administration, and should develop procedures for establishing land values.

Preparation of a valuation scale on soil characteristics or current prices can be very complicated and the choices should be carefully assessed. The particular circumstances of the project area may influence the selection of the valuation approach to use according to Law no. 3083 or 5403.

Impact on the valuation of the SI is 50% in Law no. 3083 and 70% in Law no. 5043, according to formula (1) and (3). If soil samples are not taken frequently enough for SI values obtained from chemical analysis, very different SI values can be obtained. In this case, land value classification maps can be calculated incorrectly.

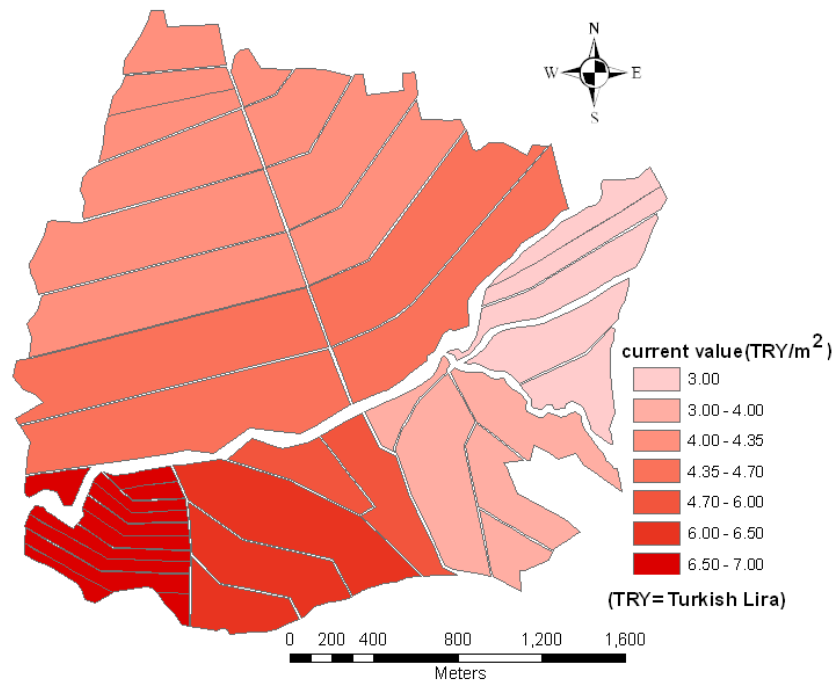


Figure 3. Current value map of Kozluca town.

Firstly, according to Law no. 3083, land value classification is made in the study area. SI values were obtained from the grading commission's studies. Direct negotiations were realized between seller and buyer by the grading commission to establish CVI values. Some official valuations may be used, for example, based on soil surveys and other factors which indicate relative differences in the value of agricultural parcels. Such official values may not be based on current values, but may provide useful information for the establishment of current values. The aim is to agree on current values which are acceptable to both sellers and buyers. A determined current value map by grading commission is shown in Figure 3. PUV was obtained according to formula (1).

Secondly, according to Law no. 5403, land value classification is made in the study area. Again, the same SI values were obtained from the grading commission's studies as Law no. 3083. Otherwise, P and L values were determined by the grading commission. PI was obtained according to formula (2).

Prepared land valuation maps by the grading commission according to both Law no. 3083 and Law no. 5403 are shown in Figure 4a and Figure 4b respectively.

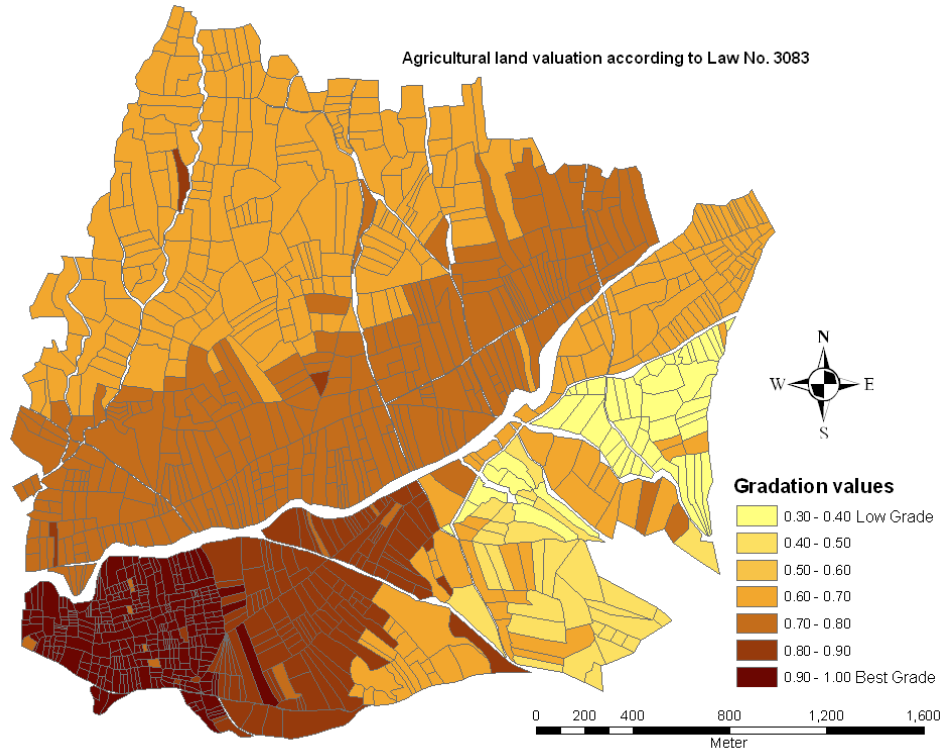


Figure 4a. Land valuation maps according to Law no. 3083.

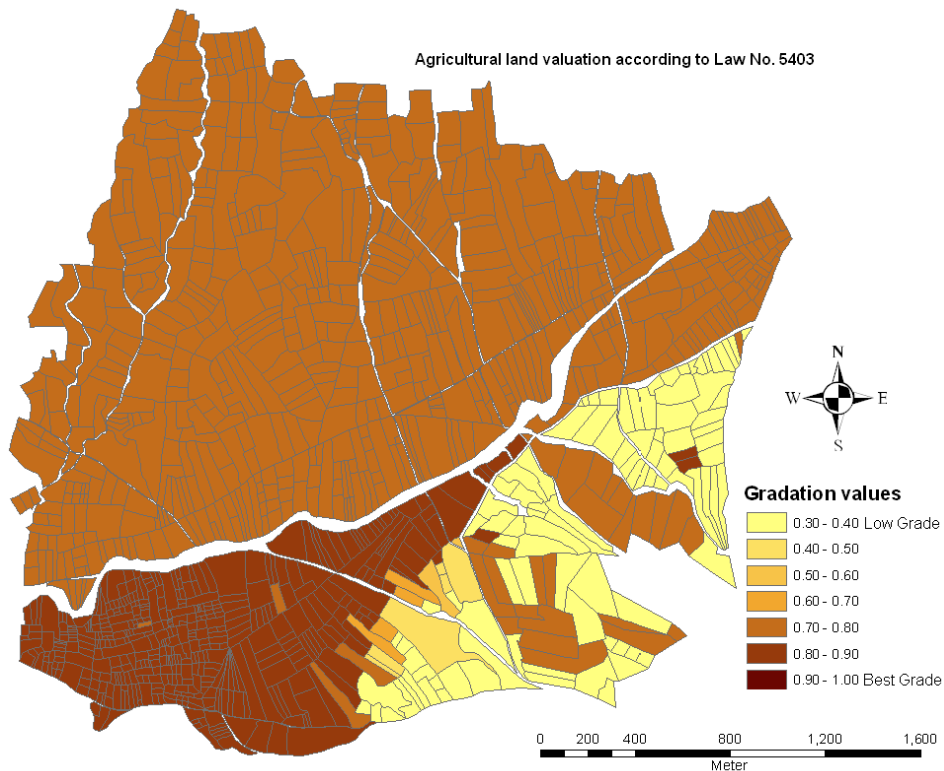


Figure 4b. Land valuation maps according to Law no. 5403.

Table 2. Determined reallocation square values for some parcels with PUV and PI.

Parcel No	Pre-LC Square (m ²)	SI	CVI	PUV	PI	Post-LC	Post-LC
						New Square (m ²) Law No. 3083	New Square (m ²) Law No. 5403
1/2122	15800	0.78	0.67	0.725	0.78	14785	14553
1/2239	18638	0.78	0.61	0.695	0.78	13843	14995
1/2242	8125	0.78	0.61	0.695	0.78	7603	7755
1/2244	7713	0.78	0.67	0.725	0.78	6120	7362
1/2299	4150	0.84	0.86	0.85	0.78	4372	642
1/2310	3375	0.78	0.67	0.725	0.78	3158	3222
1/2349	7050	0.84	1	0.92	0.78	6858	6729
1/2370	2500	0.84	0.67	0.755	0.84	1169	1285
1/2371	7000	0.84	1	0.92	0.84	2770	2227
1/2529	1675	0.84	0.93	0.885	0.39	1913	1599
1/2530	463	0.84	1	0.92	0.84	450	442
1/2571	625	0.84	1	0.92	0.84	584	1285
1/2590	3425	0.84	0.93	0.885	0.84	154	3520
1/2591	3625	0.84	1	0.92	0.84	3650	3460
1/2592	3013	0.84	0.93	0.885	0.78	2819	2876
1/2622	16400	0.84	1	0.92	0.78	15953	10667
1/2630	1100	0.84	0.93	0.885	0.84	1310	1050
1/2633	1700	0.84	1	0.92	0.39	1653	1747
1/2642	850	0.84	1	0.92	0.84	1009	812
1/2643	750	0.84	1	0.92	0.84	729	715
1/2644	1500	0.84	1	0.92	0.84	1459	1432
1/2645	800	0.84	1	0.92	0.78	748	763
1/2646	850	0.84	1	0.92	0.78	504	406
1/2647	850	0.84	1	0.92	0.78	1209	874
1/2648	1750	0.84	0.67	0.755	0.84	1637	1799
1/2649	1000	0.84	1	0.92	0.84	619	477
1/2991	5075	0.84	0.86	0.85	0.84	5567	5217
1/3001	11925	0.84	0.86	0.85	0.78	13083	11382
1/3002	550	0.84	0.86	0.85	0.84	629	565
1/3013	5175	0.84	0.86	0.85	0.84	4474	4939
1/3014	6725	0.84	0.86	0.85	0.84	7378	668
1/3033	1225	0.78	0.67	0.725	0.84	1146	1169
1/3034	1225	0.78	0.67	0.725	0.84	1146	1086
1/3039	3613	0.78	0.67	0.725	0.78	3381	3449
1/3055	2625	0.78	0.67	0.725	0.78	2456	2505
1/3073	3688	0.78	0.67	0.725	0.78	3451	3269
1/3168	5200	0.78	0.61	0.695	0.78	4866	4963
1/3169	6450	0.78	0.61	0.695	0.78	8739	6156
1/3774	12700	0.78	0.67	0.725	0.78	5942	6062
1/3787	1700	0.78	0.67	0.725	0.78	1590	1623
1/3794	17700	0.78	0.67	0.725	0.78	16563	16895
1/3795	8200	0.78	0.67	0.725	0.78	13434	7827
1/3975	2517	0.78	0.43	0.605	0.84	1178	1201
1/4017	4200	0.78	0.43	0.605	0.78	3421	3723

With calculated new areas as in Table 2, reallocation stage was completed according to Law no. 3083 and Law no. 5403. First, parcels are placed in the new blocks according to Law no. 3083. Second, parcels are placed in the new blocks according to Law no. 5403. The new parceling plan drawn up is shown in Figure 5. Also, it is compared with locations and area of new parcels belonging to the 3th, 75th, 122th, 351th, 442th, 601th and 696th landowners after land reallocation (Figure 5 and Table 3). After LC, the difference between squares according to Law no.3083 and Law no.5403 is within acceptable limits according to the following formula.

$$df = 0.00042 \times M \times \sqrt{F} \quad (4)$$

This formula gives acceptable difference between the two squares. Here, df means the error limit in m², M means the map scale and F means the parcel square in m².

The cadastral situation of these landowners is shown in Figure 2. The results of the Law no. 3083-based land reallocation model were compared with the results of the Law no. 5403-based land reallocation model.

First, in the study area, there were 1216 cadastral parcels. The number of the parcels after application of Law no. 3083 decreased to 614 in the 35 new blocks (Figure 5b). Furthermore, the number of parcels decreased to 749 in the 35 new blocks after the application of Law no. 5403 (Figure 5b). Models were compared in terms of parcel sizes (Table 4).

Table 3. Comparison of some landowners' squares

Landowner no	Pre-LC	Post-LC	Change	Post-LC	Change
	Square (m ²)	Square (m ²) According to 3083	Rate (%)	Square (m ²) According to 5403	rate (%)
3	15182	13451	-11.4	13202	-13.04
75	22050	22329	1.27	21046	-4.55
122	21425	17043	-20.45	16133	-24.7
351	22600	21149	-6.42	21572	-4.55
442	18000	19720	9.56	17179	-4.56
601	15563	14564	-6.42	14855	-4.55
696	1750	1638	-6.42	1799	2.8

Table 4. Comparison of parcel sizes.

Parcel size	Square (m ²)	Increase rate (%)
Cadastral parcel size	3848	-
Parcel size based on the Law no. 3083	7151	185
Parcel size based on Law no. 5403	5862	152

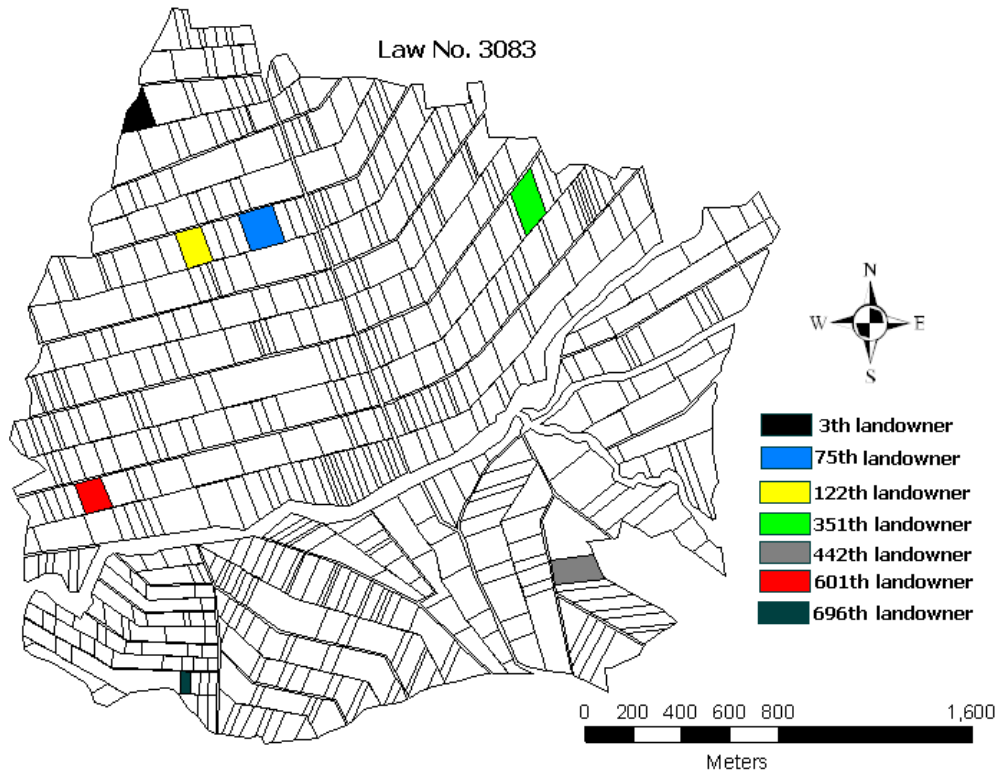


Figure 5a. New parceling plan drawn according to Law no. 3083.

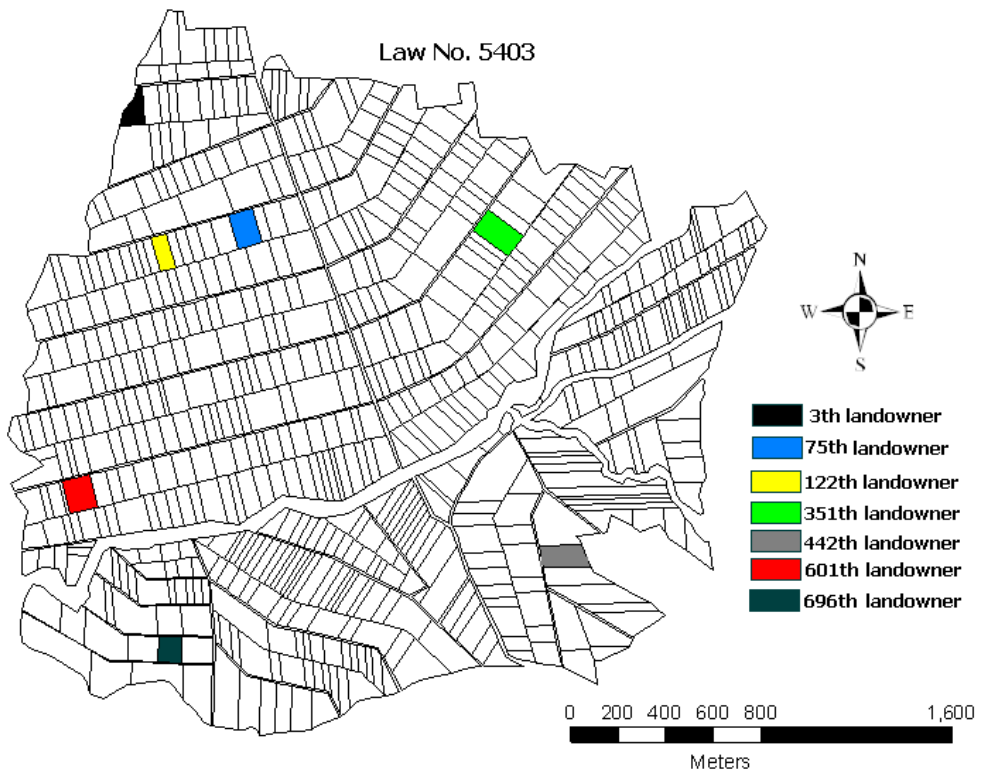


Figure 5b. New parceling plan drawn according to Law no. 5403.

CONCLUSION

In rural areas, LC not only aims at combining disorganized land areas, but also at resolving problems in all related areas of agriculture, as well as taking technical, social and cultural precautions to improve landowning standards (Cay and Uyan, 2013). LC projects consist of various steps. Within these stages, agricultural land valuation is important, critical and time-consuming since a high number of criteria are considered. LC projects in Turkey are performed by the Ministry of Food, Agriculture and Livestock (GTHB) operating under two legal arrangements (Law no. 3083 "Agrarian Reform Act for Land Arrangements in Irrigation Areas" and Law no. 5403 "Soil Conservation and Land Use"). These laws use different methods for the production of agricultural land valuation and gradation maps. However, the steps of the application are the same as the general steps.

In terms of project applications, the use of two different laws is negative. According to findings in this and many similar studies, the results of both methods are seen as close to each other. In the reallocation according to the two methods, differences according to the average squares are below that specified in the regulations error limit. This case demonstrates the applicability of both methods. So, no. 3083 "Agrarian Reform Act for Land Arrangements in Irrigation Areas" and no. 5403 "Soil Conservation and Land Use" should be combined under the same framework. The responsible ministry for the projects under the scope of both laws is GTHB. Although the LC project carried out by the responsible ministry for the execution of turkey GTHB in the execution of projects by disparate legislation causes confusion. However, the execution of projects according to different legislations causes the confusion. For this reason, in order to get a standard in LC projects, it is necessary to prepare a common legislation to be used by all institutions and organizations wishing to make LC. In the case of a joint legislation, technical instructions must be prepared in detail. New arrangements will facilitate the control unit's work in case of problems during implementation.

Most of the problems that arise in practice can easily be resolved by changes in legislation. For this reason, it is no doubt that projects will be healthier and faster if a common legislation system is used by the institutions and organizations that carry out the LC project.

REFERENCES

- Bayrakçı, A. G., Koçar, G., 2012, "Utilization of Renewable Energies in Turkey's Agriculture", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16(1), pp. 618–633.
- Blaikie, P. M., Sadeque, A. Z., 2000, "Policy in the High Himalayas: Environment and Development in the Himalayan Region", ICIMOD, Kathmandu.
- Cay, T., Uyan, M., 2013, "Evaluation of Reallocation Criteria in Land Consolidation Studies Using the Analytic Hierarchy Process (AHP)", *Land Use Policy*, Vol. 30, pp. 541-548.
- Cay T., Ayten T., Iscan F., 2010, "Effects of Different Land Reallocation Models on the Success of Land Consolidation Projects: Social and Economic Approaches", *Land Use Policy*, Vol. 27(2), pp. 262–269.
- Chartin, C., Evrard, O., Salvador-Blanes, S., Hirschberger, F., Van Oost, K., Lefevre, I., Daroussin, J., Macaire, J. J., 2013, "Quantifying and Modelling the Impact of Land Consolidation and Field Borders on Soil Redistribution in Agricultural Landscapes (1954-2009)", *Catena*, Vol. 110, pp. 184-195.
- Coelho, J. C., Portela, J., Pinto, P. A., 1996, "A Social Approach to Land Consolidation Schemes - A Portuguese Case Study: The Valenca Project", *Land Use Policy*, Vol. 13(2), pp. 129-147.
- Crecente, R., Alvarez, C., Fra, U., 2002, "Economic, Social and Environmental Impact of Land Consolidation in Galicia", *Land Use Policy*, Vol. 19(2), pp. 135-147.
- Demetriou, D., Stillwell, J., See, L., 2012, "Land Consolidation in Cyprus: Why is an Integrated Planning and Decision Support System Required?", *Land Use Policy*, Vol. 29(1), pp. 131–142.

- Demir, H., Gür, M., Cagdas, V., 2002, "Land Consolidation, Valuation and Cadastre", *FIG XXII International Congress*, Washington, USA, 19-26 April 2002.
- Derlich, F., 2002 "Land Consolidation: A Key for Sustainable Development – French Experience", *FIG XXII International Congress*, Washington, USA, 19-26 April 2002.
- Gonzalez, X. P., Alvarez, C. J., Crecente, R., 2004, "Evaluation of Land Distributions with Joint Regard to Plot Size and Shape", *Agricultural Systems*, Vol. 82, pp. 31-43.
- Ivkovic, M., Barkovic, D., Bacani, S., 2010, "Land Consolidation and Rural Development", *Geodetski List*, Vol. 64(4), pp. 297-312.
- Kirmikil, M., Arici, I., 2013, "The Role of Land Consolidation in the Development of Rural Areas in Irrigation Areas", *Journal of Food Agriculture & Environment*, Vol. 11(2), pp. 1150-1155.
- Kizilsu, G., 2002, "Land Consolidation in Rural Areas with Lacs" *International Symposium on GIS*, Istanbul-Turkey, 23-26 September 2002.
- Lerman, Z., Cimpoies, D., 2006, "Land Consolidation as a Factor for Rural Development in Moldova", *Europe-Asia Studies*, Vol. 58 (3), pp. 439-455.
- Liu, Y. S., Yang, R., Li, Y. H., 2013, "Potential of Land Consolidation of HOLLOWED Villages under Different Urbanization Scenarios in China", *Journal of Geographical Sciences*, Vol. 23(3), pp. 503-512.
- Martinez, R., Solla, M., Arias, P., Armesto, J., 2013, "Semi-automatic Land Consolidation Software based on Geographic Information Systems", *Computers and Electronics in Agriculture*, Vol. 97, pp. 1-5.
- Mihara, M., 1996, "Effects of Agricultural Land Consolidation on Erosion Processes in Semi-Mountainous Paddy Fields of Japan", *Journal of Agricultural Engineering Research*, Vol. 64 (3), pp. 237-247.
- Niroula, G. S., Thapa, G. B., 2007, "Impact of Land Fragmentation on Input Use, Crop Yield and Production Efficiency in the Mountains of Nepal", *Land Degradation and Development*, Vol. 18, pp. 237-248.
- Niroula, G. S., Thapa G. B., 2005, "Impacts and Causes of Land Fragmentation, and Lessons Learned from Land Consolidation in South Asia", *Land Use Policy*, Vol. 22(4), pp. 358–372.
- Pasakarnis, G., Maliene, V., 2010, "Towards Sustainable Rural Development in Central and Eastern Europe: Applying Land Consolidation", *Land Use Policy*, Vol. 27, pp. 545-549.
- Prazan, J., Dumbrovsky, M., 2011, "Soil Conservation Policies: Conditions for Their Effectiveness in the Czech Republic", *Land Degradation & Development*, Vol. 22 (1), pp. 124-133.
- Quadflieg, F., 1997, "An Economist's View of the Measures Introduced to Accompany the Change in the Agrarian Structure", *Berichte Uber Landwirtschaft*, Vol. 75, pp. 501-514.
- Sklenicka, P., Hladik, J., Strelecek, F., Kottova, B., Lososova, J., Cihal, L., Salek, M., 2009, "Historical, Environmental and Socio-Economic Driving Forces on Land Ownership Fragmentation, the Land Consolidation Effect and the Project Costs", *Agricultural Economics-Zemedelska Ekonomika*, Vol. 55(12), pp. 571-582.
- Sklenicka, P., 2006, "Applying Evaluation Criteria for the Land Consolidation Effect to Three Contrasting Study Areas in the Czech Republic", *Land Use Policy*, Vol. 23, Issue 4, pp. 502-510.
- TUIK, 2008, "Tarım İstatistikleri-Sorularla Resmi İstatistikler Dizisi" 5. TÜİK Matbaası, Ankara.
- Uhling, J., 1989, "Land Consolidation Agriculture and Environmental Protection", *Berichte Uber Landwirtschaft*, Vol. 67, pp. 426-456.
- Van Huylenbroeck, G., Coelho, J., Pinto, P.A., 1996, "Evaluation of Land Consolidation Projects (LLCs): a Multidisciplinary Approach", *Journal of Rural Studies*, Vol. 12 (3), pp. 297–310.
- Ulger, N. E., Cay, T., 2012, "An Assessment about Land Consolidation in Turkey", *FIG Working Week*, Rome, Italy.
- Yang, Z.S., Yang, L. F., Zhang, B. S., 2010, "Soil Erosion and Its Basic Characteristics at Karst Rocky-desertified Land Consolidation Area: A Case Study at Muzhe Village of Xichou County in Southeast Yunnan, China", *Journal of Mountain Science*, Vol. 7 (1), pp. 55-72.

Zhang, Z. F., Zhao, W., 2013, "A Parametric Approach to Assess the Sustainability of Land Consolidation: A Case Study in Shandong Province, North China", *Agroecology and Sustainable Food Systems*, Vol. 37(4), pp. 444-464.

PENCERE BOŞLUKLU PERDE DUVARLA GÜÇLENDİRİLMİŞ 1/3 ÖLÇEKLİ BETONARME ÇERÇEVELERİN DAVRANIŞI

¹Fatih Süleyman BALIK, ²Fatih BAHADIR, ³Mehmet KAMANLI, ⁴Hasan Hüsnü KORKMAZ, ⁵Alptuğ ÜNAL, ⁶M. Yaşar KALTAKCI

^{1,2}Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksek Okulu, Ereğli, KONYA

^{3,4,5}Selcuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kampüs, KONYA

⁶Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kampüs, GAZİANTEP

¹fbalik@konya.edu.tr, ²fbahadir@konya.edu.tr, ³mkamanli@selcuk.edu.tr, ⁴hkh73@selcuk.edu.tr

⁵alptugunal@selcuk.edu.tr, ⁶mykaltakci@hku.edu.tr

(Geliş/Received: 24.07.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 27.09.2017)

ÖZ: Bu deneysel çalışmada, 1/3 ölçekli, tek açıklıklı, iki katlı, 6 adet betonarme çerçeve üretilmiş ve pencere boşluklu veya boşluksuz dolgu duvar ile güçlendirilerek davranışları araştırılmıştır. Bu deney numuneleri depremi benzeştiren tersinir-tekrarlanır yükler altında test edilmiştir. Deney numuneleri Türkiye'deki betonarme yapılarda çoğunlukla gözlemlenen eksiklikleri yansıtabilecek şekilde üretilmiştir. İlk deney numunesi güçlendirme uygulaması yapılmamış referans numunedir. Diğer numuneler ise farklı pencere boşluk oranlarına ve konumuna sahip betonarme dolgu duvarlı numunelerdir. Yapılan deneylerin sonuçları betonarme dolgu duvarların, dayanım, rijitlik ve enerji tüketme üzerindeki etkilerini ortaya koyacak şekilde değerlendirilmiştir. Deney sonuçları, betonarme dolgu duvarlı numunelerin, referans numuneden daha fazla yatay yük dayanımına, enerji tüketimine ve rijitliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Betonarme çerçeve, Deprem davranışı, Güçlendirme, Tersinir-tekrarlanır yatay yükleme

The Behavior of Strengthening 1/3 Scaled Reinforced Concrete Frames by Using Reinforced Concrete Shear Walls with Openings

ABSTRACT: In this experimental study, 1/3 scaled, one-bay/two-storey, six reinforced concrete frames were constructed and tested to investigate the behavior of frames strengthened by introducing infills with or without openings. The test specimens were subjected to reversed cyclic loading simulating the seismic action. The specimens were constructed with the most commonly observed deficiencies in residential reinforced concrete buildings in Turkey. The first specimen was the reference specimen and contained no strengthening. The other specimens were infilled with reinforced concrete panels with openings having different ratios and configurations. Experimental results were evaluated to understand the effect of reinforced concrete infill wall on strength, stiffness and energy dissipation. The experimental results indicated that infilled RC frames shown higher lateral strength, energy dissipation and stiffness than the reference specimen considerably.

Key Words: Reinforced concrete frame, Seismic behavior, Strengthening, Reversed cyclic lateral loading

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Türkiye jeolojik yapısı itibarıyla deprem riski yüksek olan ülkeler arasında yer almaktadır. Bu riskle beraber Türkiye nüfusunun ve büyük sanayi merkezlerinin de önemli bir çoğunluğunun deprem tehdidi

altında olduğunu Türkiye Deprem Bölgeleri haritası açık bir şekilde ortaya koymaktadır (Özcebe ve diğ., 2003; Özmen ve Nurlu, 1999). Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre Türkiye’de yaklaşık 15 milyon yapı stoğu bulunmaktadır. Bu yapı stoğunun çoğu sünek olmayan betonarme çerçeveli yapılardan oluşmakta ve bunların yaklaşık %13’ü de gerekli deprem performansını sağlayamayacak düzeydedir (Özcebe ve diğ., 2003; Erdem ve diğ., 2006; Altın, 2010). Sünek olmayan betonarme çerçeveli yapı sistemleri ise depremlerde önemli can ve mal kayıplarına neden olacak potansiyel tehlike olarak tanımlanabilir (Kara ve Altın, 2006). Yapıların deprem performansının yetersiz olmasında ise yapısal tasarım hataları, yanlış donatı detaylandırması ve düşük dayanıma sahip beton (10-15 MPa) kullanımı etkili olmaktadır (Altın ve diğ., 2008; Jayaguru ve Subramanian, 2009). Türkiye’de geçmiş yıllarda meydana gelen depremlerde yapılardaki bu eksiklik ve zayıflıklara bağlı olarak betonarme yapılarda önemli yapısal hasarların oluştuğu hatta yapıların tamamen yıkıldığı görülmüştür (Kara ve Altın, 2006; Özcan ve diğ., 2008; Özcan ve diğ., 2010).

Yapıların yeterli deprem performansını sağlayabilmesi için gerekli süneklik, rijitlik ve dayanıma sahip olması gerekir (Özcebe ve diğ., 2003). Gelecekte meydana gelebilecek depremlerde can ve mal kayıplarını azaltabilmek için deprem davranışı yetersiz mevcut yapıların güçlendirilmesi oldukça önemlidir (Özcebe ve diğ., 2003). Özellikle deprem riski yüksek olan ülkelerde, yapıların yatay yük taşıma kapasitelerinin yapısal güçlendirme çalışmalarıyla artırılması zorlayıcı bir konudur. Güçlendirme çalışmalarında genel olarak yapı sisteminin veya yapı elemanının dayanım, süneklik ve rijitlik özelliklerinin artırılması amaçlanmaktadır (Anıl ve Altın, 2007). Türkiye’de 1968 yılından itibaren, betonarme çerçeveli yapıların güçlendirilmesi ile ilgili birçok deneysel çalışma yapılmıştır (Ersoy, 2007). Yapılan bu çalışmalar neticesinde, yapıların güçlendirilmesi konusunda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu güçlendirme yöntemlerinden etkinliği kanıtlanmış olanların birçoğu DBYBHY 2007’de yerini almıştır. Türkiye’de mevcut betonarme çerçevelere, yerinde dökme betonarme perde duvar ekleme ile yapılan güçlendirme yöntemi yaygın olarak tercih edilmektedir (Akyüz ve Özdemir, 2004). Yerinde dökme betonarme perde duvar ekleme ile güçlendirme yöntemi ile ilgili değişik parametrelere bağlı olarak birçok deneysel çalışma yapılmıştır (Anıl ve Altın, 2007; Ersoy ve Uzsoy, 1971; Phan ve Lew, 1996). Daha önce yapılmış olan bu deneysel çalışmaların çoğunda betonarme dolgu duvarlar çerçeve içini tamamen doldurmaktadır. Ancak uygulamada sıkça kullanılan parçasal dolgu duvar yâda boşluklu dolgu duvarla güçlendirilen betonarme çerçevelerle ilgili az sayıda deneysel çalışmaya rastlanmaktadır (Kara, 2006; Anıl, 2002).

Hazırlanan bu çalışmada da; deprem davranışı yetersiz, mevcut yapıların özelliklerini yansıtabilecek özellikte 6 adet numune laboratuvar ortamında üretilmiştir. Deneyler için üretilen bu numunelerden 4 adedi çeşitli boyuttaki pencere boşluklarına sahip betonarme dolgu duvarlarıyla, 1 adedi boşluksuz betonarme dolgu duvarla güçlendirilmiş ve 1 adedi ise dolgu duvarsız bırakılarak referans numune olarak kullanılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen bu deney numuneleri, tersinir-tekrarlanır yükler altında test edilmiş ve betonarme dolgu duvarında bırakılan pencere boşluğu boyutunun ve konum değişiminin, numunelerin davranışını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

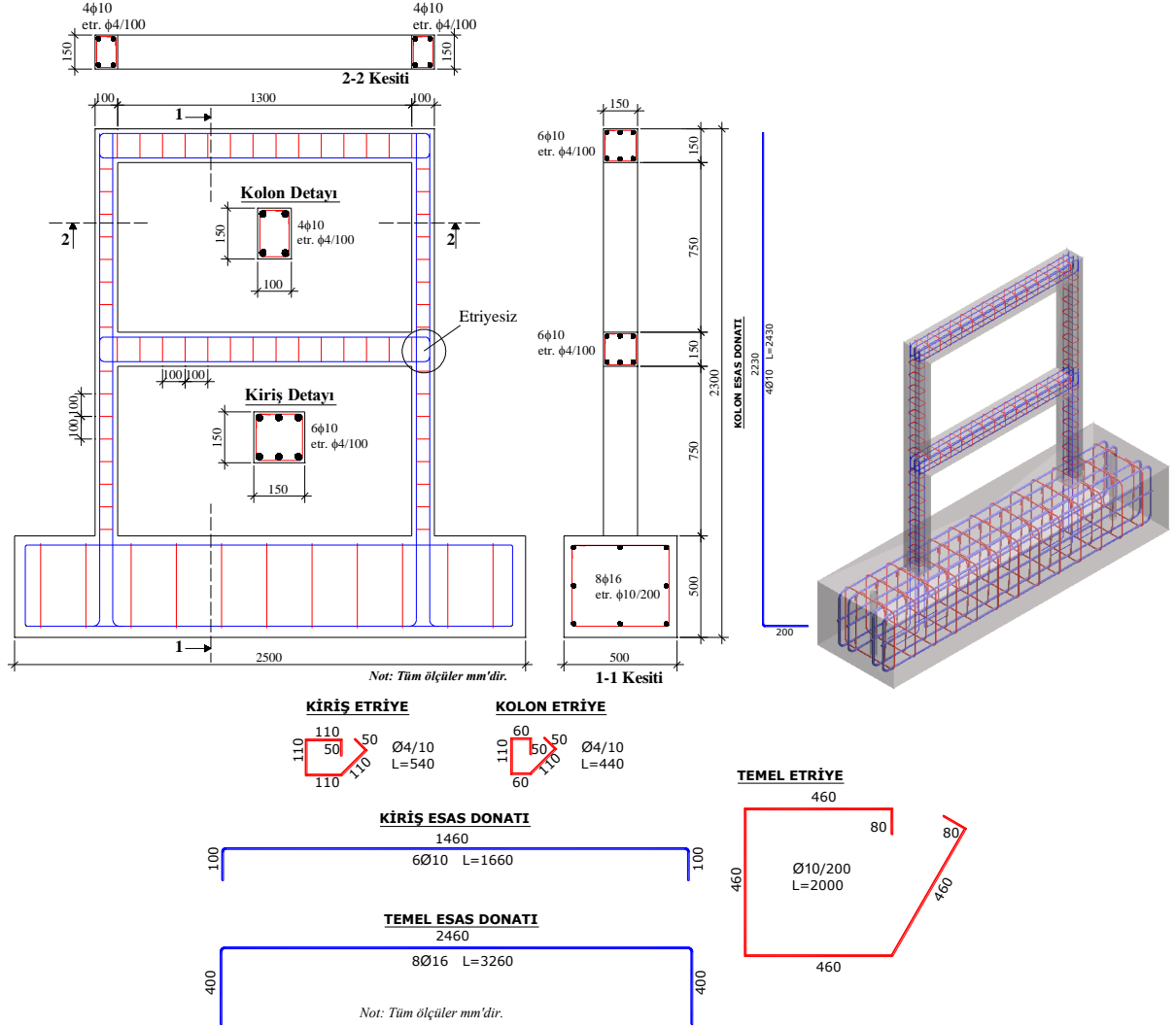
MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Deney Numunelerinin Detayları (Details of Test Specimens)

Bu deneysel araştırmada; 1/3 ölçekli, tek açıklıklı ve iki katlı 6 adet numune Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü Deprem Araştırma Laboratuvarında yatay olarak üretilmiştir. Üretilen bu numunelerin hepsinde betonarme çerçeve geometrisi ve donatı özellikleri aynıdır (Şekil 1). Betonarme çerçevelerin kolon, giriş etriyelirinde düz yüzeyli donatı (S220), diğer elemanlarının donatılarında ise nervürlü donatı (S420) kullanılmıştır. Betonarme çerçevelerin beton kalitesinin aynı olabilmesi için hazır beton kullanılmış ve bütün çerçevelerin betonu aynı anda dökülmüştür. Deney numunelerinin betonarme çerçeveleri, Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik (DBYBHY 2007) ve Betonarme Yapıların Tasarım ve Yapım Kuralları (TS 500)’de

belirtilen bazı kurallara aykırı olarak üretilmiştir. Numunelerin bu şekilde üretilmesinde Türkiye’de betonarme yapılarda sıkça rastlanan kusur ve zayıflıkların numunelere yansıtılabilmesi amaçlanmıştır (Yılmaz ve diğ., 2010). Deney numunelerinin betonarme çerçevelerinde oluşturulan kusur ve zayıflıklar şunlardır;

1. Beton dayanımının düşük olması,
2. Kolon-kiriş birleşim bölgelerinde etriye sıklaştırmasının olmaması,
3. Kolon-kiriş birleşim bölgesi içinde etriye bulunmaması,
4. Etriye kancalarının 90° olması.



Şekil 1. Betonarme çerçevelerin boyut ve donatı detayları

Figure 1. Dimensional and reinforcement details of the RC frames

Çalışma kapsamında yer alan deney numuneleri, test edilme sırasına göre Çizelge 1’de verilmiştir. Deneyler için üretilen dolgu duvarsız betonarme çerçeve referans numunedir. Diğer deney numunelerinden 4 adedi çeşitli boyuttaki pencere boşluklarına sahip betonarme dolgu duvarlarıyla, 1 adedi ise boşluksuz betonarme dolgu duvarla güçlendirilmiştir. Dolgu duvarlarda pencere boşluklarının boyutları ve yerleşim şekilleri belirlenirken, genel olarak yapılarda uygulanan pencere özelliklerini yansıtabilmek amaçlanmıştır. Deney numunelerindeki pencere özelliklerine benzer ve mevcut yapılarda uygulamaları olan pencerelere ait bazı fotoğraflar Şekil 2’de verilmiştir.

Çizelge 1. Deney numunelerinin özellikleri

Table 1. Properties of test specimens

Deney Numunesi	B/A Perde Duvar				Beton ortalama basınç dayanımı f_{cm} (MPa)	
	Kalınlık bw (mm)	Uzunluk lw (mm)	Yükseklik Hw (mm)	Pencere boyutu (mm)	Çerçeve üretiminde	Güçlendirme işlemlerinde
1 Referans numune (RS)	-	-	-	-	17.3	-
2 B/A dolgu duvarlı kenarda büyük pencere (ISWSBW)	70	1300	750	600x350	17.3	25.7
3 B/A dolgu duvarlı ortada küçük pencere (ISWMSW)	70	1300	750	400x350	17.3	25.7
4 B/A dolgu duvarlı kenarda küçük pencere (ISWSSW)	70	1300	750	400x350	17.3	25.7
5 B/A dolgu duvarlı ortada büyük pencere (ISWMBW)	70	1300	750	600x350	17.3	25.7
6 Tam B/A dolgu duvarlı (ISWF)	70	1300	750	-	17.3	25.7



Şekil 2. Türkiye’de mevcut yapılarda uygulanan bazı pencere çeşitleri

Figure 2. Some types of windows applied at the Turkish existing structures

Betonarme dolgu duvarlarıyla güçlendirme yapılan numunelerde, dolgu duvar kalınlığı 70 mm seçilmiş ve dolgu duvarın her iki yüzünde olmak üzere gövde donatısı olarak Q188/188 tipi hasır çelik kullanılmıştır. Betonarme dolgu duvarlarında kullanılan gövde donatısı oranları tek kat için Çizelge 2’de verilmiştir. Betonarme çerçeve içerisine eklenen dolgu duvarın, çerçeve ile birlikte çalışabilmesi için ankraj çubuğu olarak $\phi 10$ mm çapında nervürlü donatı kullanılmıştır. Betonarme dolgu duvarla

güçlendirilmiş 5 adet numunede kullanılan, ankraj donatısı oranları Çizelge 3’de verilmiştir. Güçlendirilmiş numunelere ait ankraj donatısı, gövde donatısı ve boyut detayları ise Şekil 3’de verilmiştir.

Çizelge 2. Gövde donatısı oranları

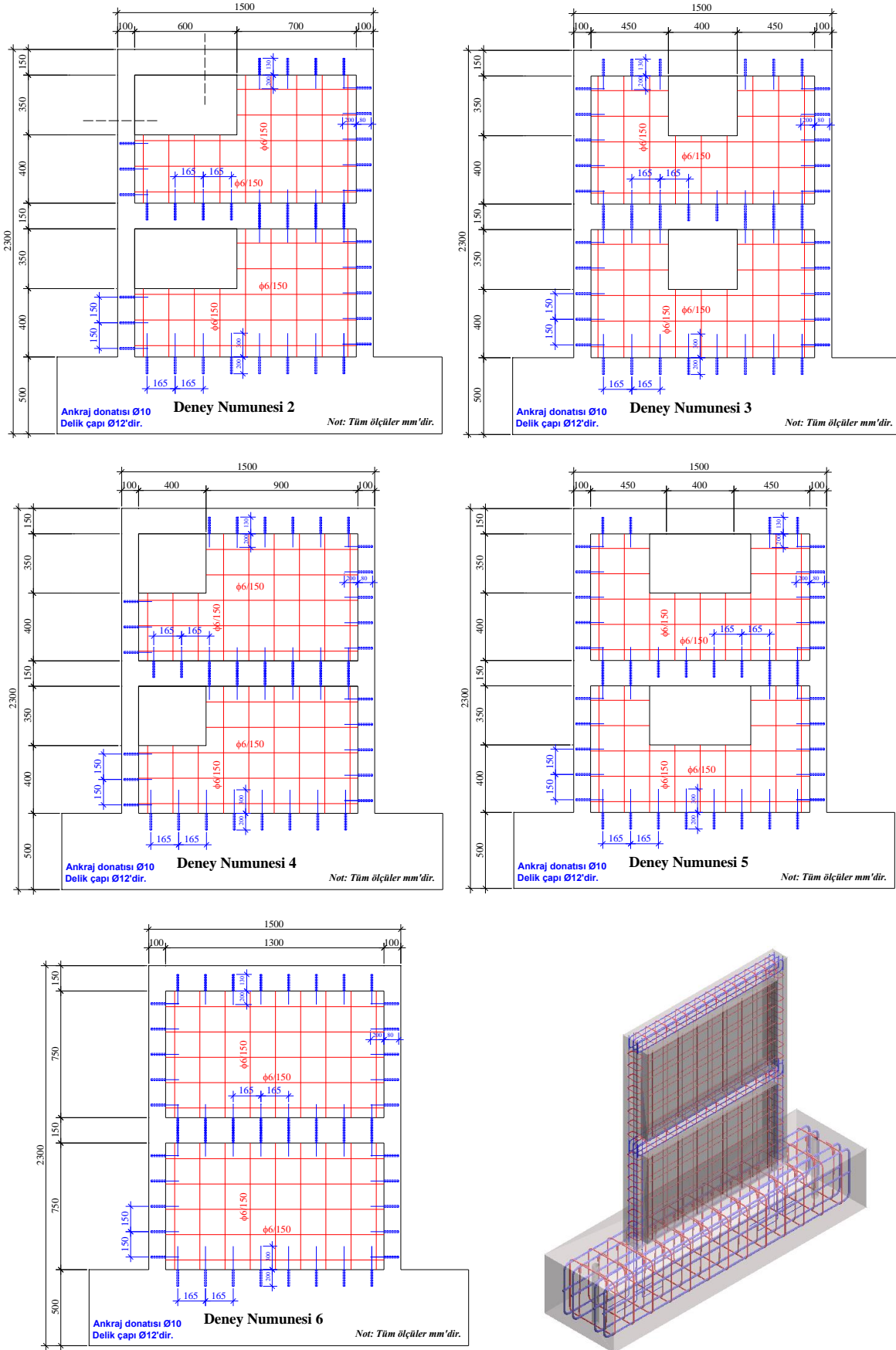
Table 2. Infill reinforcement ratios

Deney Numunesi	Düşey Donatı			Yatay Donatı		
	Pencere alt kısmında	Tam perde kısmında	ρ_d	Pencere kısmında	Tam perde kısmında	ρ_y
1 Referans numune (RS)	-	-	-	-	-	-
2 B/A dolgu duvarlı kenarda büyük pencere (ISWSBW)	8 ϕ 6	10 ϕ 6	0.0056	4 ϕ 6	6 ϕ 6	0.0054
3 B/A dolgu duvarlı ortada küçük pencere (ISWMSW)	6 ϕ 6	12 ϕ 6	0.0056	4 ϕ 6	6 ϕ 6	0.0054
4 B/A dolgu duvarlı kenarda küçük pencere (ISWSSW)	6 ϕ 6	12 ϕ 6	0.0056	4 ϕ 6	6 ϕ 6	0.0054
5 B/A dolgu duvarlı ortada büyük pencere (ISWMBW)	10 ϕ 6	8 ϕ 6	0.0056	4 ϕ 6	6 ϕ 6	0.0054
6 Tam B/A dolgu duvarlı (ISWF)		18 ϕ 6	0.0056	10 ϕ 6		0.0054

Çizelge 3. Deney numunelerinde kullanılan ankraj donatısı oranları

Table 3. The dowel ratios used at the test specimens

Deney Numunesi	Kolonlarda		ρ kolon		Kirişlerde	ρ kiriş
	Sağ	Sol	Sağ	Sol		
1 Referans numune (RS)	-	-	-	-	-	-
2 B/A dolgu duvarlı kenarda büyük pencere (ISWSBW)	3 ϕ 10	5 ϕ 10	0.0084	0.0075	4 ϕ 10	0.0064
3 B/A dolgu duvarlı ortada küçük pencere (ISWMSW)	5 ϕ 10	5 ϕ 10	0.0075	0.0075	6 ϕ 10	0.0075
4 B/A dolgu duvarlı kenarda küçük pencere (ISWSSW)	3 ϕ 10	5 ϕ 10	0.0084	0.0075	6 ϕ 10	0.0075
5 B/A dolgu duvarlı ortada büyük pencere (ISWMBW)	5 ϕ 10	5 ϕ 10	0.0075	0.0075	4 ϕ 10	0.0064
6 Tam B/A dolgu duvarlı (ISWF)	5 ϕ 10	5 ϕ 10	0.0075	0.0075	8 ϕ 10	0.0069



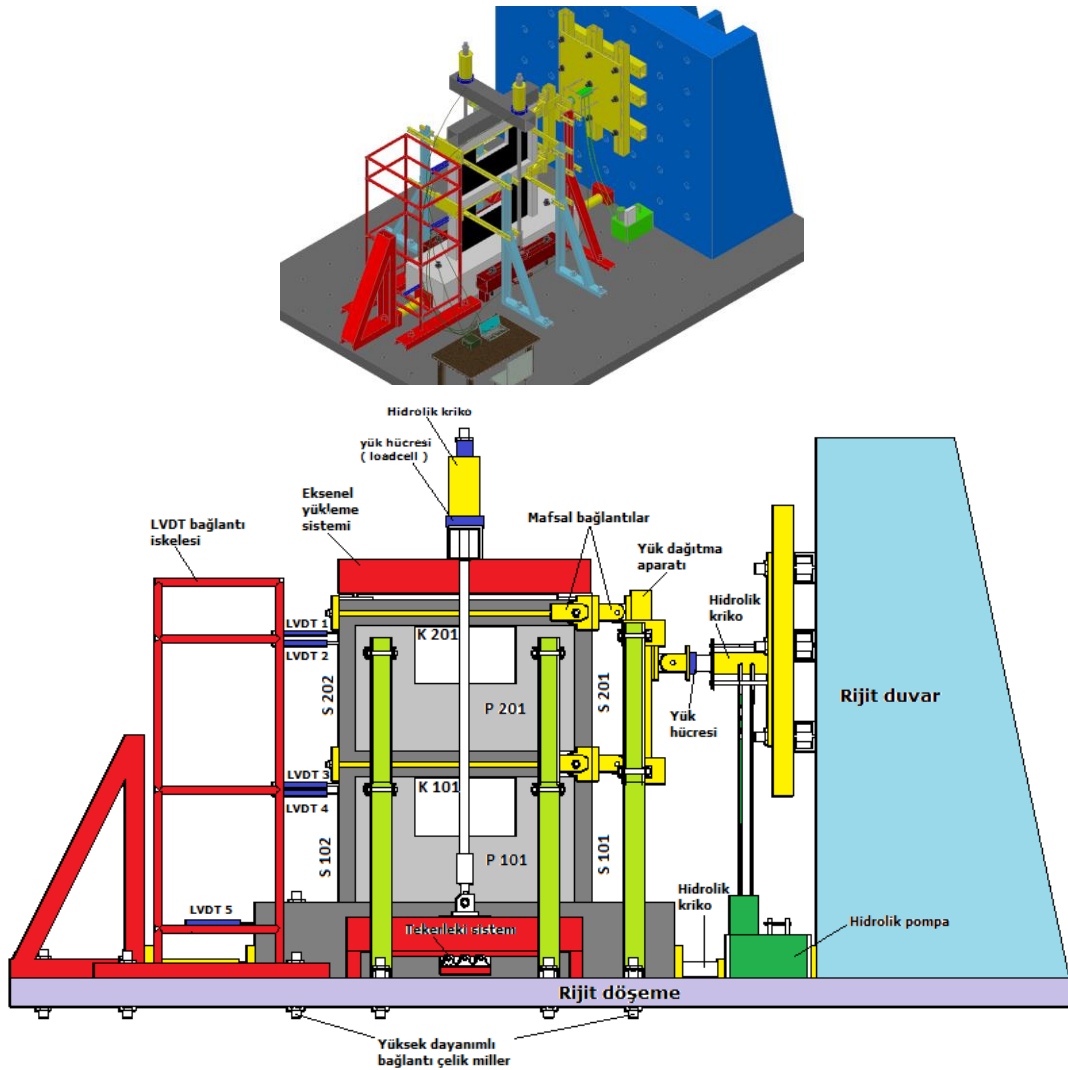
Şekil 3. Güçlendirilmiş numunelerin boyut ve donatı detayları

Figure 3. Details of dimensional and reinforcement of strengthened specimens

Deney Düzeneği (Test Setup)

Deney numuneleri, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü Deprem Araştırma Laboratuvarında hazırlanan deney düzeneğinde test edilmiştir. Numunelerin teslerinin gerçekleştirildiği bu deney düzeneği Şekil 4’de verilmiştir. Deneylerde ilk olarak numunelerin kolonlarına 43 kN’luk düşey yükü yapılmış ve daha sonra yatay yükleme hidrolik kriko yardımıyla itme veya çekme şeklinde numunelere uygulanmıştır. Tüm deneylerde yüklemeye önce yük kontrollü olarak başlanmış ve yük deplasman eğrisi yatay konuma geldiğinde (nominal akma sınırına ulaşıldığı zaman) deneye deplasman kontrollü olarak devam edilmiştir. Deney numunelerinde büyük hasarlar meydana gelene kadar deneyler devam ettirilmiştir. Deneylerde, her çevrimden sonra numunelerde oluşan çatlaklar işaretlenerek numaralandırılmış ve fotoğraflanmıştır. Ayrıca deney sonrasında, numunelerde oluşan bu hasarlar ve çatlaklar şematik olarak bilgisayar ortamında da çizilmiştir.

Deneylerde numunelere uygulanan yüklemeler, yük ölçerler ile çerçeve sisteminde meydana gelen yer değiştirmeler ise LVDT’ler kullanılarak ölçülmüştür. Bu ölçüm aletlerinden okunan değerler, veri toplama sistemi vasıtasıyla bilgisayara aktarılmış ve kayıt altına alınmıştır. Kayıt altına alınan bu veriler ile numunelere ait histeresis eğrileri, dayanım zarf eğrileri, rijitlik eğrileri ve enerji tüketimi eğrileri oluşturulmuştur.

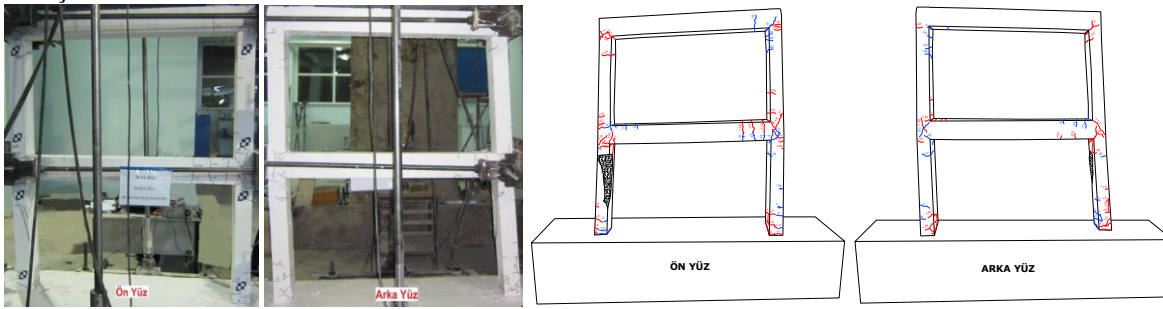


Şekil 4. Yükleme düzeneği

Figure 4. Test setup

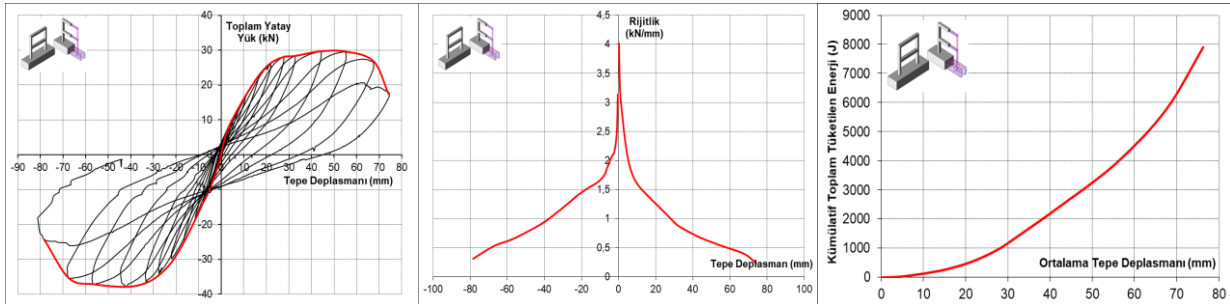
TEST SONUÇLARI (TEST RESULTS)

Çalışmada ilk olarak referans numune (RS-Deney Numunesi 1) test edilmiştir. Deney Numunesi 1'e, 15 tam yük çevrimi uygulanmıştır. Deney Numunesi 1'in, +12 çevriminde maksimum 29.67 kN toplam yatay yüke dayandığı ve bu çevrimde 44.22 mm tepe deplasmanı yaptığı ölçülmüştür. -12 çevriminde ise 37.88 kN toplam yatay yüke dayandığı ve tepe deplasmanının da 41.74 mm olduğu görülmüştür. Deney sonunda Deney Numunesi 1'in kolon-kiriş birleşim bölgeleri ile temel ve kolonların birleşim bölgelerinde yoğun çatlaklar meydana gelmiştir (Şekil 5). Numunede meydana gelen bu hasarlara göre Deney Numunesi 1'de genel olarak güçlü kiriş-zayıf kolon davranışının olduğu gözlemlenmiştir. Deneyden elde edilen verilere göre oluşturulan, Deney Numunesi 1'e ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı çevrimsel histeresis eğrisi, dayanım zarfı eğrisi, rijitlik ve enerji tüketimi eğrisi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5. Deney sonrası, Deney Numunesi 1 (RS)'nin görünümü

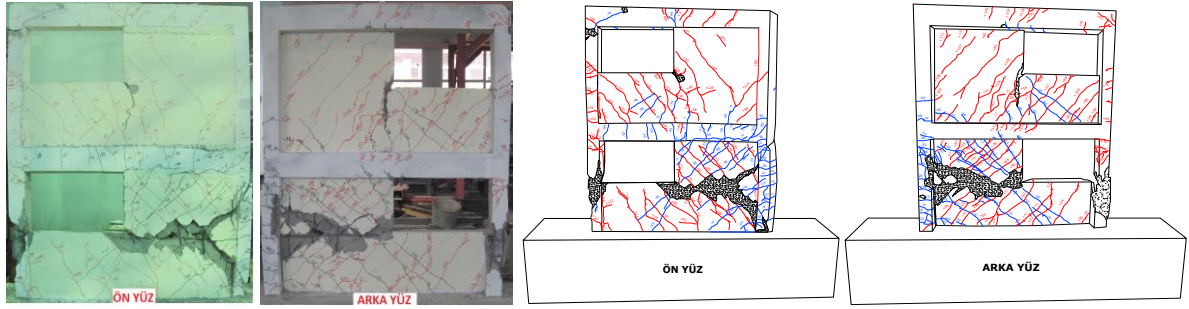
Figure 5. View of Specimen 1 (RS) at the end of the test



Şekil 6. Çevrimsel histeresis, dayanım zarfı, rijitlik ve enerji tüketimi eğrileri (Deney Numunesi 1)

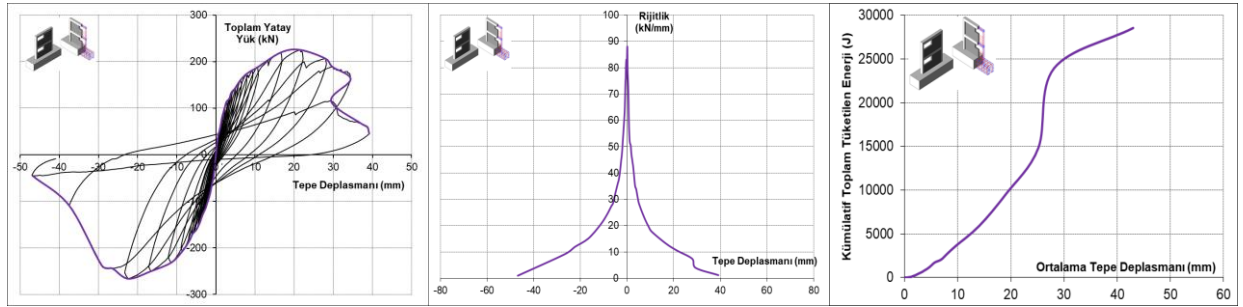
Figure 6. Cyclic hysteresis, envelopes, stiffness and energy dissipation curves (Specimen 1)

B/A dolgu duvarlı kenarda büyük pencere Deney Numunesi 2'ye, 24 tam yük çevrimi uygulanmıştır. Deney numunesi, itmede (+20. çevrimde) maksimum 225.17 kN yatay yüke, çekmede (-22. çevrimde) maksimum 266.31 kN yatay yüke dayanmıştır. Deney Numunesi 2, +20 çevriminde 21.54 mm, -22 çevriminde 22.36 mm tepe deplasmanı yapmıştır. Deneyde; itme çevrimlerinde en fazla 39.18 mm, çekme çevrimlerinde ise en fazla 46.82 mm tepe deplasman seviyelerine kadar yükleme yapılmıştır. -24. çevrimde numunede büyük hasarlar meydana geldiği için deney sonlandırılmıştır. Numunede önemli hasarlar; S101 ve S201 kolonlarında kısa kolon davranışı şeklinde, P101 dolgu duvarında pencere boşluğu alt hizasında başlayan S102 kolonu üst uç noktası ve temel birleşimine kadar devam eden kayma çatlakları (beton ezilmeleri) şeklinde ve P201'de genel olarak oluşan kesme çatlakları şeklinde gerçekleşmiştir (Şekil 7). Deney Numunesi 2'ye ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı çevrimsel histeresis eğrisi, dayanım zarfı eğrisi, rijitlik eğrisi ve enerji tüketimi eğrisi Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Deney sonrası, Deney Numunesi 2 (ISWSBW)'nin görünümü

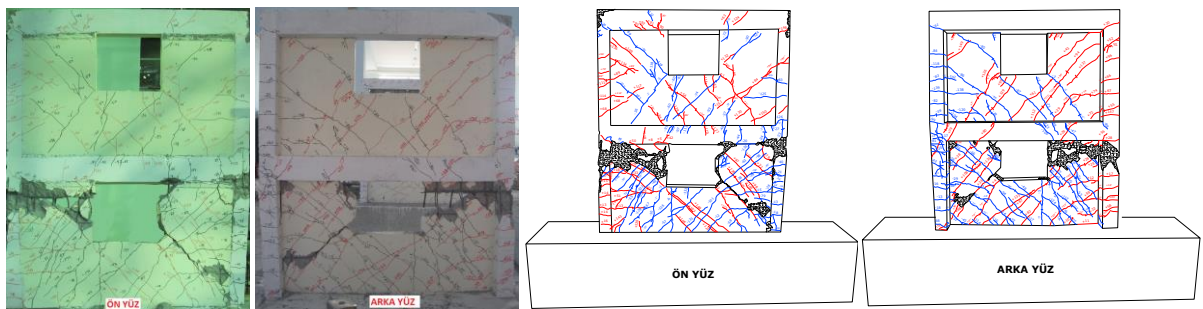
Figure 7. View of Specimen 2 (ISWSBW) at the end of the test



Şekil 8. Çevrimsel histeresis, dayanım zarfı, rijitlik ve enerji tüketimi eğrileri (Deney Numunesi 2)

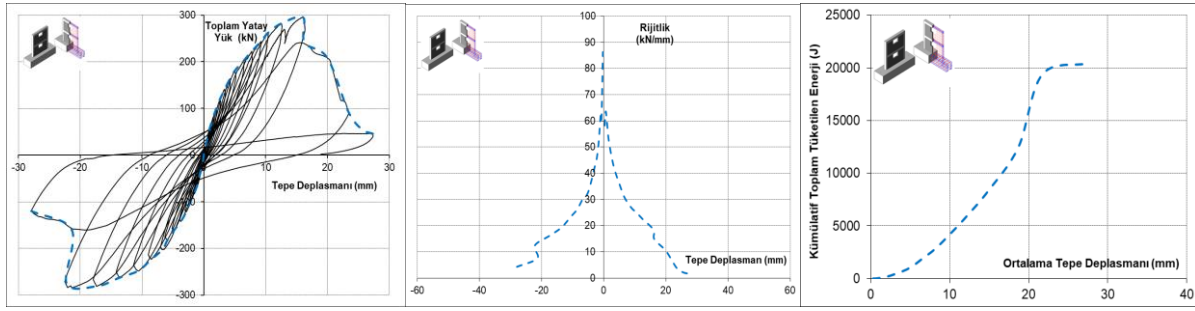
Figure 8. Cyclic hysteresis, envelopes, stiffness and energy dissipation curves (Specimen 2)

B/A dolgu duvarlı ortada küçük pencereyi Deney Numunesi 3'e itmede 18, çekmede 17 adet yatay yükleme yapılmıştır. Deney Numunesi 3, itmede (+15. çevrimde) maksimum 295.15 kN yatay yüke, çekmede (-14. çevrimde) maksimum 280.95 kN yatay yüke dayanmıştır. Deney Numunesi 3, +15 çevriminde 16.06 mm, -14 çevriminde ise 17.35 mm tepe deplasmanı yapmıştır. Numunede önemli hasarlar; K101 kirişi alt bölgesinden yaklaşık 10 cm aşağıda P101 dolgu duvarının pencere boşluğu üst hizasından S101 kolonuna kadar devam eden kayma çatlağı şeklinde, P101 dolgu duvarında pencere boşluğu alt hizasında başlayan S102 kolonu üst uç noktası ve temel birleşimine kadar devam eden kesme çatlakları (beton ezilmeleri) şeklinde ve P201'de yoğun bir şekilde oluşan kesme çatlakları şeklinde gerçekleşmiştir (Şekil 9). Deney Numunesi 3'e ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı çevrimsel histeresis eğrisi, dayanım zarfı eğrisi, rijitlik eğrisi ve enerji tüketimi eğrisi Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 9. Deney sonrası, Deney Numunesi 3 (ISWMSW)'nin görünümü

Figure 9. View of Specimen 3 (ISWMSW) at the end of the test

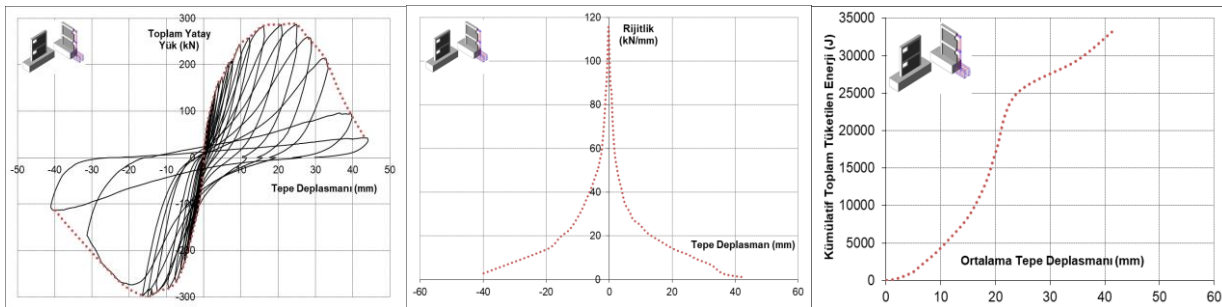


Şekil 10. Çevrimsel histeresis, dayanım zarfı, rijitlik ve enerji tüketimi eğrileri (Deney Numunesi 3)
Figure 10. Cyclic hysteresis, envelopes, stiffness and energy dissipation curves (Specimen 3)

B/A dolgu duvarlı kenarda küçük pencereci Deney Numunesi 4'ün deneyinde numuneye, 20 tam yük çevrimi uygulanmıştır. Deney numunesi 4'ün, +16. itme çevriminde maksimum 286.87 kN toplam yatay yüke dayandığı ve bu çevrimde numunede tepe deplasman değerinin 24.80 mm olduğu görülmüştür. -18. Çekme çevriminde ise numunenin 302.73 kN toplam yatay yüke dayandığı ve tepe deplasmanının da 15.01 mm olduğu görülmüştür. -20 çekme çevrimden sonra numunede büyük hasarlar meydana geldiği için deney sonlandırılmıştır. Numunede önemli hasarlar; P101 ve P202 dolgu duvarlarının kiriş ile birleşim bölgelerinde önemli derecede beton ezilmeleri şeklinde, S102 temel birleşimi uç bölgesinde kolon betonunun ezilmesi şeklinde, S201-K201 kiriş birleşim bölgesinde plastik mafsal oluşumu şeklinde, S101 ve S201 kolonlarında kısa kolon davranışı şeklinde gerçekleşmiştir (Şekil 11). Deney Numunesi 4'e ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı çevrimsel histeresis eğrisi, dayanım zarfı eğrisi, rijitlik eğrisi ve enerji tüketimi eğrisi Şekil 12'de verilmiştir.



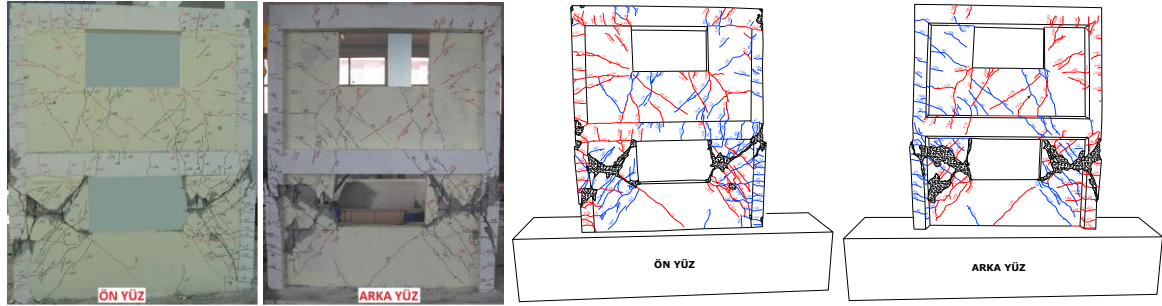
Şekil 11. Deney sonrası, Deney Numunesi 4 (ISWSSW)'nin görünümü
Figure 11. View of Specimen 4 (ISWSSW) at the end of the test



Şekil 12. Çevrimsel histeresis, dayanım zarfı, rijitlik ve enerji tüketimi eğrileri (Deney Numunesi 4)
Figure 12. Cyclic hysteresis, envelopes, stiffness and energy dissipation curves (Specimen 4)

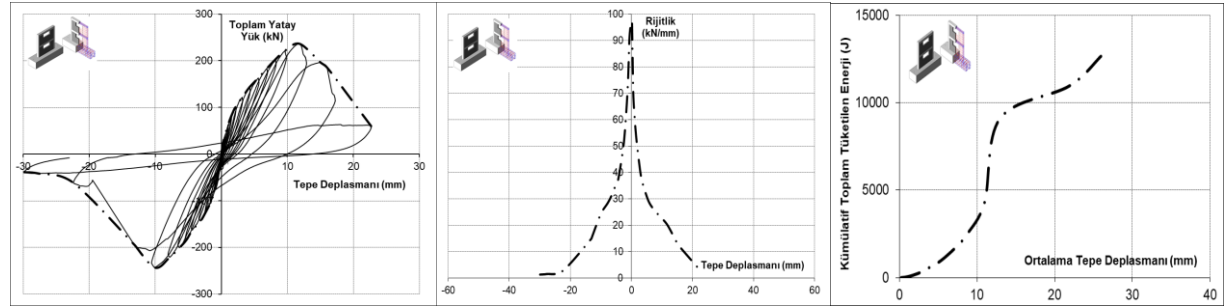
B/A dolgu duvarlı ortada büyük pencereci Deney Numunesi 5'in deneyinde numuneye, 14 tam yük çevrimi uygulanmıştır. Deney numunesi 5, 12. çevrimlerde, itmede maksimum 236.27 kN yatay yüke, çekmede maksimum 243.10 kN yatay yüke dayanmıştır. Deney numunesi 5, +12 itme çevriminde 11.87 mm, -12 çekme çevriminde ise 10.08 mm tepe deplasmanı yapmıştır. Numunede meydana gelen önemli hasarlar; P101'de pencere boşluğunun her iki tarafında önemli kesme çatlakları, S101-K201 kiriş birleşim

bölgesinde plastik mafsallı oluşumu şeklinde, P201’de yoğun bir şekilde oluşan kesme çatlakları, S101 ve S102 kolonlarında kısa kolon davranışı şeklindedir (Şekil 13). Deney Numunesi 5’e ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı çevrimsel histeresis eğrisi, dayanım zarfı eğrisi, rijitlik eğrisi ve enerji tüketimi eğrisi Şekil 14’de verilmiştir.



Şekil 13. Deney sonrası, Deney Numunesi 5 (ISWMBW)’nin görünümü

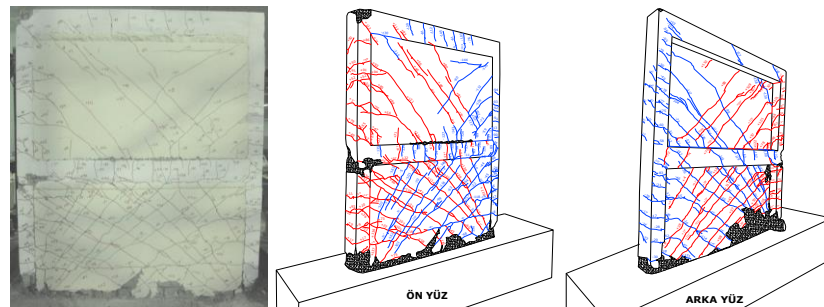
Figure 13. View of Specimen 5 (ISWMBW) at the end of the test



Şekil 14. Çevrimsel histeresis, dayanım zarfı, rijitlik ve enerji tüketimi eğrileri (Deney Numunesi 5)

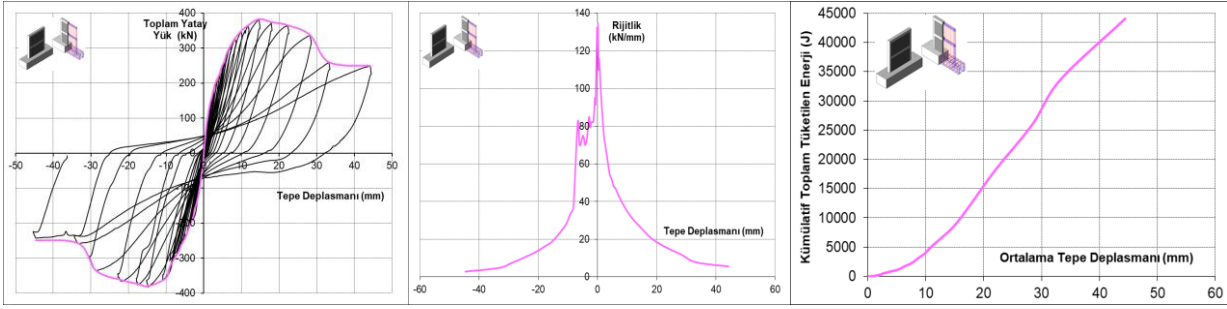
Figure 14. Cyclic hysteresis, envelopes, stiffness and energy dissipation curves (Specimen 5)

Çalışma kapsamında en son Tam B/A dolgu duvarlı (ISWF-Deney Numunesi 6)’nın testi gerçekleştirilmiştir. Deney numunesi 6’ya, 24 tam yük çevrimi uygulanmıştır. Deney numunesi 6, 19. çevrimlerde, itmede maksimum 382.62 kN yatay yüke, çekmede maksimum 379.98 kN yatay yüke dayanmıştır. Deney numunesi 6’nın, +19. çevrimde ölçülen tepe deplasmanı 14.66 mm, -19. çevrimde ise 14.88 mm’dir. Deney umune 6’da meydana gelen önemli hasarlar; S101 ve S102 kolonlarının alt uç bölgesinde betonun ezilmesinden dolayı buna bağlı olarakta kolon boyuna donatılarında önemli burkulmaların oluşması şeklinde ve P101 dolgu duvarının temel birleşimi bölgesinde önemli derecede beton ezilmesi şeklindedir (Şekil 15). Deney Numunesi 6’ya ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı çevrimsel histeresis eğrisi, dayanım zarfı eğrisi, rijitlik eğrisi ve enerji tüketimi eğrisi Şekil 16’da verilmiştir.



Şekil 15. Deney sonrası, Deney Numunesi 6 (ISWF)’nin görünümü

Figure 15. View of Specimen 6 (ISWF) at the end of the test

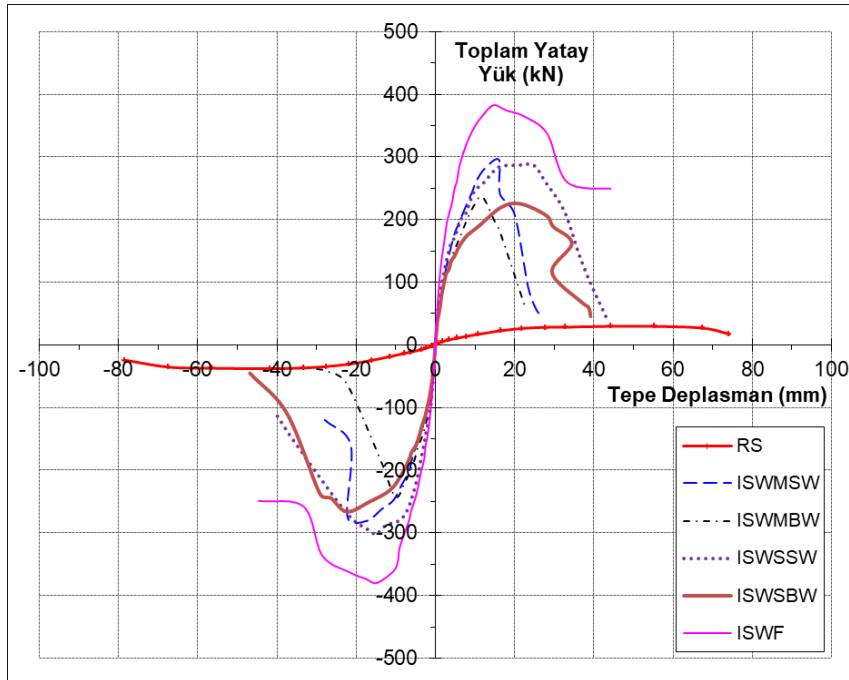


Şekil 16. Çevrimsel histeresis, dayanım zarfı, rijitlik ve enerji tüketimi eğrileri (Deney Numunesi 6)
Figure 16. Cyclic hysteresis, envelopes, stiffness and energy dissipation curves (Specimen 6)

TEST SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI (COMPARISON of TEST RESULTS)

Dayanımların Karşılaştırılması (Comparison of Strengths)

Çalışmada deneyleri yapılan 6 adet numuneye ait toplam yatay yük-tepe deplasmanı zarf eğrileri Şekil 17'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre betonarme dolgu duvarıyla güçlendirilen numunelerin, Referans Numuneye göre itme ve çekme yönlerinde yatay yük taşıma kapasitelerindeki artış oranları ise Çizelge 4'de verilmiştir. Çizelge 4'den de görüldüğü üzere deney numuneleri arasında en fazla yatay yükü tam B/A dolgu duvarlı numune (ISWF) taşımıştır (382.62kN). Tam B/A dolgu duvarlı numuneye göre; betonarme dolgu duvarında %14.36'luk pencere boşluğu olan ISWSSW ve ISWMSW numuneleri ortalama %24, betonarme dolgu duvarında %21.54'lük pencere boşluğu olan ISWSBW ve ISWMBW numuneleri ise ortalama %40 daha az yatay yüke dayanım göstermişlerdir (itme yönü için).



Şekil 17. Deney numunelerinin zarf eğrileri
Figure 17. Envelope curves of test specimens

Çizelge 4. Güçlendirilmiş numunelerinin yatay yük taşıma kapasitelerinin RS'ye oranları

Table 4. Ratios of maximum lateral load capacities of strengthened frames to RS

Deney numunesi	Max. yatay yük için tepe deplasmanı (mm)		Toplam yatay yüke göre						Max. yatay yükte yatay ötelenme oranları (itme yönü)		
	İtme	Çekme	Max. yatay yük (kN)		Yatay yük taşıma artış oranları (%)		Yatay yük taşıma artış oranları		1. Kat	2. Kat	
			İtme	Çekme	İtme	Çekme	İtme	Çekme			
1	RS	44.22	-41.74	29.67	-37.88	0	0	1	1	0.033	0.020
2	ISWSBW	21.54	-22.36	225.17	-266.31	659	603	7.59	7.03	0.010	0.009
3	ISWMSW	16.06	-17.35	295.15	-280.95	895	642	9.95	7.42	0.012	0.007
4	ISWSSW	24.80	-15.01	286.87	-302.73	867	699	9.67	7.99	0.013	0.017
5	ISWMBW	11.87	-10.08	236.27	-243.1	696	542	7.96	6.42	0.007	0.006
6	ISWF	14.66	-14.88	382.62	-379.98	1190	903	12.90	10.03	0.010	0.007

Rijitliklerin Karşılaştırılması (Comparison of Stiffnesses)

Deney numunelerine ait rijitlik azalımı grafikleri Şekil 18'de verilmiştir. Referans numuneye göre hesaplanan rijitlik azalımı oranları ise Çizelge 5'de verilmiştir.

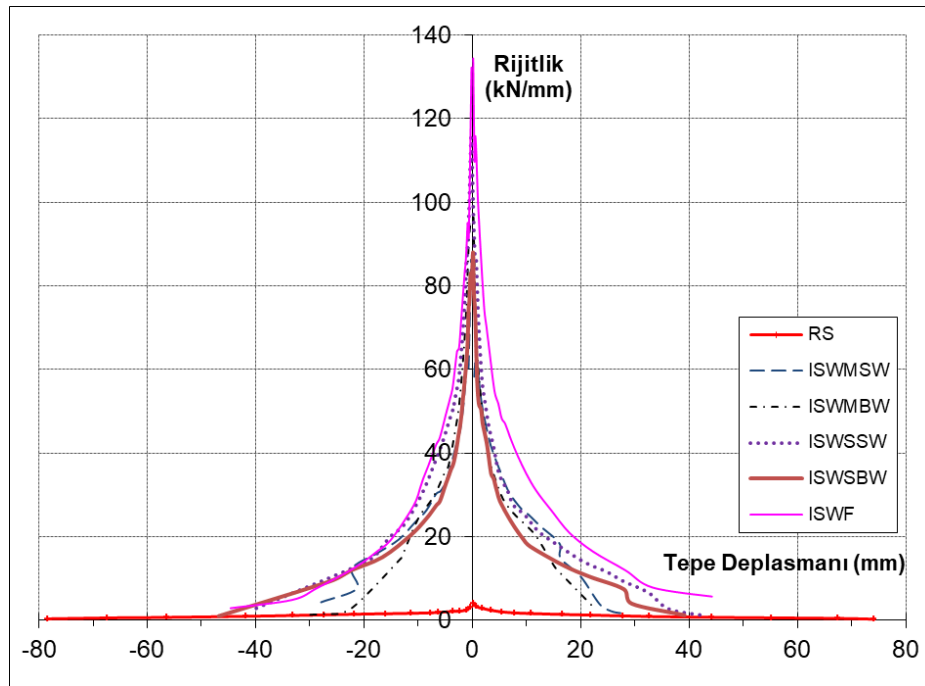
**Şekil 18.** Deney numunelerinin rijitlik eğrileri

Figure 18. Stiffness curves of test specimens

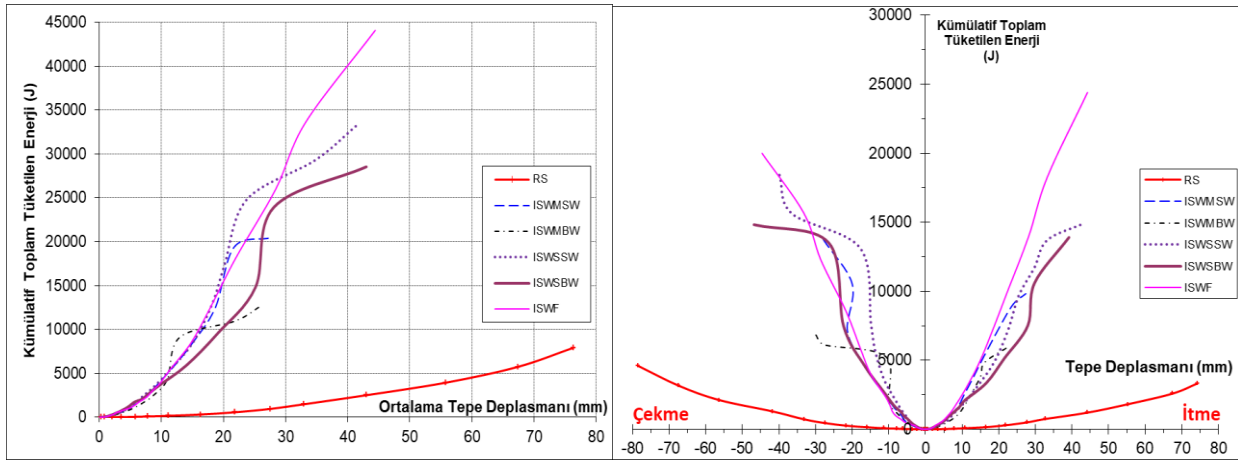
Çizelge 5. Deney numunelerine ait rijitlik değerleri ve rijitlik oranları

Table 5. Stiffness values of test specimens and stiffness ratios

Deney numunesi		Rijitlik Değerleri (kN/mm)				Rijitlik Oranları				Rijitlik Azalımı Oranları	
		1. çevrimdeki		Max. yükteki		1. çevrimdeki		Max. yükteki		1. çevrimdeki/max. yükteki	
		İtme	Çekme	İtme	Çekme	İtme	Çekme	İtme	Çekme	İtme	Çekme
1	RS	4.02	3.14	0.67	0.91	1	1	1	1	6,00	3,45
2	ISWSBW	88.04	79.51	10.46	11.91	21.90	25.32	15.61	13.09	8,42	6,68
3	ISWMSW	58.25	86.28	18.38	16.20	14.49	27.48	27.43	17.80	3,17	5,33
4	ISWSSW	96.54	115.25	11.57	20.16	24.01	36.70	17.27	22.15	8,34	5,72
5	ISWMBW	96.38	95.54	19.91	24.13	23.98	30.43	29.72	26.52	4,84	3,96
6	ISWF	134.45	132.27	26.10	19.49	33.45	42.12	38.96	21.42	5,15	6,79

Enerji Tüketim Kapasitelerinin Karşılaştırılması (Comparison of The Energy Dissipation Capacities)

B/A dolgu duvarlarının, enerji tüketme kapasitesini etkileyen faktörler arasında kapı ve pencere boşluklarının boyutları, yerleşimi önemli rol oynamaktadır (Marius ve Valeriu, 2012). Çalışma kapsamında deneyleri yapılan numunelere ait enerji tüketimi eğrileri Şekil 19'da verilmiştir. B/A dolgu duvarlar ile güçlendirilen numunelerin, Referans Numuneye göre enerji tüketim kapasitelerindeki artış oranları ise Çizelge 6'da verilmiştir.



Şekil 19. Deney numunelerine ait enerji tüketimi eğrileri

Figure 19. Energy dissipation curves of test specimens

Çizelge 6. Deney numunelerine enerji tüketimi değerleri ve oranları*Table 6. Energy dissipation values and ratios for test specimens*

Deney numunesi	İtme Çevrimleri		Çekme Çevrimleri	
	Kümülatif Toplam Tüketilen Enerji Değerleri (J) Göçme yüküne kadar (0.8*V _{max})	Tüketilen Enerji Oranları RS'ye göre	Kümülatif Toplam Tüketilen Enerji Değerleri (J) Göçme yüküne kadar (0.8*V _{max})	Tüketilen Enerji Oranları RS'ye göre
1	RS	2825	3812	1.00
2	ISWSBW	11122	13790	3.62
3	ISWMSW	5338	6430	1.69
4	ISWSSW	12464	14133	3.71
5	ISWMBW	4378	5395	1.42
6	ISWF	15712	13566	3.56

SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışma kapsamında; deprem davranışı yetersiz mevcut yapıların özelliklerini yansıtabilecek özellikte, 1/3 ölçekli, tek açıklıklı ve iki katlı 6 adet betonarme çerçeve Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü Deprem Araştırma Laboratuvarında üretilmiştir. Boşluklu betonarme dolgu duvarlı güçlendirme konusuna katkı sağlamak amacıyla; üretilen bu numunelerden 4'ü çeşitli boyuttaki pencere boşluklarına sahip betonarme dolgu duvarlarıyla, 1'i boşluksuz betonarme dolgu duvarla güçlendirilerek ve diğer numune ise dolgu duvarsız referans numune olarak tersinir-tekrarlanır yükler altında test edilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre yapılan güçlendirme çalışmalarının, numunelerin yatay yük taşıma kapasitelerine, rijitlik özelliklerine ve enerji tüketim özelliklerine olan katkıları şu şekilde sıralanabilir;

- Pencere boşluksuz tam B/A dolgu duvarla güçlendirilmiş numune (ISWF), en fazla yatay yük taşıma kapasitesine sahip numunedir (382.62kN). Tam B/A dolgu duvarlı numuneye göre; dolgu duvarında %14.36'lık pencere boşluğu olan küçük pencereci numunelerde (ISWSSW ve ISWMSW) ortalama %24 ve dolgu duvarında %21.54'lük pencere boşluğu olan büyük pencereci numunelerde (ISWSBW ve ISWMBW) ortalama %40 dayanım düşüşü olmuştur. Bu sonuçta gösteriyorki dolgu duvarlarda %21.54'lük boşluk oranından daha büyük oranlarda pencere boşluğu bırakılarak yapılacak olan güçlendirmenin, sistemin yatay yük taşıma kapasitesine istenilen düzeyde katkı sağlayamayacağıdır. Ayrıca aynı boşluk oranlarına sahip pencerelerin, dolgu duvarlarda kolona bitişik bir şekilde veya dolgu duvarın ortasında konumlandırılmasının numunelerin yatay yük taşıma kapasitelerini fazla etkilemediği de görülmüştür.

- Deneyleri yapılan numuneler arasında, en fazla ilk yanal rijitlik değerine sahip olan numune, pencere boşluksuz tam B/A dolgu duvarla güçlendirilmiş numunedir (134.45kN/mm). Referans numune yani RS'ye göre ilk yanal rijitlik oranları, tam B/A dolgu duvarlı numunede 33.45 kat, ortada küçük pencereci numunede 14.49 kat, kenarda küçük pencereci numunede 24.01 kat, ortada büyük pencereci numunede 23.98 kat ve kenarda büyük pencereci numunede 21.90 kat şeklinde olmuştur. Rijitlik değerlerindeki bu artış oranları yapılan güçlendirmelerin, sistemin rijitlik özelliğine önemli derece katkı sağladığını göstermektedir.

- Güçlendirme yapılan numuneler, referans numune (RS)'ye göre 1,55-5,56 kat daha fazla enerji tüketmişlerdir. Deneylerde göçme konumuna kadar en fazla enerji tüketim değerine sahip numuneler, itme çevriminde tam B/A dolgu duvarla güçlendirilmiş numune (15712 J), çekme çevriminde ise B/A dolgu duvarlı kenarda küçük pencereci numune (14133 J) olmuştur.

Deprem davranışı yetersiz betonarme çerçevelerin, pencere boşluklu betonarme dolgu duvarlarıyla güçlendirilmesi konusunda yapılan bu çalışma sonucunda geliştirilen öneriler ise şunlardır;

- Yapılan güçlendirme çalışmalarının, betonarme çerçeve sistemine önemli yatay yük taşıma kapasitesi artışı, yanal rijitlik artışı ve enerji tüketme kapasitesi artışı sağladığı görülmüştür. Ancak özellikle pencere boşluğu kolona bitişik olarak konumlandırılan numunelerde kısa kolon davranışının etkili olduğu görülmüştür. Dolayısıyla numunelerin dolgu duvarlarında, DBYBHY 2007’de belirtilen şartlara uygun uç elemanları oluşturularak yeni bir çalışma yapılabilir. Böylelikle dolgu duvarlarda oluşturulacak olan uç elemanları ile kısa kolon davranışının önlenebileceği düşünülmektedir.

- Tuğla dolgu duvarlı betonarme çerçeveler üzerinde bu güne kadar birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar, tuğla dolgu duvarlarının, betonarme çerçevelerin yatay yük taşıma kapasitelerini ve yanal rijitliklerini artırdığını ortaya koymuştur. Yapılacak olan yeni bir çalışma kapsamında, pencere boşluklu tuğla dolgu duvarlı betonarme çerçeveli numuneler tersinir-tekrarlanır yükler altında test edilebilir. Daha sonra deneylerden elde edilen sonuçlar, pencere boşluklu B/A dolgu duvarlı güçlendirme çalışmalarına ait deneysel sonuçlar ile karşılaştırılabilir. Böylece pencere boşluklu B/A dolgu duvarlı güçlendirme çalışmasının mevcut betonarme çerçeveye olan katkısı net olarak ortaya konulabilir.

- Mevcut betonarme yapıların kolonlarının da uygulanan bindirmeli ek durumu göz önünde tutularak üretilen numuneler üzerinde, yeni bir deneysel çalışma yapılabilir. Böylelikle, mevcut yapıların kolonlarında uygulanan bindirmeli ekin, pencere boşluklu B/A dolgu duvarlı güçlendirme çalışmalarına etkisi net bir şekilde görülebilir.

Mevcut yapıların, pencere boşluklu betonarme dolgu duvarlarıyla güçlendirilmesine karar verilmesi durumunda ise;

- Yapılacak güçlendirmenin etkin olabilmesi için mevcut yapı üzerinde güçlendirme uygulamasının yapılacağı taşıyıcı çerçevelerin tercihi önemlidir. Mevcut yapıda en uygun taşıyıcı çerçevelerin belirlenmesinde ise yapıda kullanımı az olan mahallere ait çerçevelerin, dolgu duvarında pencere boşluğu az olan çerçevelerin ve yapıda simetrisi olan çerçevelerin seçilmesine dikkat edilmelidir. Ayrıca, güçlendirme projesi hazırlanırken, güçlendirme yapılacak yapının yanında bulunan diğer yapıların mevcut durumları da mutlaka göz önünde tutulmalıdır.

- DBYBHY 2007’de belirtilen şartlara uygun olarak hazırlanan güçlendirme projesinin uygulanması sırasında; yapı kullanımını ve çevreyi olumsuz şekilde etkilemeyecek bir çalışma planının hazırlanması önemlidir. Ayrıca güçlendirme çalışmasının, hazırlanan güçlendirme projesine uygun bir şekilde yapılabilmesi için gerekli denetim mekanizmasının oluşturulması da önemlidir.

- Güçlendirme çalışmaları tamamlandıktan sonra yapı sistemine yeni eklenen B/A dolgu duvarların, uygun bir şekilde gerekli yalıtım işlemlerinin yapılması da gereklidir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmayı, maddi olarak destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederiz.

Bu makale Fatih Süleyman BALIK’ın doktora tezinden üretilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akyuz, U., Ozdemir, G., “Mechanical Properties of CFRP Anchorages”, *13th World Conference on Earthquake Engineering*, Vancouver, B.C., Canada, Paper No. 3349, 1-6 August 2004.
- Altın, S., 2010, “Türkiye’nin Deprem Gerçeği Paneli”, *Gazi Üniversitesi Deprem Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayını*, S. 11-13, Ankara.
- Altın, S., Anıl, O., Kara, M. E., 2008, “Strengthening of RC Nonductile Frames with RC Infills: An Experimental Study”, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 30, pp. 612- 621.
- Anıl, Ö., 2002, *Betonarme Çerçevelerin Boşluklu Betonarme Dolgu Duvarlar ile Güçlendirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Anil, O., Altin, S., 2007, "An Experimental Study on Reinforced Concrete Partially Infilled Frames", *Engineering Structures*, Vol. 29, pp. 449-460.
- DBYBHY, 2007, *Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik*, Bayındırlık ve İskan Bakanlığı, Ankara.
- Erdem, I., Akyuz, U., Ersoy, U., Özcebe, G., 2006, "An Experimental Study on Two Different Strengthening Techniques for RC Frames", *Engineering Structures*, Vol. 28, pp. 1843- 1851.
- Ersoy, U., 2007, "Betonarme Yapıların Onarımı ve Güçlendirilmesi Uygulama ve Araştırmalar", *Altıncı Ulusal Deprem Mühendisliği Konferansı*, İstanbul, Türkiye, pp. 207-216, 16-20 Ekim 2007.
- Ersoy, U., Uzsoy S., 1971, "The Behavior and Strength of Infilled frame", *TUBITAK MAG-205 Report*, Ankara, Turkey.
- Jayaguru, C., Subramanian, K., "Sustainable Frames for Seismic Resistance to Captive Column Defects" *IABSE Symposium*, pp. 1-9, Bangkok 2009.
- Kara, M.E., 2006, *Sünek Olmayan Betonarme Çerçevelerin Betonarme Parçasal Dolgu Duvarlarıyla Güçlendirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kara, M.E., Altin, S., 2006, "Behavior of Reinforced Concrete Frames with Reinforced Concrete Partial Infills", *ACI Structural Journal*, Vol. 103, No. 5, pp. 701- 709.
- Marius, M., Valeriu, S., 2012, "Seismic Energy Dissipation in Structural Reinforced Concrete Walls with Staggered Openings", *Journal of Applied Engineering Sciencies*, Vol. 2(15), Issue: 1, pp. 71-78.
- Ozcan, O., Binici, B., Özcebe, G., 2008, "Improving Seismic Performance of Deficient Reinforced Concrete Columns using Carbon Fiber-Reinforced Polymers", *Engineering Structures*, Vol. 30, pp. 1632-1646.
- Ozcan, O., Binici, B., Özcebe, G., 2010, "Seismic Strengthening of Rectangular Reinforced Concrete Columns Using Fiber Reinforced Polymers", *Engineering Structures*, Vol. 32, pp. 964-973.
- Özcebe, G., Ersoy, U., Tankut, T., Erduran, E., Keskin, R.S.O., Mertol, H.C., "Strengthening of Brick-Infilled RC Frames with CFRP", *Department of Civil Engineering, Middle East Technical University*, Ankara-Turkey, 2003.
- Özmen, B., Nurlu, M., 1999, "Deprem Bölgeleri Haritası ile İlgili Bazı Bilgiler", *TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Haber Bülteni*, Vol. 99/2-3, pp. 32-35, Ankara.
- Phan L. T., Lew H. S., "Strengthening Methodology for Lightly Reinforced Concrete Frames", *Proceedings of the 11th WCEE*, Acapulco, Mexico, Paper no. 1896, pp. 1-8, 23-28 June 1996.
- TS500, 2000, *Betonarme Yapıların Tasarım ve Yapım Kuralları*, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- Yılmaz, Ü., Arslan, M.H., Kaltakçı, M.Y., 2010, "Betonarme Dış Perde Duvarla Güçlendirilmiş Çerçevelerin Dayanım Parametrelerinin Deneysel ve Analitik Yöntemlerle İrdelenmesi", *TÜBAV Bilim Dergisi*, Cilt 3, Sayı 1, ss. 11-12.



SARNIÇ KÖY (HAVRAN/BALIKESİR) ÇEVRESİNDEKİ ANDEZİTLERİN AYRIŞMA BOZUNMA AÇISINDAN İNCELENMESİ

¹Ekin KÖKEN, ²Ahmet ÖZARSLAN

^{1,2}Bülent Ecevit Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, TÜRKİYE
¹ekin.koken@beun.edu.tr, ²ozarslan@beun.edu.tr

(Geliş/Received: 28.07.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 01.11.2017)

ÖZ: Bu çalışmada Sarnıç Köy (Havran/Balıkesir) çevresindeki andezitlerin ayrışma-bozunma açısından bir değerlendirmesi yer almaktadır. Öncelikle inceleme alanına ait jeolojik ve meteorolojik özellikler özetlenmiş ve farklı ayrışma-bozunma derecelerindeki andezit kaya kütlelerinde ayrıntılı saha çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saha çalışmaları sırasında laboratuvar çalışmaları için farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitik kaya kütlelerinden temsili kaya blokları temin edilmiştir. Temin edilen kaya bloklarından mineralojik araştırmalar için ince kesitler ve laboratuvar çalışmaları için ise kaya örnekleri hazırlanmıştır. Daha sonra farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Laboratuvar deney sonuçları istatistiksel olarak incelenmiş ve inceleme alanındaki andezitlere ait bir ayrışma - bozunma sınıflaması önerilmiştir. Önerilen ayrışma bozunma sınıflaması; tek eksenli basınç dayanımının görünür gözenekliliğe oranı olarak kabul edilen λ oranı ($\lambda = \sigma_c/n$), kızdırma kaybı (LOI) ve Schmidt Çekici geri sıçrama sayısı (SHV) gibi niceliksel verileri ve sahadaki kaya kütlelerinin dokusal ve yapısal özellikleri gibi niteliksel verileri içermektedir. Önerilen sınıflama sisteminde verilen λ değerleri, farklı araştırmacılar tarafından andezitik kayalar üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalardan elde edilen λ değerleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak inceleme alanındaki andezitlerin endüstrideki olası kullanım alanları hakkında öneriler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Andezit, Ayrışma - Bozunma, Görünür gözeneklilik, Havran, Kızdırma kaybı, Tek eksenli basınç dayanım,

Investigation of Andesites Exposed in the Vicinity of Sarnıç Village (Havran / Balıkesir) in Terms of Weathering and Decomposition Process

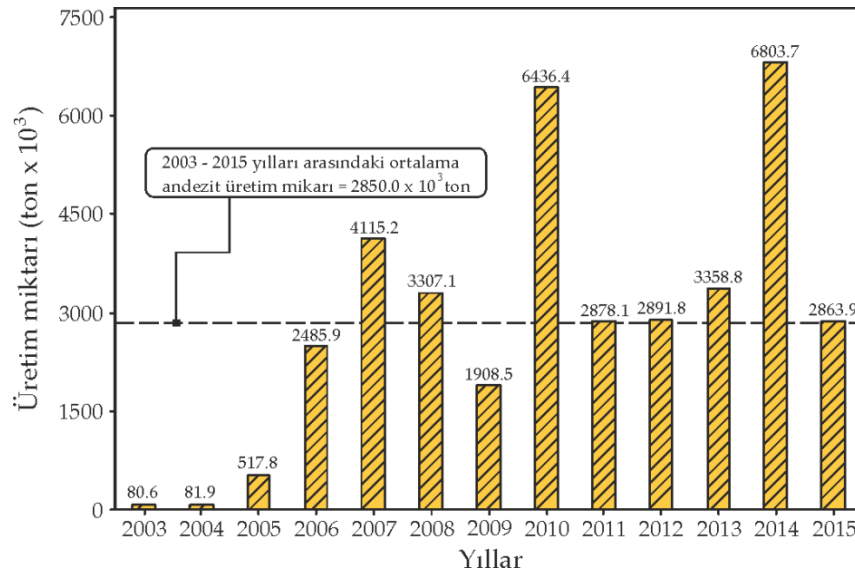
ABSTRACT: In this study, an assessment of andesites exposed in the vicinity of Sarnıç Village (Havran / Balıkesir) consists of their weathering - decomposition process. First of all meteorological and geological properties of the study area are summarized and detailed field studies are carried out in andesitic rock masses with different weathering grades. During field studies, representative rock blocks are obtained from each weathering grade of andesites for laboratory studies. Thin sections and rock samples are prepared from the rock blocks obtained. Then physical and mechanical properties are determined for each weathering grade of andesites. Laboratory test results are statistically analyzed and a weathering classification is proposed for the andesitic rocks in the study area. The proposed weathering classification includes quantitative data such as λ which is accepted the ratio of uniaxial compressive strength to apparent porosity ($\lambda = \sigma_c/n$), loss of ignition (LOI), Schmidt Hammer rebound value (SHV) and qualitative data such as textural and structural properties of rock masses in the field. The λ values given in proposed weathering classification are compared to the different λ values obtained from the studies executed by different researchers on andesitic rock masses. In consequence, some suggestions are given about the possible usage areas of the investigated andesites in industry.

Key Words: Andesite, Weathering - Decomposition, Apperant porosity, Havran, Loss of ignition, Uniaxial compressive strength

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Doğaltaş üretiminin hızla arttığı günümüzde, kayaçların uygulamalardaki kullanım alanları da geniş bir yayılım göstermektedir. İnşaat ve madencilik sektöründe teknik şartnamelere uygun kayaçlar genellikle agrega malzemesi (çimento, asfalt, balast agregası vb.), dolgu malzemesi (yol dolgusu, derz dolgusu vb.), anroşman taşı, kaplama taşı ve dekoratif amaçlı taş-tuğla olarak kullanılmaktadır. Kayaçlardaki ayrışma-bozunma derecesinin sağlıklı bir şekilde belirlenmesi, mühendislik yapılarındaki duraylılığın artırılması buna karşın birim başına düşen üretim maliyetinin düşürülmesi açısından oldukça önemlidir.

Maden İşleri Genel Müdürlüğü (MİGEM) verilerine göre, andezit kayacının 2003 - 2015 yılları arasındaki ortalama üretim miktarı 2.850,000 ton civarındadır (Şekil 1). Andezit kayacına ait sözü edilen ortalama üretim miktarı, 2003 - 2015 yılları arasındaki toplam üretilen II-B grubu madenlerinin yaklaşık %13'üne karşılık gelmektedir. Bu oranın ülkemize sağlayacağı katma değer ve andezit kayacından üretilen ürünlerin kısa ve orta vadedeki duraylılığı göz önünde bulundurulduğunda, işletilmekte ve/veya işletilmesi planlanan taşocaklarında gerekli olan ayrıntılı jeolojik ve jeoteknik çalışmaların önemi bir kez daha anlaşılmaktadır. Ayrışma - bozunmanın arazi ve laboratuvarında sağlıklı bir şekilde belirlenmesi; sahada üretime başlangıç sürecinin planlanması, üretimi istenen ürünün ruhsat sahası içerisindeki kayaçların jeolojik ve jeoteknik özellikleri gözetilerek sınıflandırılması ve bu ürünlerin kullanım yeri ve amacına göre yönlendirilmesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 1. Ülkemizdeki andezit üretiminin yıllara göre değişimi (MİGEM, 2015).

Figure 1. The variation in andesite production in our country by years (MİGEM, 2015)

Kayaçlarda farklı şekillerde meydana gelen ayrışma-bozunma, kaya kalitesini belirgin şekilde düşürmektedir (Reiche, 1945; Jackson ve Sherman, 1953; Moum ve Rosenqvist, 1957; Keller, 1957; Gidigasu, 1974; Noble, 1977; Beaves, 1985; Fookes ve diğ., 1988; Oyama ve diğ., 1998; Yohta, 1999; Arıkan ve diğ., 2007; Regassa ve diğ., 2014; Koca ve Kıncal, 2015). Pratik mühendislik yaklaşımlarında kayaçların ayrışma-bozunma dereceleri genellikle kayaçlardaki fiziksel ve mekanik özelliklerin değişimi ile ifade edilmektedir.

Beaves (1985) ayrışma bozunmanın niceliksel olarak belirlenebilmesi için en yaygın kullanılan parametreleri aşağıdaki gibi özetlemiştir.

- Kayaçlardaki renk ve doku değişiminin ortaya konması

- Kayaçtaki dayanım özelliklerinin değişimi (Nokta yükü dayanımı, tek eksenli basınç dayanımı vb.)
- Kaya kütleindeki süreksizliklerin jeoteknik özelliklerinin belirlenmesi (Süreksizlik aralığı, süreksizlik devamlılığı vb.)
- Kaya malzemesinin görünür gözenekliliğindeki değişiklik
- Kaya kalite göstergesindeki (RQD, %) değişiklik
- Kaya malzemesine ait mineralojik ve petrografik değişiklikler

Saha ve laboratuvar çalışmalarında ise ayrışma-bozunma genellikle aşağıdaki fiziksel ve mekanik özelliklerindeki değişim yardımı ile belirlenmektedir (Iliev, 1967; Dearman, 1974; Dearman, 1976; Lama ve Vutukuri, 1978; Irfan ve Dearman, 1978; Koca, 1995; Karpuz ve Paşamehmetoğlu, 1997; Tuğrul ve Gürpınar, 1997; Tuğrul ve Zarif, 2000; Aydın ve Basu, 2006; Ceryan, 2008).

- Kaya malzemesi kuru birim hacim ağırlığı (γ_d , kN/m³)
- Görünür Gözeneklilik (n, %)
- P Dalga hızı (V_p , km/s)
- Nokta yükü dayanımı (I_{s50} , MPa)
- Dolaylı çekme dayanımı (MPa)
- Tek eksenli basınç dayanımı (σ_{ci} , MPa)
- Schmidt çekici geri sıçrama sayısı (SHV)

Ayrışma-bozunma, fiziksel ve mekanik özellikler dışında mineralojik ve petrografik analizler ile de belirlenmektedir (Lumb, 1983; Nesbitt ve Young, 1989; Komoo ve Yaakub, 1990; Koca, 1995; Tuğrul, 1995; Lambe, 1996; Arıkan ve diğ. 2007; Regassa ve diğ. 2014).

Lambe (1996) yaptığı çalışmalarda kayaçlarda ilerleyen ayrışma-bozunma ile kayaçlardaki Al₂O₃ değerinin yükseldiğine işaret etmiştir. Koca (1995) İzmir bölgesindeki andezitler üzerine yaptığı çalışmalarda, farklı ayrışma-bozunma derecelerini kayaçların kızdırma kaybı değeri (Loss of ignition, LOI) ve bazı ana oksit değerlerinin toplamı arasındaki (CaO+MgO+MnO) anlamlı ilişkiler ile ortaya koymuştur. Fantong ve diğ. (2014) ise monzonit türü kayaçlar ilerleyen ayrışma-bozunma ile kayaçların içerisindeki alkali oksitlerde (Na₂O ve K₂O) belirgin değişimlere sebep olduğunu ifade etmiştir.

Saha çalışmalarında ise ayrışma – bozunma, kaya kütleindeki renk ve doku değişiminden kolaylıkla belirlenebilir. Bunun yanı sıra sahada uygulanan Schmidt Çekici deneyleri ile ayrışma bozunma dereceleri birbirinden ayırt edilebilir.

Doğada farklı sıcaklık ve yağış koşulları altında kalan kayaçlarda gerçekleşen ayrışma-bozunmanın daha ayrıntılı çalışılması için göz önünde bulundurulması gereken bir diğer önemli husus ise çalışma yapılan bölgeye ait sıcaklık ve yağış verilerinin derlenmesidir. Farklı sıcaklık ve yağış koşulları altında kayaçlarda fiziksel ve kimyasal bir ayrışma-bozunma gerçekleştiği bilinmektedir (Peltier, 1950; Jackson ve Sherman, 1953; Keller, 1957; Noble, 1977).

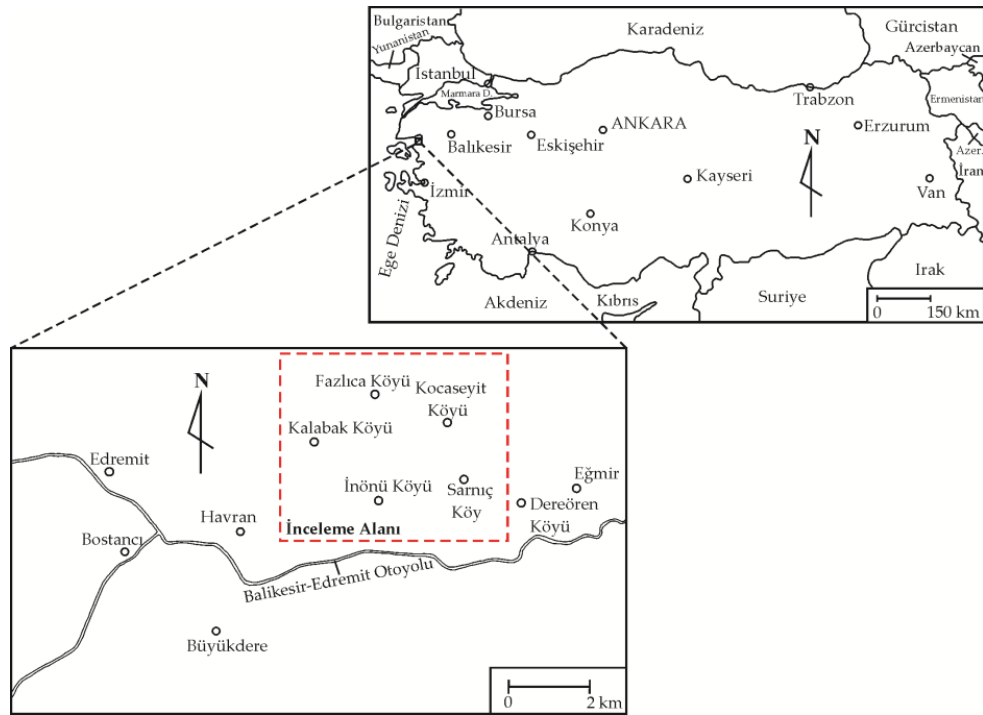
Fookes ve diğ. (1988) ayrışma-bozunmanın agregalardaki olumsuz etkilerine işaret etmiş ve agreganın iklimsel değişikliklerden önemli ölçüde etkilendiğini vurgulamıştır.

İklimsel değişikliklerin ayrışma-bozunma üzerine etkisi hakkında yapılmış önemli çalışmalardan biri Peltier (1950) tarafından gerçekleştirilmiştir. Peltier (1950) farklı sıcaklık ve yağış koşullarında kayaçlarda meydana gelen ayrışma-bozunma türlerini araştırmıştır.

Bu çalışmada Kırcahar Tepe ve Sarnıç Köy (Havran/Balıkesir) çevresinde yer alan andezitlerin ayrışma-bozunma dereceleri niceliksel olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Öncelikle inceleme alanına ait jeolojik ve meteorolojik özellikler derlenmiş ve aynı andezit birimi içinde farklı ayrışma-bozunma gösteren alt birimler oluşturulmuştur. Bu alt birimlere ait ayrıntılı arazi ve laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Arazi ve laboratuvar çalışmaları sonucunda inceleme alanındaki andezitler için bir ayrışma-bozunma sınıflaması önerilmiştir. Önerilen sınıflama sistemi önceki çalışmalardan elde edilen bulgular ile karşılaştırılmıştır.

İNCELEME ALANININ TANITILMASI (DESCRIPTION OF THE STUDY AREA)

Marmara Bölgesinde yer alan inceleme alanı, Balıkesir iline yaklaşık 77 km, Havran ilçesine ise yaklaşık 1 km uzaklıkta ve Havran'ın kuzeydoğusunda yer almaktadır (Şekil 2). İnceleme alanı yaklaşık 35 km²'lik bir alanı kapsamakta olup, Balıkesir İ18- d3 paftası içerisinde yer almaktadır. Bölgede yazlar sıcak ve kurak, diğer mevsimler genellikle yağışlı geçmektedir. Genel olarak hakim olan iklim tipi Akdeniz iklimi olarak kabul edilebilir. Ancak inceleme alanı iç kesimleri dağlık olduğundan, Karasal ve Akdeniz iklimi bir arada hüküm sürmektedir. Bitki örtüsünü ise yükseltinin azaldığı kesimlerde genellikle kısa çalılar, incir ve zeytin ağaçları, yükseltinin arttığı kesimlerde ise yoğun çam ormanları oluşturmaktadır. İnceleme alanı genel olarak engebeli bir topografyaya sahiptir. Bölgede hakim tepeler; Kalabak Köy güneydoğusunda Gök Tepe (156 m), Fazlıca köyü güneyinde Kara Tepe (210 m), Çakır Tepe (230 m) ve Kırccalar Tepe (190 m), İnönü köyü doğusunda ise Küçükçal Tepe (235 m) ve Kocaçal Tepe (381 m) olarak sıralanabilir. İnceleme alanındaki eğim durumu ise değişkendir. İnceleme alanı kuzeydoğu ve güneydoğusunda eğimin diğer alanlara göre yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Bu bölgelerde eğimin yaklaşık 40 – 56° arasında değişmektedir. İnceleme alanında eğimin en yüksek olduğu bölgeler Kara tepe ve Kocaçal tepenin zirveye yakın etekleri ile Kocaseyit Köyü kuzeybatısındaki sırtlar olarak görülmektedir.



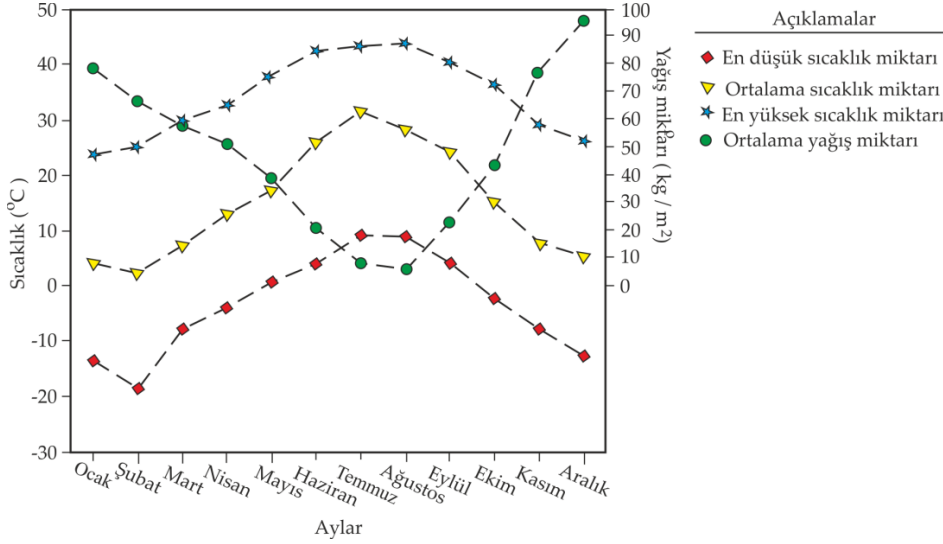
Şekil 2. İnceleme alanı yer buldur haritası.

Figure 2. Side location map of the study area.

İnceleme Alanı Meteorolojik Özellikleri (Meteorological Properties of The Studied Area)

İnceleme alanına ait sıcaklık ve yağış durumu T.C. Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nün (MGM) Balıkesir ili için sunduğu uzun yıllar içinde gerçekleşen (1950 – 2015) sıcaklık değerleri ile ortalama yağış miktarı Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'e göre Balıkesir ilinde en yüksek sıcaklık Temmuz (42°C) – Ağustos (43°C) aylarında gözlenirken, en düşük sıcaklık Şubat (-18°C) ile Aralık (-12°C) aylarında gözlenmektedir. Bölgeye en fazla yağış ise Ocak (82 kg/m²) ve Aralık (97 kg/m²) aylarında düşmektedir. Gözlenen en yüksek ve en düşük sıcaklık değerlerine göre, bölgedeki sıcaklık değişimi yaz aylarında ortalama 26 °C ve kış aylarında ise ortalama 8 C' dir.

Şekil 3'te verilen sıcaklık değerleri kullanılarak inceleme alanına ait ayrışma-bozunmanın çeşidi Peltier (1950) tarafından geliştirilen "Peltier Diyagramı" yardımı ile belirlenmiştir. Ortalama sıcaklık ve bölgeye düşen ortalama yağış miktarı değerlerine göre kayalarda gözlenmesi muhtemel ayrışma-bozunma türü, Peltier (1950)'ye göre Hafif Derecede Kimyasal Ayrışma" olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3. Balıkesir ili için 1950 – 2015 tarihleri arasında gözlenen sıcaklık ve yağış değerleri (MGM, 2015).

Figure 3. The data of temperature and precipitation between the years of 1950 – 2015 for Balıkesir (MGM, 2015)

İnceleme Alanının Jeolojik Özellikleri (Geological Properties of the Study Area)

İnceleme alanı gerek jeolojik açıdan gerekse bölgedeki cevherleşmeler açısından oldukça zengin bir bölgedir. Bölgenin genel jeolojik haritası Şekil 4'te verilmiş olup, bölgede daha önce yapılmış çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Bölgede yapılmış ilk ayrıntılı jeolojik çalışma Kaaden (1956) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaaden (1956), Edremit Körfezi'ne ait 1/100000 ölçekli topografik haritaları kullanarak bu bölgenin jeolojisini çıkartmıştır. Bölgeye ait birimleri, granitoidler, metamorfikler ile Neojen ve Pleyistosen yaşlı genç kayalar sırası ile ayrıntılı olarak incelemiştir.

Krushensky ve diğ. (1980) inceleme alanı kuzeybatısındaki (Bkz. Şekil 4) düşük derece metamorfikleri (Olistolit : Po, Fillit : KTR-kka) Kalabak Formasyonu olarak adlandırmış ve bu birime Pre-Kambriyen – Kambriyen yaş vermiştir. Ercan ve diğ. (1984a) Kuzeybatı Anadolu'daki mağmatik kayaları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bölgedeki mağmatik kayaların (özellikle Kozak ve Eybek Plütonlarının) eş yaşlı ve benzer mineralojik özelliklerde olduklarını vurgulamış, bunun dışında inceleme alanındaki volkanitlere (Kızılkıran Formasyonu) Oligosen – Miyosen yaşını vererek, bölgedeki Pb-Zn yataklarının bu volkanizmaya bağlı olarak oluştuklarını ileri sürmüştür (Ercan ve diğ., 1984b).

Ercan ve diğ. (1990) inceleme alanındaki volkanitlerin yaşını Miyosen olarak ifade etmekte ve volkanitlerin kalkalkalin özellikte olduğunu vurgulamaktadır. Çolakoğlu (2000) bölgede meydana gelen Oligosen-Miyosen yaşlı volkanizmayla ilişkili hidrotermal altın damarının oluşumundan (inceleme alanı güneyinde yer alan Küçükdere ve Büyükdere köyleri civarında) söz etmektedir.

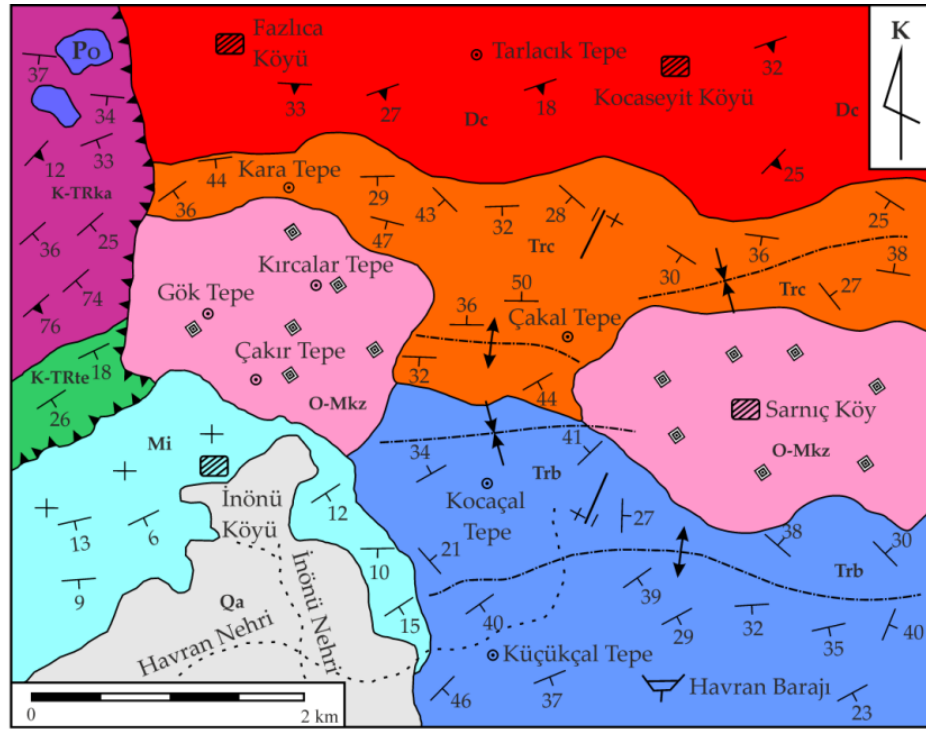
Okay ve Yaltrık (2004) Edremit körfezinin jeolojisini tam olarak gözler önüne sermektedir. Yaltrık ve Okay bu çalışmada, bölgedeki önemli bir mağmatik kütle olan Eybek Plütonu ile Devoniyen yaşlı Çamlık Metagraniti'ni birbirinden ayırmıştır. Bölgedeki en yaşlı birimin Devoniyen yaşlı Çamlık Metagraniti olduğu belirtilmektedir.

Eybek granodiyoritinin ise Çamlık metagranodiyoritini keserek yüzeylediğini anlatan çalışmada bölgeye ait stratigrafi ayrıntılı şekilde verilmiş, bölgenin jeodinamiği ortaya konmuştur.

Ayrıca yazarlar Krushensky ve diğ. (1980) tarafından Pre-Kambriyen – Kambriyen olarak yaşlandırılan Kalabak Formasyon'unu yaptığı jeokronolojik çalışmalar ile Geç Karbonifer - Erken Triyas olarak düzeltmiştir.

İnceleme alanında yer alan birimler Devoniyen'den günümüze uzanan geniş bir zaman dilimini temsil eder. Bölgedeki en yaşlı birim Devoniyen yaşlı Çamlık Metagranitidir.

Çamlık Metagraniti, granitik ve granodiyoritik bileşimlidir ve görünür kalınlığı yaklaşık olarak 200 metreden fazladır. Granitik kütle üzerine tektonik hareketlerle gelen Karakaya Karmaşığına ait üyeler; Kalabak ve Tepeoba üyeleridir.



Açıklamalar

			Jeolojik Zaman			
	Yerleşim Merkezi		Tabaka Doğrultusu ve Eğimi		Alüvyon	Kuvaterner
	Formasyon Sınırı		Yatay Tabaka		İnönü Formasyonu	Geç Miyosen
	Akarsu		Şistozite Doğrultusu ve Eğimi		Kızılkıran Formasyonu	Erken Miyosen
	Baraj		Antiklinal Kıvrım Ekseni		Bilecik Formasyonu	Erken Kretase
	Nirengi Noktası		Senklinal Kıvrım Ekseni		Çamlık Formasyonu	Geç Triyas
	Örnekleme Lokasyonu		Düşey Fay		Tepeoba Formasyonu	Erken Triyas Geç Karbonifer
			Bindirme Fayı		Kalabak Olistoliti Kalabak Formasyonu	
					Çamlık Metagranodiyoriti	Devoniyen

Şekil 4. Sarnıç Köy ve Çevresinin Basitleştirilmiş Jeoloji Haritası (Ercan ve diğ. 1990'dan düzenlenerek).

Figure 4. Simplified Geological Map of Sarnıç Village and its vicinity (modified after Ercan et al. 1990)

Kalabak üyesi birimleri genel olarak fillit ve bu fillitler içerisinde yer alan Permiyen yaşlı olistolitlerdir. Bu birimler düşük derece metamorfikler olarak tanımlanmakta ve metamorfik istif Tepeoba Formasyonu ile devam etmektedir.

Bilecik Formasyonu genelde mikritik kireçtaşlarından oluşmakta ve inceleme alanının güney kesimlerinde geniş bir yayılım göstermektedir. Bilecik kireçtaşları üzerine uyumsuz olarak gelen andezit ve asidik tüflerden meydana gelen Kızılkıran Formasyonu Geç Oligosen - Erken Miyosen yaşlı volkanizmanın ürünleridir. Genç ve Altunkaynak (2006) Eybek Plütünü ile etrafındaki andezitler arasında yakın bir ilişki olduğunu belirtmiştir. Kızılkıran Formasyonuna ait andezitik kütlelerin görünür kalınlığı yaklaşık 120 m civarındadır. Daha sonra andezitler üzerine çökelen ve karasal ortamı karakterize eden birimler sırayla; Geç Miyosen yaşlı İnönü Formasyonu ve Kuvaterner yaşlı Aluvyondur. Geç Miyosen yaşlı İnönü Formasyonu karasal ve gölgesel çökeller olarak tanımlanmıştır. Kuvaterner yaşlı aluvyal yelpaze çökelleri ve yamaç molozları ise İnönü formasyonu üzerinde uyumsuz olarak bulunmaktadır.

İnceleme alanında ve Kızılkıran Formasyonu içerisinde gözlenen andezitik kütleler farklı ayrışma - bozunma türlerine göre alt birimlere ayrılmış ve bu alt birimlerde ayrıntılı saha çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Arazi çalışmalarında farklı ayrışma - bozunma türleri ISRM (1981) tarafından önerilen arazi gözlem ve değerlendirmeleri ışığında ayırt edilmiştir. Bu çalışma kapsamında andezit kaya kütleleri ayrışma - bozunma açısından 5 farklı sınıfta toplanmıştır.

Bu çalışmada ayrılmamış kaya kütleleri W_0 , az ayrılmış kaya kütleleri W_1 , orta derecede ayrılmış kaya kütleleri W_2 , ileri derecede ayrılmış kaya kütleleri W_3 ve tamamen ayrılmış kaya kütleleri W_4 simgeleri ile tanımlanmıştır.

Sarnıç Köy civarında gözlenen andezitler genelde W_0 ve W_1 tipinde olup, W_0 andezitler sahada diri görümlü (fenokristallerin gözle belirgin şekilde tanımlanması) olup, sahada pembe ve gri tonlarda gözlenmektedir (Şekil 5a). W_1 tipindeki andezitler ise genellikle pembe, açık gri ve açık sarı tonlarında olup, genellikle kaya kütleleri içerisinde dar aralıklı eklemler gözlenmektedir. Kırcalar Tepe civarındaki andezitler genellikle ayrışma - bozunma açısından karmaşık bir yapıya sahiptir (Şekil 5b). Kırcalar Tepe eteklerinde genellikle W_2 tip andezitler sarı tonlarda gözlenmekte olup, tepe yamaç eteklerinde net olarak gözlenmektedir. W_3 tip andezitler genellikle koyu sarı, koyu kahverengi turuncu ve yer yer kırmızı tonlarda gözlenmekte ve W_3 tip ile W_2 tip andezitler arasında yer yer küçük bloklar halinde W_1 tip andezitlere rastlanmaktadır. Özellikle W_3 tip andezitlerde hidrotermal cehverleşmeler belirgindir. Hidrotermal alterasyon ürünleri olarak; Limonit (lm), Serisit (ser), Galen (ga), Kalkopirit (kal), Sfalerit (sf), Zinover (zin) ve Realgar (re) belirgin olup, süreksizlik yüzeylerinde killeşme olarak tanımlanan arjillleşme (arg) gözlenmektedir (Şekil 5c ve Şekil 5d). Gök Tepe eteklerinde ise genellikle tamamen ayrılmış kırmızı tonlardaki toprak zonu W_4 tip andezitlerden oluşmaktadır (Şekil 5e).

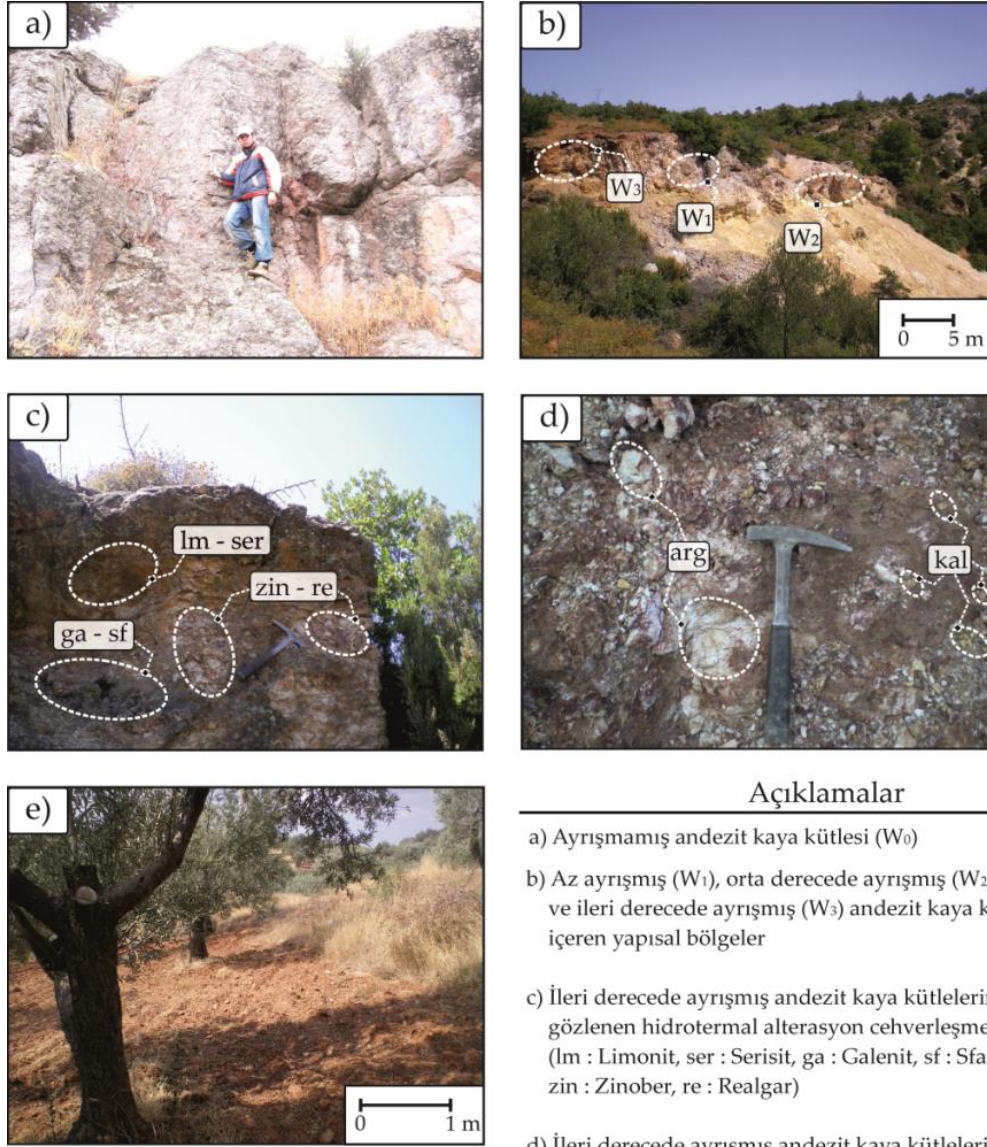
ARAZİ ÇALIŞMALARI (FIELD STUDIES)

İnceleme alanında farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitler ISRM (1981) tarafından önerilen yöntemlere göre 4 alt grupta ($W_0 - W_3$) incelenmiş ve bu alt gruplarda kaya kütlelerinin jeoteknik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ayrıntılı hat etütleri gerçekleştirilmiştir. Süreksizliklerin jeoteknik özelliklerden süreksizlik aralığının belirlenmesi şerit metre kullanılarak yapılmıştır. Süreksizlik pürüzlülüğü ise pratik olarak bir pergel yardımı ile arazide profilmetreye benzer bir yaklaşım ile belirlenmiştir. Pergelin sivri ucu kaya kütlelerine sürülürken, pergelin diğer ayağındaki kalemin ucu sert kapaklı bir defter üzerine sabitlenen kağıda yaklaşık 15 cm boyunca sürülürken pergelin çizdiği doğrultuya paralel olacak şekilde süreksizliğin pürüzlülük profili çıkartılmıştır. Çıkartılan pürüzlülük profili Barton ve Choubey (1977) tarafından önerilen pürüzlülük abağında hangi profile uyuyorsa, söz konusu çizme hattına ait süreksizlik pürüzlülük katsayısı (JRC) belirlenmiştir. Hat etütleri yatay ve düşey doğrultularda yapılmış olup, süreksizliklerin jeoteknik özellikleri yatay ve düşey doğrultularda elde edilen değerlerin birlikte değerlendirilmesi ile elde edilmiştir.

Kırcalar Tepe civarında gerçekleştirilmiş hat etütlerinden elde edilen bazı değerler ve farklı ayrışma - bozunma derecelerine ait andezitlerin genel görünümü Şekil 6'da verilmiştir.

Yapılan hat etütlerine göre, W_0 tip andezitlerde gözlenen eklemlerin aralığı 250 mm'den daha büyüktür. W_0 tip andezitler içerisinde bulunan eklem yüzeyleri genel olarak çok pürüzlü olup, JRC

değeri 14 – 16 arasındadır. Eklemlerin açıklığı ise genellikle 0.50 mm'den küçük olup, eklemler sıkı durumdadır.

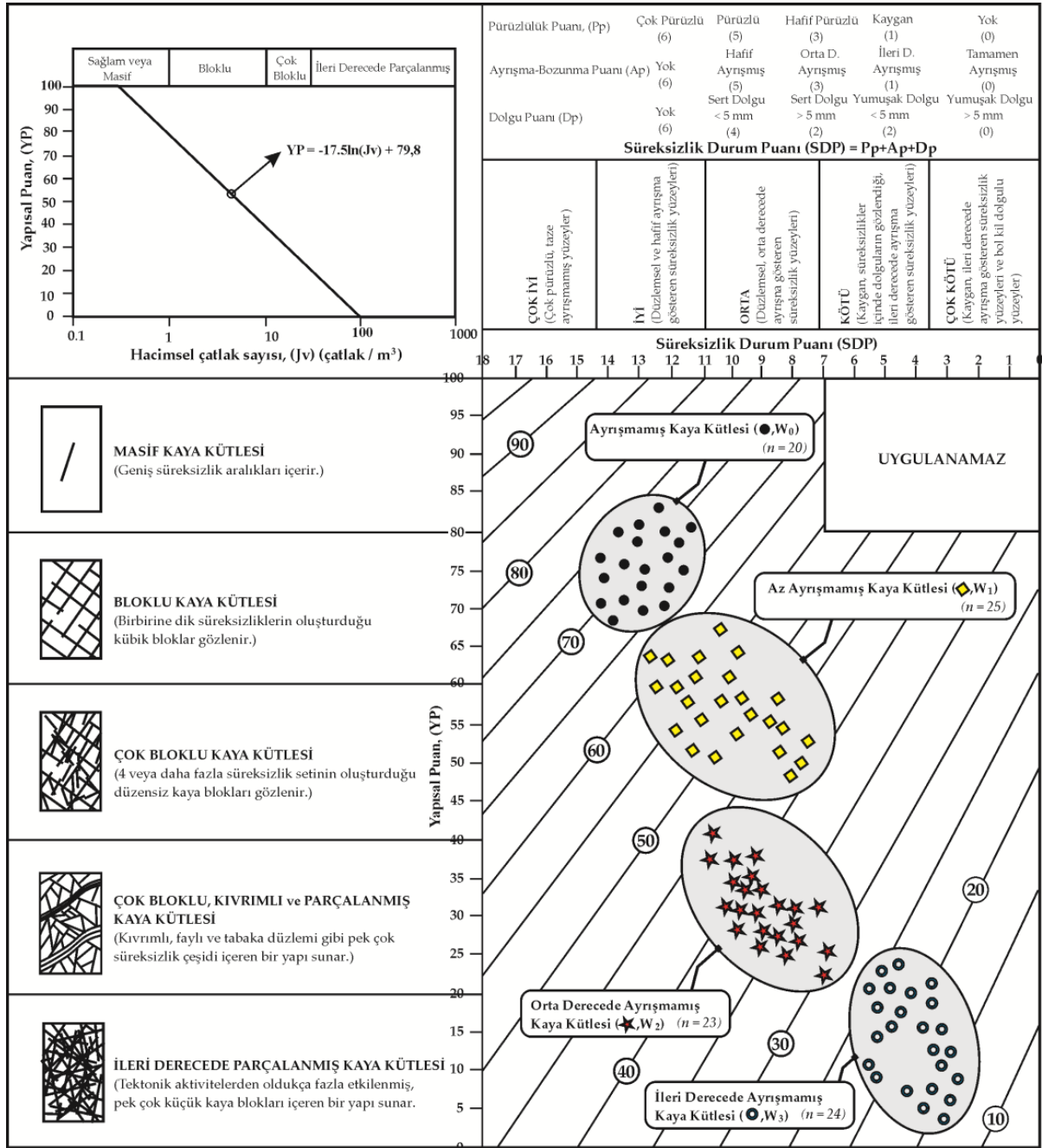


Açıklamalar

- a) Ayrışmamış andezit kaya kütlesi (W_0)
- b) Az ayrışmış (W_1), orta derecede ayrışmış (W_2) ve ileri derecede ayrışmış (W_3) andezit kaya kütlelerini içeren yapısal bölgeler
- c) İleri derecede ayrışmış andezit kaya kütlelerinde gözlenen hidrotermal alterasyon cehverleşmeleri (lm : Limonit, ser : Serisit, ga : Galenit, sf : Sfalerit, zin : Zinober, re : Realgar)
- d) İleri derecede ayrışmış andezit kaya kütlelerinde gözlenen arjillitleşme (arg) ve kalkopirit (kal) oluşumları
- e) Tamamen ayrışmış andezit kaya kütesinden (W_4) oluşan toprak zonu

Şekil 5. İnceleme alanında farklı ayrışma - bozunma derecelerinde gözlenen andezitler.

Figure 5. Andesites observed in the study area with different weathering grades



Şekil 7. İnceleme alanındaki farklı ayrışma – bozunma derecelerindeki andezitlerin Jeolojik Dayanım İndeksi (GSI) Puanları.

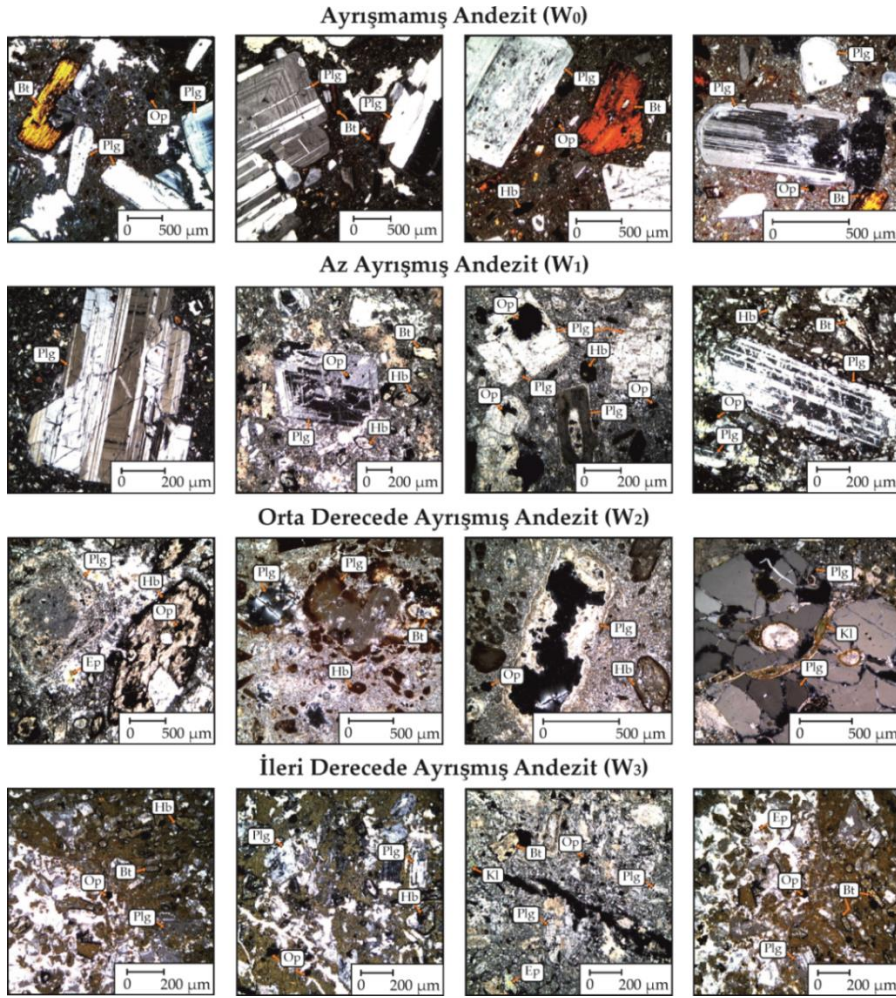
Figure 7. Geological Strength Index (GSI) Values of andesites observed in the study area with different weathering grades.

W₃ tip andezitlerde gözlenen eklemlerin ortalama aralığı ise 40 mm'den daha küçüktür. Eklemler yüzeyleri düzlemsel ve kaygan olup, JRC değeri 2 – 6 arasında değişmektedir. W₃ tip andezitlerde gözlenen eklemlerin açıklığı ise ortalama 18mm'den daha büyüktür. Söz konusu bu eklemler geniş açıklıktadır. SHV değeri 10 – 20 arasında değişmekte ve GSI değeri ise 15 – 25 arasında değişmektedir.

LABORATUVAR ÇALIŞMALARI (LABORATORY STUDIES)

Laboratuvar çalışmaları, arazi çalışmaları esnasında alınan temsili kaya bloklarından elde edilen örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki kaya bloklarından, mineralojik analizler için ince kesitler, kaya malzemesinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için 54 mm ± 2 mm çapında silindirik örnekler hazırlanmıştır. Ayrıca kayaların ayrışma - bozunma derecelerinin laboratuvar ortamında pratik olarak belirlenmesi için kızdırma kaybı (loss of ignition, LOI) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kaya malzemesinin fiziksel ve mekanik özellikleri TS 699, kızdırma kaybı deneyleri ise ASTM D7348-13'e uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitlerin ince kesit görüntüleri Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'e göre farklı ayrışma bozunma derecelerindeki andezitler hiyalopilitik dokuda olup, fenokristaller hamur fazı içerisinde yüzüyor şeklinde gözlenmektedir. W_0 tip andezitler genel olarak Na'ca zengin plajiyoklas (Albit ve Oligoklas), biyotit, hornblend ve opak minerallerden (Hematit, Manyetit vb.) oluşmaktadır. Andezitlerde ilerleyen ayrışma - bozunma ince kesitlerde belirgin şekilde izlenmektedir. Ayrışma -bozunma W_1 tip andezitlerde; zonlu plajiyoklaslarda gözlenen çatlaklı yapı, diğer plajiyoklaslar içerisinde polisentetik ikizlenme doğrultusuna paralel izlenen killeşme ile opak mineral oluşumları ve hornblendlerde killeşme ve opaklaşma şeklindedir.



Şekil 8. Farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitlerin ince kesit görüntüleri (Plg : Plajiyoklas, Bt : Biyotit, Hb : Hornblend, Ep : Epidot, Kl : Klorit, Op : Opak mineral).

Figure 8. Thin section scenes of andesites with different weathering grades (Plg: Plagioclase, Bt: Biotite, Hb: Hornblende, Ep: Epidote, Kl: Chlorite, Op: Opaque mineral)

W₂ tip andezitlerde; plajiyoklaslarda benekli bir yapı olarak gözlenen serisitleşme ile opaklaşma, fenokristallerin çevresinde sarı tonlarda gözlenen limonit ve yeşil tonlardaki klorit oluşumları şeklindedir. Ayrıca W₂ tip andezitlerde gözlenen horblend parçalarında yer yer epidot oluşumları dikkat çekmektedir. W₃ tip andezitlerde ise büyük ölçüde hamur fazında gözlenen kloritleşme ve killeşmeler bunun yanı sıra da saçınımlı olarak az miktarda mikrokristalin kuvarlar izlenmektedir. Ayrıca W₃ tip andezitlerde kılcal çatlaklar boyunca gözlenen opaklaşma ile bazı hornblend minerallerinin tamamen epidot mineraline dönüşmesi hidrotermal alterasyona işaret etmektedir (Rabone, 1975).

Farklı ayırışma - bozunma derecelerindeki andezit bloklarından elde edilen silindirik numuneler üzerinde gerçekleştirilen kaya mekaniği deney sonuçlarına göre (Çizelge 1), W₀ tip andezitler ISRM (1981)'e göre orta dayanımlı, Bieniowski (1975)'e göre ise orta - yüksek dayanımlı kayaç sınıfında yer almaktadır. Görünür gözeneklilik değerlerine göre ise W₀ tip andezitler Moos - Quervain (1948)'e göre az boşluklu kayaç olarak tanımlanmaktadır. Çizelge 1'de ifade edilen laboratuvar deney sonuçlarına göre, andezit kayacında ilerleyen ayırışma - bozunma kaya malzemesinin fiziksel ve mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, W₃ tip andezitlerden elde edilen görünür gözeneklilik değeri W₀ tip andezitlerden elde edilen değerden ortalama 7 kat daha fazladır. Benzer şekilde, W₃ tip andezitlerin tek eksenli basınç dayanımı değeri W₀ tip andezitlerden elde edilen değerden ortalama 6 kat daha azdır. W₃ tip andezitlerin kızdırma kaybı değeri de, W₀ tip andezitlerden elde edilen değerden ortalama 9 kat daha fazladır.

Çizelge 1. Farklı ayırışma - bozunma derecelerindeki andezitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Table 1. Physical and mechanical properties of andesites with different weathering grades

Kaya Türü	n (%)	γ_d (kN/m ³)	I _{s50} (MPa)	σ_{ci} (MPa)	E _{ti} (GPa)	LOI (%)
Ayırışmamış Andezit, W₀	1.98 ± 0.22 (18)*	23.92 ± 0.34 (18)	4.18 ± 0.46 (10)	84.54 ± 5.27 (8)	22.00 ± 1.85 (7)	0.64 ± 0.14 (10)
Az Ayırışmış Andezit, W₁	3.20 ± 0.53 (20)	23.11 ± 0.26 (20)	3.60 ± 0.73 (10)	64.72 ± 3.30 (8)	16.42 ± 2.30 (7)	1.52 ± 0.36 (10)
Orta Derecede Ayırışmış Andezit, W₂	6.72 ± 1.50 (14)	22.04 ± 0.40 (14)	1.94 ± 0.73 (10)	34.55 ± 4.65 (8)	7.41 ± 1.06 (7)	2.49 ± 0.54 (10)
İleri Derecede Ayırışmış Andezit, W₃	14.58 ± 2.96 (11)	21.36 ± 0.88 (11)	0.76 ± 0.25 (10)	12.88 ± 2.92 (8)	2.88 ± 1.14 (7)	5.76 ± 0.92 (10)

Açıklamalar : * : ortalama ± standart sapma (örnek sayısı), n: Görünür gözeneklilik, γ_d : Kuru birim hacim ağırlık, I_{s50} : Düzeltilmiş nokta yükü dayanımı, σ_{ci} : Tek eksenli basınç dayanımı, E_{ti}: Teğetsel Young Modülü, LOI: Kızdırma kaybı

Laboratuvar çalışmaları sonucunda andezit kayacında izlenen ayırışma - bozunmanın kaya malzemesinin mineralojik, fiziksel ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Çizelge 1'de ifade edilen deney sonuçlarının istatistiksel analizi sonucunda, inceleme alanındaki andezitler ayırışma - bozunma açısından sınıflandırılmıştır.

AYRIŞMA BOZUNMA SINIFLAMASININ GELİŞTİRİLMESİ (DEVELOPMENT OF THE WEATHERING CLASSIFICATION)

İnceleme alanındaki andezitlerin ayrışma – bozunma açısından sınıflandırılması, özellikle delme – patlatma uygulamalarında yaşanan aşırı patlatma nedeniyle meydana gelen sorunların en aza indirilmesi, kayaçların kullanım alanının doğru bir şekilde seçilmesi ve andezit kayacından üretilecek olan agrega malzemesinin kullanım ömrünün kestirimi açısından oldukça önemlidir.

Ayrışma – bozunma sınıflamasının geliştirilmesinde kullanılan bağımsız değişkenler, sınıflama sisteminin kullanılabilirliği dikkate alınarak, öncelikle ayrışma - bozunma olayını niceliksel olarak en kolay şekilde anlatabilen, numune hazırlaması nispeten kolay, maliyeti düşük ve tekrarlanabilirliği yüksek deney yöntemleri olmalıdır. Bu kapsamda sınıflama sistemindeki bağımsız değişkenler; n (%), σ_{ci} (MPa), LOI (%) ve SHV değerleri olarak seçilmiştir. İstatistiksel analizlerde σ_{ci} değerinin n değerine olan oranı λ olarak tanımlanmış ($\lambda = \sigma_{ci}/n$) ve bu değer ayrışma - bozunma sınıflamasında kullanılmasının, iki bağımsız değişkenin bireysel olarak kullanılmasından daha faydalı olduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen istatistiksel analizler; farklı ayrışma - bozunma içeren andezit kütlelerinden elde edilen λ , LOI ve SHV değerlerinin Log-normal dağılıma uygun olduğunu göstermiştir. Yukarıda tanımlanan λ oranı ($\lambda = \sigma_{ci}/n$) boyut analizi içermemekle birlikte λ oranında σ_{ci} değeri MPa olarak, n değeri ise % olarak ifade edilmektedir. İstatistiksel analizler temel olarak 2 değişkenli Log - normal dağılım kullanılarak farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki λ , LOI ve SHV değerlerine ait olasılık yoğunluk fonksiyonlarının çizilmesi şeklindedir. Ayrışma bozunma sınıflamasının sınır aralıkları, çizilen olasılık yoğunluk fonksiyonlarının %90 güven aralığındaki değerleri baz alınarak belirlenmiştir.

Sınıflama sisteminde kullanılan değiştirgelere ait Log - normal dağılım parametreleri (konum parametresi; location parameter ve ölçek parametresi; scale parameter) değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

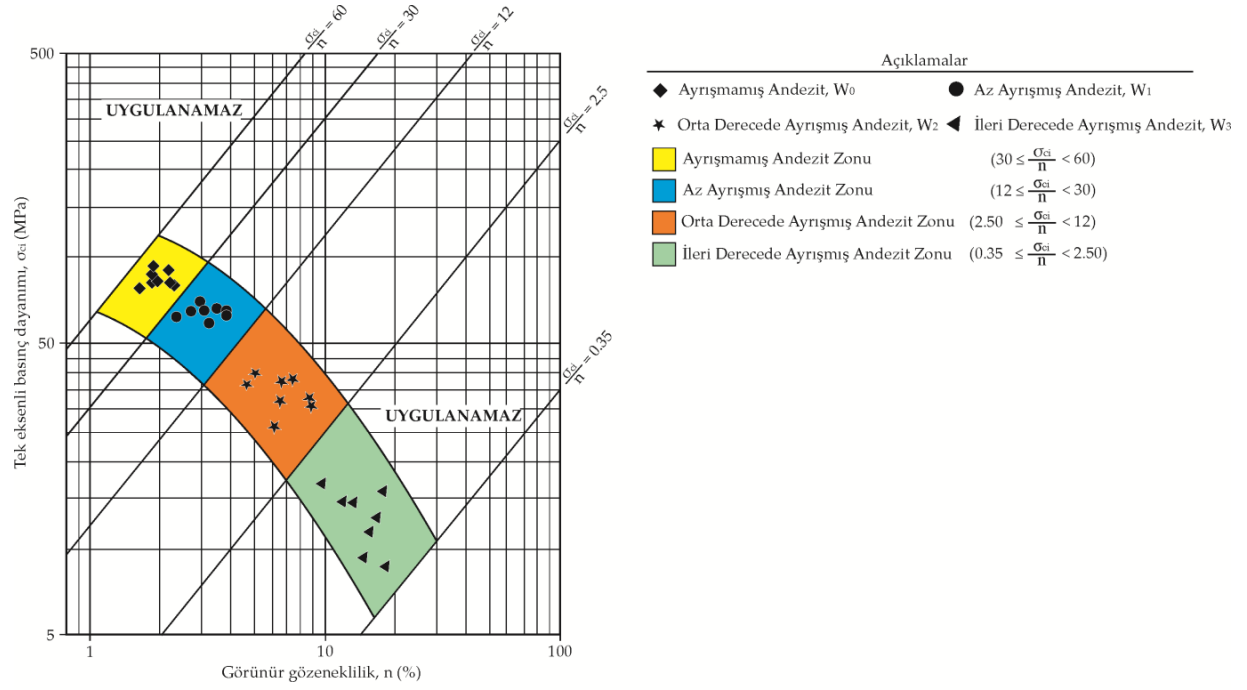
Çizelge 2. Sınıflama sisteminde kullanılan Log - normal dağılım parametre değerleri

Table 2. Log-normal distribution parameters used in classification system

Konum Parametresi (Location Parameter)	Değiştirge	Ayrışma Derecesi				Ölçek Parametresi (Scale Parameter)	Değiştirge	Ayrışma Derecesi			
		W_0	W_1	W_2	W_3			W_0	W_1	W_2	W_3
		λ	3.76	3.02	1.66			-0.12	λ	0.13	0.18
LOI	-0.47	0.39	0.89	1.70	LOI	0.19	0.24	0.22	0.16		
SHV	3.76	3.62	3.13	2.72	SHV	0.09	0.13	0.19	0.25		

Log - normal dağılımına uygun olarak gerçekleştirilen istatistiksel analizler sonucunda andezitlerin ayrışma – bozunma açısından sınıflandırılması Şekil 9'da bir nomogram olarak verilmektedir. Şekil 9'a göre farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitlerin görünür gözeneklilik ve tek eksenli basınç dayanımı değerlerinin nomograma düşürülmesi ile ilgili andezit örneğinin hangi ayrışma - bozunma derecesinde olduğu kolaylıkla belirlenebilir.

Şekil 9'da ifade edilen nomogram dışında kızdırma kaybı (LOI) deney sonuçları, sahada belirlenen Schmidt Çekici Geri Sıçrama Sayısı (SHV) ile sahada gözlenen andezitlerin yapısal ve dokusal özellikleri dikkate alınarak andezitlerin ayrışma – bozunma sınıflaması Çizelge 3'te birleştirilmiştir. Çizelge 3'te farklı ayrışma – bozunma derecelerindeki andezitlerin λ oranı, LOI, SHV ve sahadaki andezitlerin yapısal ve dokusal özellikleri yer almaktadır. Çizelge 3 kullanılarak inceleme alanındaki andezitler gerek saha çalışmaları gerekse laboratuvar çalışmaları sırasında ayrışma – bozunma açısından sınıflandırılabilir.



Şekil 9. İlerleyen ayrışma – bozunma ile görünür gözeneklilik ve tek eksenli basınç dayanımındaki değişim.
Figure 9. The variation in apparent porosity and uniaxial compressive strength due to progressive weathering

Çizelge 3. İnceleme alanında yer alan andezitler için önerilen ayrışma-bozunma sınıflaması
Table 3. The proposed weathering classification for andesites located in the study area

$\lambda = (\sigma_{ci}/n)$	LOI	SHV	Tanımlama	Renk	Ek Açıklamalar
≥ 30	≤ 0.7	≥ 45	Ayrışmamış, W ₀	Pembe ve koyu gri renklerde,	Fenokristaller gözle kolaylıkla ayırt edilmekte ve kayalar herhangi bir hidrotermal alterasyon ürünü içermemektedir.
30 - 12	1.7 - 0.7	45 - 30	Az Ayrışmış, W ₁	Pembe, açık gri ve açık sarı	Kayaç yüzeyinde yer yer orta aralıklı çatlaklar gözlenir. Hafif bir yüzey alterasyonu vardır.
12 - 2.5	1.70 - 3.60	30 - 20	Orta Derecede Ayrışmış, W ₂	Koyu sarı, koyu kahverengi, turuncu ve yer yer kırmızı	Yer yer killeşme gözlenir. Hidrotermal alterasyon ürünü olarak serisit ve limonit belirgindir.
< 2.5	≥ 3.60	≤ 20	İleri Derecede Ayrışmış, W ₃	Kırmızı, koyu sarı, turuncu ve beyaz	Hidrotermal cevherleşmeler belirgindir. Kayalar suya karşı oldukça duyarlı olup, çatlaklar arası killeşme belirgindir.

TARTIŞMA (DISCUSSION)

Bu çalışmada önerilen ayrışma - bozunma sınıflamasında (Çizelge 3) yer alan λ oranı değeri, andezit kayacı üzerine yapılan önceki çalışmalardan elde edilen λ değerleriyle karşılaştırılmıştır. Çizelge 4'te ülkemizde yer alan farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki bazı andezitlere ait λ değerleri

görülmektedir. Farklı mineralojik ve petrografik özelliklerde olmalarına rağmen andezit kayacında ilerleyen ayrışma - bozunmanın, andezit türündeki kayaların λ oranında üstel bir azalmayasebep olduğu görülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen λ oranı değerleri Koca ve Kıncal 2004 tarafından elde edilen İzmir bölgesi andezitlerinden elde edilen λ oranı değerleriyle benzerlik göstermektedir (Bkz. Çizelge 4) İzmir bölgesindeki andezitik kütleler Miyosen yaşlı Yunt Dağı Volkanizması ile (Ersoy vd. 2012), Edremit - Havran bölgesinde yüzeyleyen andezitik kütleler ise Genç ve Altunkaynak (2006)'ya göre Oligosen - Miyosen yaşlı Eybek Volkanizması ile ilişkilendirilmektedir.

Çizelge 4. Farklı araştırmacıların çalışmalarından elde edilen λ oranı değerleri.

Table 4. The ratio of λ obtained from the different studies of researchers

Kaya Türü	Bölge	Ayrışma Bozunma Derecesi				Kaynak
		W_0	W_1	W_2	W_3	
Andezit	Ankara (Çubuk, Esertepe, Gölbaşı)	$\lambda \geq 37$	$37 > \lambda \geq 14$	$14 > \lambda \geq 5$	$5 > \lambda$	Karpuz ve Paşamehmetoğlu, (1997)
Andezit	Balıkesir (Balya)	—	—	—	$2 > \lambda$	Akyol, 1997, Koca ve diğ., (2001)
Andezit, Bazaltik Andezit	İzmir (Asansör, Bayraklı, Kadifekale)	$\lambda \geq 27$	$27 > \lambda \geq 12$	$12 > \lambda \geq 7$	$7 > \lambda$	Koca ve Kıncal, (2004 - 2015)
Andezit	Çankırı (Korgun)	—	—	$15 > \lambda \geq 3$	$3 > \lambda$	Şimşek ,(2003)
Andezit, Dasit	Ankara (Sincan, Bağlum)	$\lambda \geq 40$	$40 > \lambda \geq 12$	$12 > \lambda \geq 6$	$6 > \lambda$	Arıkan ve diğ., (2007)
Andezit	İstanbul (4. Levent - Ayazağa)	—	—	$12 > \lambda \geq 3$	$3 > \lambda$	Süzen, (2009)
Andezit	Bartın (Hisarönü)	—	—	$16 > \lambda \geq 4$	$4 > \lambda$	Özden ve Topal, (2009)
Andezit, Bazaltik Andezit	Kayseri (Bünyan, Develi, Tomarza)	$\lambda \geq 52$	$52 > \lambda \geq 20$	$20 > \lambda \geq 8$	$8 > \lambda$	Türkecan ve diğ. (2004), Kaygısız, (2010)
Andezit, Traki-Andezit, Bazaltik Andezit	Zonguldak (Ereğli)	$\lambda \geq 32$	—	—	—	Bacak ve Yılmaz, (2011)
Andezit, Riyodasit	Çanakkale (Gökçeada)	$\lambda \geq 54$	$54 > \lambda \geq 24$	—	—	Ündül ve Aysal, (2016)
Andezit	Balıkesir (Havran)	$\lambda \geq 30$	$30 > \lambda \geq 12$	$12 > \lambda \geq 2.5$	$2.5 > \lambda$	Bu çalışma (2017)

Bu iki andezitik kütlelerin benzer λ değerlerine sahip olması, kayaların birbirine yakın jeolojik zamanlarda oluşması ve benzer iklimsel koşullarda yüzeylenmesi ile ne derecede açıklanabilir olduğu araştırılmalıdır. Aynı litolojiye sahip kayaların birbirine yakın jeolojik zamanlarda oluşması, benzer özellikler (mineralojik, fiziko-mekanik özellikler vb.) göstermesini gerektirmese de, bu kütlelerin benzer iklimsel koşullarda yüzeylenmesi, ayrışma - bozunma açısından benzer şekilde etkilenmelerine sebep

olabilir. Bu savın araştırılması için ayrıntılı jeokimyasal ve paleo-iklimsel çalışmaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada yapılan istatistiksel çalışmalardan elde edilmiş bir diğer bulgu da, ayrışma - bozunmanın λ oranı üzerine etkilerinin araştırılmasıdır. Andezit kayacındaki ayrışma - bozunma derecesi arttıkça, kaya malzemesi içerisindeki boşluk geometrisi üstel bir oranda artmakta, bu durumda kaya malzemesinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin önemli ölçüde azalmasına sebep olmaktadır.

Şimşek, (2003) Çankırı - Korgun bölgesindeki andezitler üzerine yaptığı çalışmalarda, orta ve ileri derecede ayrışma - bozunmaya uğramış kayaların ($W_2 - W_3$ tip) aşınma, eğilme ve basınç kuvvetlerine maruz kalabilen mühendislik yapılarında kullanılmaması gerektiğini ifade etmiştir. Ancak yazar W_2 ve W_3 tipindeki sözü edilen andezitlerin yük taşıma kapasitesi olmayan, dekoratif amaçlı yerlerde kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğine işaret etmiştir.

Koca ve diğ., (2001) Balıkesir - Balya bölgesindeki andezitler üzerine yaptığı çalışmalarda, bu bölgedeki W_3 tipindeki andezitlerin İzmir - Bergama bölgesinde kaplama taşı olarak kullanıldığından ve bu kayaların zamanla ileri derecede parçalandığından söz etmiştir.

Özden ve Topal, (2009) Bartın - Hisarönü civarında yaptığı çalışmalarda, bölgedeki andezitlerin genel olarak $W_2 - W_3$ tipinde olduğunu ifade etmiş ve bu andezitlerin kıyı yapılarında kötü ve kısmen orta kalitede dalgakıran olarak kullanılmasının CIRIA / CUR (1991)'e göre uygun olacağını ifade etmiştir.

İnceleme alanında yüzeyleyen andezitlerin mühendislik yapılarındaki uygunluğu araştırıldığında; W_0 ve W_1 tip andezitlerin CIRIA / CUR (1991)'e göre kısmen iyi ve orta kalitede dalgakıran olarak kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. W_2 tip andezitler bu kapsamda kötü kalitede dalgakıran malzemesi, W_3 tip andezitler ise "Dalgakıran malzemesi olarak kullanıma uygun değildir." şeklinde tanımlanmaktadır. Ayrıca W_0 ve W_1 tip andezitler Karayolları Teknik Şartnamesi (KGM, 2013)'ne göre "Tahkimat Taşı", "Bordür Taşı" ve "Parke Kaplama Taşı" olarak kullanıma uygun olup, W_2 ve W_3 tip andezitlerin içerdiği süreksizlikler sebebiyle blok vermeme ve fiziksel ve mekanik özelliklerinin mühendislik yapıları için kullanıma uygun olmaması sebebiyle bu tip kayaların metalurjik olarak değerlendirilmesi düşünülebilir.

Kayaçalarda ilerleyen ayrışma - bozunma ile özellikle W_2 ve W_3 tip andezitlerde belirli bollukta metalik cehverleşme (Au, Pb, Cu, vb.) ile Nadir Toprak Elementlerinin (Sr, Ba, Rb vb.) varlığı bilinmektedir (Tatsumi, 1982; Defant ve diğ., 1991; Koç ve diğ., 1994; Çolakoğlu, 2000; Yavuz ve diğ., 2002; Tezer, 2006; Yıldız, 2006; Karakuş, ve diğ., 2010; Ersoy, ve diğ. 2012). Söz konusu andezitik kayaçlar içerisinde W_2 ve özellikle W_3 tip andezitlerde bu metalik cehverleşme saha çalışmalarında kısmen gözlenmekle birlikte, bu kayaçalarda olması muhtemel nadir toprak elementlerinin gerekli kimyasal analizler ile ortaya konması, W_2 ve W_3 tip andezitlerin metalurjik olarak kullanımına olanak sağlayabilir.

W_0 ve W_1 tip andezitlerden elde edilmiş ince kesit görüntülerine göre, bu tip kayaçalarda betonda genleşmeye sebep olabilecek mikrokristalin kuvars, opal ve kalsedon gibi su içeren kuvars mineralleri belirlenmemiştir. Bu tip kayaçalardan (W_0 ve W_1 tip) üretilecek agregaların beton agregası, bölgedeki stabilize yollarda ve bölgeye yakın diğer karayollarında ise alt temel malzemesi olarak kullanılabilmesi için gerekli olan agrega deneylerinin yapılması (Los Angeles Parçalanma Direnci, Magnezum Sülfat Don Kaybı vb.) gerekmektedir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada Sarnıç Köy (Havran - Balıkesir) bölgesine ait meteorolojik özellikler ve bölgede yüzeyleyen kayaçların genel jeolojik özellikleri özetlenmiş, inceleme alanındaki andezitler içerisinde ayrıntılı saha çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitlerden sistematik olarak kaya blokları temin edilmiş ve bu kaya bloklarından laboratuvar çalışmaları için silindirik numuneler hazırlanmıştır. Saha ve laboratuvar çalışmaları sonucunda andezitler ayrışma - bozunma açısından sınıflandırılmıştır. Laboratuvar çalışmaları sonucu önerilen sınıflama sisteminde tek eksenli basınç dayanımı değerinin görünür gözeneklilik değerine olan oranı λ olarak tanımlanmış ve bu

oranın andezitlerin ayrışma - bozunma açısından kullanılabilir olduğu görülmüştür. Ayrıca önceki çalışmalardan derlenen veriler kullanılarak ülkemizdeki diğer andezit türündeki kayaların λ oranları hesaplanmış ve toplu olarak sunulmuştur. İnceleme alanındaki farklı ayrışma - bozunma derecesindeki andezitler fiziksel ve mekanik özellikler açısından İzmir bölgesinde yer alan andezitler ile benzerlikler göstermektedir. İzmir bölgesinde yer alan andezitler ile inceleme alanındaki andezitlerin benzer jeolojik zamanlarda oluşması ve bu iki bölgenin benzer iklim şartlarına sahip olması, bu kayaların ayrışma - bozunma karşısında benzer şekilde davranmasına sebep olabilir. Ancak bu savın ayrıntılı jeokimyasal ve paleo-iklimsel çalışmalar ile araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmadan elde edilmiş genel sonuçlar ise aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Gerçekleştirilen arazi çalışmalarında andezit kayacında gözlenen farklı ayrışma - bozunma içeren birimler zaman zaman belirli yapısal bölgelere ayrılmakta, zaman zaman da farklı ayrışma - bozunma içeren birimler bir arada bulunmaktadır. Bu çalışmada izlenen yöntemler doğrultusunda ayrıntılı saha ve laboratuvar çalışmaları ile kayalar ayrışma - bozunma açısından bölgesel bazda sınıflandırılmıştır. Bu tip sınıflandırmaların kullanılması, ürün kalitesinin artırılması, üretime başlangıç ve iş planı konusunda işletmelere büyük kolaylık sağlayabilir.
- W_0 ve W_1 tip büyük blok veren andezitler, mekanik dayanım özellikleri açısından kıyı yapılarında kısmen iyi ve genelde orta kalitede "Dalgakıran" olarak değerlendirilebilir. Ancak bu tip kayaların dalgakıran olarak kullanılabilmesi için mekanik dayanım parametrelerindeki değişimin tuz kristallenmesi deneyleri ile karşılaştırılması gerekmektedir. Diğer taraftan, söz konusu andezitler, karayolu şevlerinde yüzey sularının drenajı için yapılan "Pere" yapımında kullanılabilir. Ayrıca W_0 ve W_1 tipindeki andezitler "Tahkimat Taşı", "Bordür Taşı" ve Parke Kaplama Taşı" olarak endüstride değerlendirilebilir.
- W_2 ve W_3 tip andezitlerin sahada içerdiği süreksizlikler ve fiziko-mekanik özelliklerinin gerekli şartnamelere uygun olmayışı sebebiyle, bu tip kayaların yük taşıma kapasitesi olmayan "Gabion Taşı" olarak kullanılması düşünülebilir. Ayrıca ayrıntılı kimyasal analizler ışığında W_2 ve W_3 tip andezitlerdeki cevherleşmeler ortaya konarak bu cevherleşmelerin metalurjik olarak değerlendirilmesi düşünülebilir.
- Farklı ayrışma - bozunma derecelerindeki andezitlerden yapılmış ince kesitlerin incelenmesi sonucunda, W_0 ve W_1 tip andezitlerde betonda alkali - silika reaksiyonuna sebep olabilecek su içeren kuvars (opal ve kalsedon gibi), mikrokristalin kuvars ve dalgalı sönme gösteren kısmen metamorfize olmuş kuvars mineralleri gözlenmemiştir. Bu tip kayalardan üretilecek olan agregaların beton agregası ve karayollarında alt temel malzemesi olarak kullanılabilmesi için gerekli olan agrega deneylerinin yapılması, bu kayaların uygunluğu kontrol edilmelidir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar, ince kesitlerin yapımını gerçekleştiren Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Teknikeri Sayın Mehmet Güngör'e ve değerli katkılarından dolayı makaleyi değerlendiren hakemlere içtenlikle teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Akyol, Z., 1977, *Balya Madeni Civarının Jeolojisi*, Maden Tetkik Arama Enstitüsü , 25- 26s, Ankara.

- Arıkan, F, Ulusay, R., Aydın, N., 2007, "Characterization of Weathered Acidic Volcanic Rocks and a Weathering Classification Based on a Rating System", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol.66, pp.415–430
- ASTM D7348 2013, *Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues*, 7pp.
- Aydın, A., Basu A., 2006, "Technical Note :The use of Brazilian Test as a Quantitative Measure of Rock Weathering", *Rock Mechanics and Rock Engineering*, Vol.39 (1), pp. 77–85.
- Bacak, G., Yılmaz, S.A., 2011, "Karadeniz Ereğli (Zonguldak) Andezitlerinin Petrografik-Jeokimyasal Özellikleri ve Endüstriyel Kullanılabilirliği", *Karadnmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, Vol. 1(1), pp. 23-35.
- Barton, N., Choubey, V., 1977, "The Shear Strength of Rock Joints in Theory and Practice", *Rock Mechanics, Rock Eng.* Vol . 10, pp. 1 - 54.
- Beavis, F.C., 1985, *Engineering Geology*, Wiley-Blackwell Publications, 280 pp.
- Bieniawski, Z.T., 1975, "Point Load Test in Geotechnical Practice", *Engineering Geology*, Vol.9 (1), pp.1–11.
- Ceryan, Ş., 2008, "New Chemical Weathering Indices for Estimating Engineering Properties of Rocks: A Case Study from Kürtün Granodiorite, NE Turkey", *Turkish Journal of Earth Sciences*, Vol.17, pp.187-207
- CIRIA/CUR, 1991, *Manual on the Use of Rock in Coastal and Shoreline Engineering*, CIRIA Special Publication 83, Report:154, London, 607p.
- Çolakoğlu, A.R., 2000, "Küçükdere (Havran-Balıkesir) Epitermal Altın Damarının Özellikleri", *Türkiye Jeoloji Bülteni*, Cilt 43, Sayı 2, 100, 102, 109s.
- Defant, M.J., Clark, L.F., Stewart, R.H., Drummond, M.S., de Boer, J.Z., Maury, R.C., Bellon, H., Jackson, T.E., Restrepo, J.F., 1991, "Andesite and Dacite Genesis via Contrasting Processes: The Geology and Geochemistry of El Valle Volcano, Panama", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol.106, pp. 309 - 324.
- Dearman, W.,R., 1974, "Weathering Classification in the Characterization of Rock for Engineering Purposes in British Practice", *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Vol.9, pp.33-42.
- Dearman, W. R., 1976, "Weathering Classification in the Characterization of Rock: A Revision", *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, Vol.13, pp.123-127.
- Ercan, T., Günay, E., Türkecan, A., 1984a, "Edremit – Korucu yöresinin (Balıkesir) Tersiyer Stratigrafisi Mağmatik Kayaçların Petrolojisi ve Kökensel Yorumu", *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, Cilt 27, Sayfa ss. 21-30, 22, 23, 26, 27.
- Ercan, T., Türkecan, A., Akyürek, B., Günay, E., Athiş, M., Can, P., Erkan, M., Özkirişli, C., 1984b, "Dikili-Bergama-Çandarlı (Batı Anadolu) Yöresinin Jeolojisi ve Magmatik Kayaçların Petrolojisi", *Maden Tetkik Arama Enstitüsü*, ss. 47-51, Ankara.
- Ercan, T., Ergül, E., Akçören, F., Çetin, A., Granit, S., Asutay, J., 1990, "Balıkesir – Bandırma Arasının Jeolojisi, Tersiyer Volkanizmasının Petrolojisi", *MTA Dergisi*, Sayı 110, ss. 114, 125.
- Ersoy, E.Y., Dindi, F., Karaoğlu, Ö., Helvacı, C., 2012, "Soma Havzası ve Çevresindeki Miyosen Volkanizmasının Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri, Batı Anadolu, Türkiye", *Yerbilimleri*, Vol. 33(1), pp.59 - 80
- Fookes, P.G., Gourley, C.S., Ohikere, C., 1988, "Rock Weathering in Engineering Time", *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 21 (1), pp. 33–57.
- Fantong, W.Y., Kamtchueng, B.T., Tamaguchi, K., Udea, A., Ntchanrcho, I.R., Wirmvem, M.J., Kusakabe, M., Ohba, T., Zhang, J., Festus, T.A., Tanyileke, G., Hell, J.V., 2014, "Characteristics of Chemical Weathering and Water-rock Interactionin Lake Nyos Dam (Cameroon): Implications for Vulnerability to Failure and Re-enforcement" , *J., African Earth. Science*, Vol.101, pp. 42-55.
- Genç, Ş.C., Altunkaynak, Ş., 2006, "Eybek Graniti (Biga Yarımadası, KB Anadolu) Üzerine Yeni Jeokimya Verileri Işığında Yeni Bir Değerlendirme", *Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi*, Sayı 28 Cilt 2, ss. 77, 81, 82, 84, Ankara.

- Gidigasu, M.D., 1974, "Degree of Weathering in the Identification of Laterite Materials for Engineering Purposes—A Review", *Engineering Geology (Amsterdam)*, Vol. 8 (3), pp. 213–266.
- Iliev, I.G., 1967, "An Attempt to Estimate the Degree of Weathering of intrusive Rocks from Their Physico-Mechanical Properties", *Proc. 1st Cong. Int. Soc. Rock Mech. Lisbon*, pp 109-114.
- ISRM, 1981, *Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring*, Commission on Testing Methods, International Society for Rock Mechanics, (Brown, E.T. ed.), Pergamon Press, 211p.
- Irfan, T.Y., Dearman, W.R., 1978, "The Engineering Petrography of a Weathered Granite in Cornwall, England", *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol.11, pp.233-244.
- Jackson, M.L., Sherman, G.D., 1953, "Chemical Weathering of Minerals in Soils", *Advances in Agronomy*, Vol. 5, pp. 219.
- Kaaden, G., 1956, *Edremit Bölgesinde Jeoloji ve Maden Yatakları İncelemeleri*, MTA Raporu (yayımlanmamış), 45 s.
- Karpuz, C., Paşamehmetoğlu, A.G., 1997, "Field Characterization of Weathered Ankara Andesite", *Engineering Geology*, Vol.46(1), pp. 1-17.
- Karakus, A., Yavuz, B., Koc, S., 2010, "Mineralogy and Major Trace Element Geochemistry of the Haymana Manganese Mineralizations, Ankara, Turkey", *Geochemistry International*, Vol. 48, pp.1014–1027.
- Kaygısız, H., 2010, *Kayseri Yöresindeki Yapıtaşlarının Fiziko-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi (yayımlanmamış), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 75s, Adana.
- Keller, W. D., 1957, *The Principles of Chemical Weathering*, rev. ed., Lucas, Columbia, MO.
- Koca, M.Y., 1995, *Slope Stability Assessment of the Abandoned Andesite Quarries in and Around the İzmir City Center*, Phd Thesis (unpublished), Graduate school of natural Applied sciences, Dokuz Eylül University, 445 pp., İzmir.
- Koca, M.Y., Yavuz, A.B., Kınal C., 2001, "Andezitlerin Dış Mekan Kaplama Taşı Olarak Kullanımında Bergama Örneği", *Türkiye III. Mermer Sempozyumu (Mersem 2001)*, Afyonkarahisar, pp. 99 – 112, 3-5 Mayıs 2001.
- Koca, M.Y., Kınal, C., 2004, "Abandoned Stone Quarries in and Around the Izmir City Centre and Their Geo-Environmental Impacts—Turkey", *Engineering Geology*, Vol. 75, pp. 49–67
- Koca, M.Y., Kınal, C., 2015, "The Relationships between the Rock Material Properties and Weathering Grades of Andesitic Rocks Around Izmir, Turkey", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol. 75, pp. 709 - 734.
- Koç, Ş., Erdoğan, S., Kadioğlu, Y. K., 1994, "Havran (Balıkesir) Güneydoğusunda Yer Alan Volkanitlerin Epitermal Cevherleşme Potansiyeli", *MTA Dergisi*, Vol.116, pp. 65-80.
- Komoo, I., Yaakub, J., 1990, "Engineering Properties of Weathered Metamorphic Rocks in Peninsular Malasia", *6th Int. IAEG Cong., Balkema*, Rotterdami, pp. 665-672, 6-10 August 1990.
- Krushensky, R, Akçay, Y., Karaege, E., 1980, "Geology of the Karalar- Yeşiller area, Northwest Anatolia, Turkey", *Bull. U.S.A., Geol. Survey*, 1461.
- KGM, 2013, *Karayolları Teknik Şartnamesi: Yol Altyapısı, Sanat Yapıları, Köprü ve Tüneller, Üstyapı ve Çeşitli İşler*, ss. 431, Ankara.
- Lama, R.D., Vutukuri, V.S., 1978, *Handbook on Mechanical Properties of Rocks*, 2nd Edition, Trans Tech Publications, Switzerland.
- Lambe, P., 1996, *Residual Soils. Landslides: Investigation and Mitigation*. In: Turner, K., Schuster, R. (Eds.), *Landslides Investigation and Mitigation*, Special Report, Transportation Research Board, National Research Council, Vol. 247, pp. 507– 524.
- Lumb, P., 1983, "Engineering Properties of Fresh and Decomposed Igneous Rocks from Hong Kong", *Engineering Geology*, Vol.19, pp. 81-94.
- MGM, 2015, Resmi İstatistikler: Balıkesir İli Sıcaklık Ve Yağış Verileri
- MİGEM, 2015, 2015 Yılı İstatistikleri
- Moum, J., Rosenqvist, I. Th., 1957, "On the Weathering of Young Marine Clay", *Proceedings of the International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, London, Vol. 1, pp. 77–79.

- Moos, A., Quervain, F., 1948, *Technische Gesteinkunde*, Basel.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1989, "Formation and Diagenesis of Weathering Profiles", *Journal of Geology*, Vol.97, pp.129-147.
- Noble, D. F., 1977, *Accelerated Weathering of Tough Shales, Virginia Highway and Transportation*, Research Council Report VHTRC 78-R20, Charlottesville, VA, October.
- Okay, A.İ., Yalıtırak, C., 2004, "Edremit Körfezinde Paleotetis Birimlerinin Litolojisi", *İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, Cilt. 3(1), ss. 57-79, 67-79.
- Oyama, T., Chigira, M., Ohmura, N., and Watanabe, Y., 1998, "Heave of House Foundation by the Chemical Weathering of Mudstone, Oyo Chisitsu", *Journal of the Japan Society of Engineering Geology*, Vol. 39, pp. 261–272.
- Özden, U.A., Topal, T., 2009, "Evaluation of Andesite Source as Armourstone for a Rubble Mound Breakwater (Hisarönü - Turkey)", *Environmental Earth Sciences*, Vol. 59, pp. 39–49.
- Peltier, L.C., 1950, "The Geographic Cycle in Periglacial Regions as it is Related to Climatic Geomorphology", *Annals of the Association of American Geographers*, Vol. 40(3), pp. 214 -236.
- Rabone, S.D.C., 1975, "Petrography and Hydrothermal Alteration of Tertiary Andesite - Rholite Volcanics in the Waitekauri Valley, Ohinemuri, New Zeland", *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, Vol. 18(2), pp. 239 - 258.
- Regassa, A., Daele, K.V., Paepe, P.D., Dumon, M., Deckers, J., Asfawossen, A., Van Ranst, E., 2014, "Characterizing Weathering Intensity and Trends of Geological Materials in the Gilgel Gibe Catchment, Southwestern Ethiopia", *Journal of African Earth Sciences*, Vol. 99, pp. 568–580.
- Reiche, P., 1945, "A Survey of Weathering Processes and Products", *University of New Mexico, Publications in Geology*, No.1, Albuquerque, New Mexico.
- Sönmez, H., Ulusay, R., 2002, "A Discussion on the Hoek-Brown Failure Criterion and Suggested Modifications to the Criterion Verified by Slope Stability Case Studies", *Yerbilimleri*, Vol. 26, pp 77-99.
- Süzen E., 2009 4. *Levent – Ayazağa (İstanbul) Metrosu Tünelindeki Kazı ve Sağlama Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayımlanmamış), 60s, Adana.
- Şimşek, O., 2003, "Çankırı-Korgun Yöresi Pembe Andezit Taşlarının Mühendislik Özelliklerinin Araştırılması", *Gazi University Journal of Science*, Vol. 16(3), pp. 619 – 625.
- Tatsumi, Y., 1982, "Origin of High-Magnesian Andesites in the Setouchi Volcanic Belt, Southwest Japan; II, Melting Phase Relations at High Pressures", *Earth and Planetary Science Letters*, Vol.60, pp.305-317.
- Tezer, E.B., 2006, *Balıkesir–Ayvalık İlçesi Kubaşlar Altın Oluşumunun Maden Jeolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 14, 15s, Ankara, (yayımlanmamış).
- Tuğrul, A., Gürpınar, O., 1997, "The Effect of Chemical Weathering on the Engineering Properties of Basalts, Turkey", *Environmental & Engineering Geoscience AEG*, Vol. 3(2), pp. 225-234.
- Tuğrul, A., Zarif, I. A., 2000, "Engineering Aspects of Limestone Weathering in Istanbul, Turkey", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol. 58(3), pp.191-206.
- Tuğrul, A., 1995, *The Effect of Weathering on the Engineering Properties of Basalts in the Niksar Region*, PhD Thesis (unpublished), Department of Geological Engineering, Istanbul University, Istanbul, 168p.
- Türkecan, A., Kuzucuoğlu, C., Mouralis, D., Pastre, J-F., Atıcı, Y., Guillou, H., Fontugne, M., 2004, *Upper Pleistocene Volcanism and Paleogeography in Cappadocia, Turkey*, MTA-CNRS-TUBITAK Joint Project Report. pp 190.
- TS 699, 2009, *Doğal Yapı Taşları - İnceleme ve Laboratuvar Deney Yöntemleri*, Türk Standardları Enstitüsü, 42s, Ankara
- Ündül, Ö., Aysal, N., 2016, "Gökçeada'da Yüzeylenen Andezit ve Riyodasit Bileşimli Kayaların İçyapı Özelliklerinin Dayanım ve Deformasyon Özelliklerine Etkileri", *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, Vol : Vol.40(2), pp. 123 - 148.

- Yavuz, F., Gültekin, A. H., Örgün, Y., Çelik, N., Karakaya, M. Ç., Şaşmaz, A., 2002, "Mineral Chemistry of Barium- and Titanium-Bearing Biotitesin Calc-Alkaline Volcanic Rocks from the Mezitler Area (Balıkesir-Dursunbey), Western Turkey", *Geochemical Journal*, Vol. 36, pp.563 - 580
- Yohta, H., 1999, "Biochemical Weathering of the Neogene Mudstone and Damages to Foundations, *Dobuku Kogaku Ronbushu (Bulletin of Civil Engineers)*, No. 617, pp. 213-224.
- Yıldız T., 2006, *Balıkesir-Havran İlçesi Tepeoba Cu-Mo Oluşumunun Maden Jeolojisi*, Yüksek Lisans Tezi Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 73s (yayınlanmamış), Ankara.

METİLEN MAVİSİ VE ALİZARİN'İN LÜMİNESANS SPEKTROMETRESİ İLE ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ VE BAZI METAL DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

¹Fadim YEMİŞ, ²Nilgün YENİL

^{1,2} Celal Bayar University, Sciences and Arts Faculty, Chemistry Department, 45030, Muradiye, Manisa, Turkey
¹fadim.yemis@cbu.edu.tr, ²nilgun.yenil@cbu.edu.tr

(Geliş/Received: 03.08.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 13.10.2017)

ÖZ: Organik boyar maddeler endüstride renklendirme amaçlı kullanılmalarının yanı sıra indikatör ve/veya sensör olarak da kullanılabilen önemli hammaddelerdir. Birçoğu metal ve proton iyonlarına duyarlı olduğunda indikatör özelliği kazanır. Ayrıca metal iyonlarına karşı aktif olan birçok boya da sensör kabiliyeti sergilemektedir. Bu araştırmada, Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin sulu çözeltilerinin çalışma pH aralıkları ile asitlik sabitlerinin (pKa) hesaplanması ve metal duyarlılıklarının incelenmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla, Luminesans Spektrometre cihazıyla her iki boyar maddenin de taze hazırlanmış $10^{-3}M$ lık sulu çözeltilerinde uyarma ve emisyon spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Emisyon spektrumlarından faydalanılarak Metilen mavisi ve Alizarin' in çalışma pH aralıklarının sırasıyla 2-6 ve 2-9 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan hesaplamalardan Metilen mavisi için pKa değeri 4,97 olarak bulunurken Alizarin için bu değer 3,70 olarak hesaplanmıştır. İlaveten Metilen mavisi' nin IB ve IIB grubu-d blok geçiş elementlerinin iyonları olan Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile kompleks yapabildikleri gözlenmiştir. Benzer biçimde, Alizarin' in 3A grubu ve IB ile VIIIIB grubu-d blok geçiş elementlerinin iyonları olan Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonları ile kompleksleşebildiği tespit edilmiştir. Metilen mavisi ve Alizarin' in çalışma pH aralıklarına bağlı olarak pH sensörü olarak çalışabilecekleri ve seçilmiş metallerle kompleks oluşturabildikleri görülmüştür. Dahası, Alizarin' in Metilen mavisine kıyasla daha çok metal iyonunu yakalayabildiği, daha düşük pKa değerine sahip olduğu ve buna bağlı olarak Cu^{2+} iyonlarıyla daha kolay kompleksleştiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alizarin, Emisyon şiddeti, Lüminesans Spektrometresi, Metal iyonları, Metilen mavisi, pH aralığı, pKa, Tampon çözelti

Determination of Acidity Constants of Methylene Blue and Alizarin with Luminescence Spectrometry and Investigation of Some Metal Sensitivities

Abstract: Organic coloring materials are important raw materials which can be used as indicators and / or sensors other than being used for coloring purposes. Many of them gain indicator properties when they can be sensitive to metal and proton ions. Also, many dyes that are active against metal ions also exhibit sensor capability. In this study, the working pH ranges and acidity constants (pKa) of aqueous solutions of methylene blue and Alizarin dyes and also their metal sensitivities were investigated. For this purpose, excitation and emission spectra of freshly prepared $10^{-3}M$ aqueous solutions of both dye materials were taken separately with Luminescence Spectrometer. Using the emission spectra, it was determined that the working pH ranges of Methylene blue and Alizarin are 2-6 and 2-9, respectively. The pKa value was calculated as 4,97 for Methylene blue and 3,70 for Alizarin. In addition, Cu^{2+} and Zn^{2+} ions, which are ions of IB and IIB groups-d block transition elements, are observed to be able to form complex with Methylene blue. Similarly, Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} which are ions of the 3A group and IB and VIIIIB groups-d block transition elements, are also observed to be able to form complex with Alizarin dyes. It has been shown that Methylene blue and Alizarin have been capable of working as pH sensors depending on the working pH ranges, and can form complexes with selected metals. Moreover, Alizarin

is able to capture more metal ions than Methylene blue, has a lower pKa value, and consequently has been more easily complexed with Cu²⁺ ions.

Key Words: Alizarin, Emission intensity, Luminescence Spectrometry, Metal ions, Methylene blue, pH range, pKa, Buffer solution.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Boyar maddeler organik kimyada ve kimya endüstrisinin birçok alanında önemli roller üstelenen yapılardır. İlk sentetik boya 1856 yılında W.H Perkin tarafından üretilmiş ve koyu mavi renk olarak bilinen Mauvenie' dir (Kimyasal Gelişmeler, 2016; Tutak, TEKP 302). Bu sentetik boya ile boya endüstrisinin kapılarının açılmasından daha önceki tarihlerde Indigo ve Alizarin gibi doğal kaynaklardan elde edilen boyar maddelerin kullanılıyor olduğu bilinmektedir (Karadağ, 2007).

Günümüzde piyasaya sunulan tüm malzemelerin kalıcı olarak renklendirilmesi boyar maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Renklendirilecek malzemeye ve kullanım amacına göre boyar maddeler organik veya inorganik yapıya sahip olabilirler (İlter, 2015). Perkin' in bilime kazandırdığı ilk sentetik boya madde ile birlikte bir boyar maddenin rengi ile kimyasal yapısı arasındaki bağlantıların ortaya çıkarılması söz konusu olmuştur. Dolayısıyla bir bileşiğin hangi özelliklerinden dolayı renkli olabileceğinin belirlenmesi önemlidir.

Bir bileşiğin renkli olabilmesi için bileşiminde renk verici anlamına gelen "kromofor grupların" bulunması zorunludur. Renksiz bileşikler olan hidrokarbonlara kromofor grupların bağlanmış olması ile renkli özelliğe sahip kromojen yapılar oluşur. Modern renk teorisine göre kromofor, ışık absorpsiyonu ile elektronları daha yüksek enerji düzeylerine transfer edebilen ve sıklıkla C=C, C=O, C=S, N=N, N=O, -NO₂ gibi doymamış atom gruplarını yapısında bulduran gruplar olarak tanımlanmaktadır (Ankara Üniversitesi, Açık Ders; Tutak, TEKP 302).

Kromojenlerin yapısında bulunan kromofor grupların çokluğu o kromojende renk derinleşmesine imkân tanır ancak bir kromojenin boyar madde özelliğini kazanabilmesi için "oksokrom gruplar" (-OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂, -X, -COOH, -SO₃H gibi) olarak tanımlanan ikinci bir grubun da molekül iskeletine bağlanmış olması gerekmektedir (Ankara Üniversitesi, Açık Ders). Aromatik bir halkaya bağlı olan bir oksokrom grup, üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin sayesinde aromatik halkanın π-elektronları ile etkileşerek ışık absorpsiyon şiddetinin artmasına ve renk derinleşmesine sebep olur (Bozok, 2005).

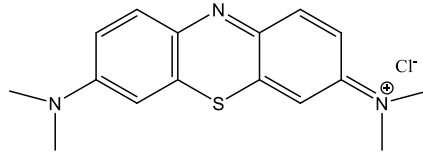
Boyar maddeler endüstri de tekstil boyamacılığı başta olmak üzere bazı besin ve ilaçların, kozmetik, fotoğraf filmleri gibi bazı maddelerin renklendirilmesinde, deri, lastik, sentetik lif üretiminde, kereste, selüloz ve kâğıt, inşaat, otomotiv, cam ve porselen, makine sanayi, matbaacılık, halı ve kilim dokumacılığı gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Gürses ve diğ., 2016; Pazarbaşı ve diğ., 2011; MEGEP, 2008).

Halk arasında çoğu kez boya ve boyarmadde terimleri birbiri yerine kullanılsa da bu iki terim bilimsel olarak aynı anlamı taşımamaktadır. Bilimsel ve teknik olarak değerlendirildiğinde, malzemelerin yüzeyinin dış etkilerden korunması ve güzel görünmesi için fırça veya boyama tabancası gibi yardımcı ekipmanların kullanımı ile yüzeyin renklendirilmesini sağlayan maddelere boya denilir. Genellikle bir bağlayıcı ile karışmış ancak çözünmemiş karışımlar olan boyalar, içindeki bağlayıcının kuruması sonucu yüzeyin kalın bir tabaka ile kaplanmasını sağlarlar. Bu kalın tabaka yüzeyde bir değişiklik yapmadığından kazımayla yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabildiği için aslında boyama işlemi temel anlamda bir örtme işleminden ibarettir. Öte yandan renklendirme işlemi boyarmaddeler ile yapıldığında, malzemeler ile boyarmaddeler arasında kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Dolayısıyla boyarmaddeler ile yapılan boyama, dayanıklılığı ve sürekliliği olan, kazıma ile yüzeyden söküp atmanın mümkün olmadığı, daha kaliteli ve profesyonel olarak kullanılan bir renklenme işlemidir (Tekstil Dershanesi).

Boyar maddeler üretimi ve tüketimi esnasında, atık sularla birlikte çevreye verilmektedir. Bu da çevrenin kirlenmesine ve canlılar üzerinde çeşitli zararların oluşmasına sebep olmaktadır. Boyar madde içeren atık suların doğaya ve insana yönelik oldukça zararlı etkileri olduğu için atık suların içerdiği boyarmadde miktarlarının belirlenmesi ve boyarmaddelerin çeşitli yöntemlerle giderilmesi gerekmektedir. Atık suların hem içeriğindeki boyar maddelerin hem de onların adsorpsiyonla giderilen miktarlarının belirlenebilmesi amacıyla spektrofotometrik yöntemler kullanılmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

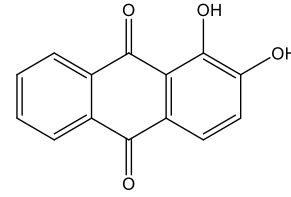
Aynı zamanda, boyar maddelerin birçoğu metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yeteneğine sahip olan ilginç moleküllerdir. Metalleri bünyesine bağlayabilen boyar maddeler, metallerin miktar tayininde sensör olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptirler. Bu özellikleri, onlara aynı zamanda metallerin gideriminde kullanılabilme yeteneği de kazandırmıştır (Karadeniz, 2010). Bu amaca yönelik uygulamalarda temel ve önemli olan husus kullanımı planlanan boyar maddenin uygun pH çalışma aralığının belirlenmesidir (Oehme and Wolfbeis, 1997).

Boyar maddeler, 400-700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe edebilmelerinden dolayı renkli görünen maddelerdir (Zollinger, 2003). Absorblanan enerji ne kadar az ise dalga boyu o derece büyük olur. Absorblanan enerji, moleküldeki bağ tipine göre molekülün iskelet yapısında bulunan π bağı sayısı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Yani; bir molekülde enerjisi en düşük olan π bağlarının sayısı ne kadar çok ise molekülün enerjisi o kadar azalacak ve absorpsiyon sinyali görünür alana o kadar çok kayma gösterecektir. Bu pozitif özellik boyar maddelerin görünür bölge dalga boylarında spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilebilmelerine (Kaya ve diğ., 2011) ve sensör (Steinberg ve diğ., 2003) olarak kullanılmalarına imkân tanımaktadır.



Şekil 1. Metilen mavisi

Figure 1. Methylene blue



Şekil 2. Alizarin

Figure 2. Alizarin

Bu çalışma için, Metilen mavisi [IUPAC ismi: 3,7-bis(Dimetilamino)fenilazatiyonyum klorür] ve Alizarin (IUPAC ismi: 1,2-dihidroantrasen-9,10-dion) boyar maddeleri seçilmiştir (Şekil 1 ve 2). Metilen mavisi, tiyazin boyar madde sınıfındaki açık yeşil-parlak mavi renkli, kromofor ve oksokrom özellikli fenotiyazinden türeyen organik bir moleküldür. Alizarin ise, karbonil boyar maddeler sınıfında bulunan ve renksiz kromofor özellikli 9,10-antrakinondan türeyen organik bir moleküldür. Bu iki boyar maddenin tıptan endüstrinin birçok koluna varana denk kendilerine has ve önemli kullanım alanlarına sahip oldukları bilindiği için çalışma materyali olarak seçilmiş ve bunların pH çalışma aralığının belirlenmesi ile buna bağlı olarak pKa değerlerinin hesaplanması ve ayrıca metal duyarlılıklarının aydınlatılması önem kazanmıştır. Bu çalışmada, Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin atık sularından uzaklaştırılabilmesi ve miktar tayinlerinin yapılabilmesinin mümkün olup olmadığı ve ayrıca bunların birçok çevre atığında bulunan bazı ağır metalleri yakalayarak çevrenin arındırılmasında kullanılıp kullanılmayacağı hususunda önemli temel veriler ile bu iki boyarmaddenin ilgili araştırmalarda optimum çalışma koşullarının belirlenmesine ait veriler sunulmuştur.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Kullanılan Kimyasal Maddeler (Used Chemical Substances)

Metilen mavisi Carlo Erba'dan, Alizarin Sigma-Aldrich'ten ticari olarak temin edilmiştir (Şekil 1 ve 2). Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan asetik asit (CH_3COOH), fosforik asit (H_3PO_4), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidrojen klorür (HCl) Sigma-Aldrich'ten, borik asit (H_3BO_3) Merck' ten ticari olarak temin edilmiştir. Tuz etkisi çalışmalarında da demir (III) klorür (FeCl_3), nikel (II) klorür (NiCl_2), bakır (II) klorür (CuCl_2), çinko (II) klorür (ZnCl_2), alüminyum (III) sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), kurşun (II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) Sigma-Aldrich'ten ve kobalt (II) nitrat. hegzahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck' ten ticari olarak temin edilmiştir. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında bidistile saf su kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar (Used Equipment)

Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin çalışma pH aralıkları, pKa değerleri ve metal duyarlılıklarının tespitinde Luminesans Spektrometresi (Perkin Elmer, LS55 model) kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında Hanna pH 211 microprocessor pH metre kullanılmıştır.

Stok çözeltilerin Hazırlanması (Preparation of Stock Solutions)

Deneylerde kullanılan boyar maddelerin ve tüm metal tuzlarının stok çözeltileri 10^{-3}M olacak şekilde bidistile su ile hazırlanmıştır. Stok çözeltilerin 10^{-5}M derişimleri ise bidistile su ve/veya tampon çözeltiler ile seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

Çalışmada gerekli olan pH değerleri Britton-Robinson (BR) tamponu ile sağlanmıştır. Bu amaçla $0,04\text{M}$ fosforik asit, $0,04\text{M}$ asetik asit ve $0,04\text{M}$ borik asit içeren stok BR çözeltisi bidistile su ile hazırlanmış ve $1,0\text{M}$ NaOH çözeltisi yardımıyla ile tampon çözeltilerin pH' sı 2 ila 11 aralığında ayarlanmıştır.

Deneysel Kısım (Experimental Part)

Deneylerde ilk aşama olarak, Metilen mavisi ve Alizarin' in uyarma ve emisyon dalga boyları Luminesans Spektrometresi ile belirlenmiştir. Uyarma ve emisyon dalga boylarının belirlenmesinde boyar maddelerin stok çözeltileri kullanılmış ve hazırlanan bu stok çözeltilerin spektrumları alınmıştır.

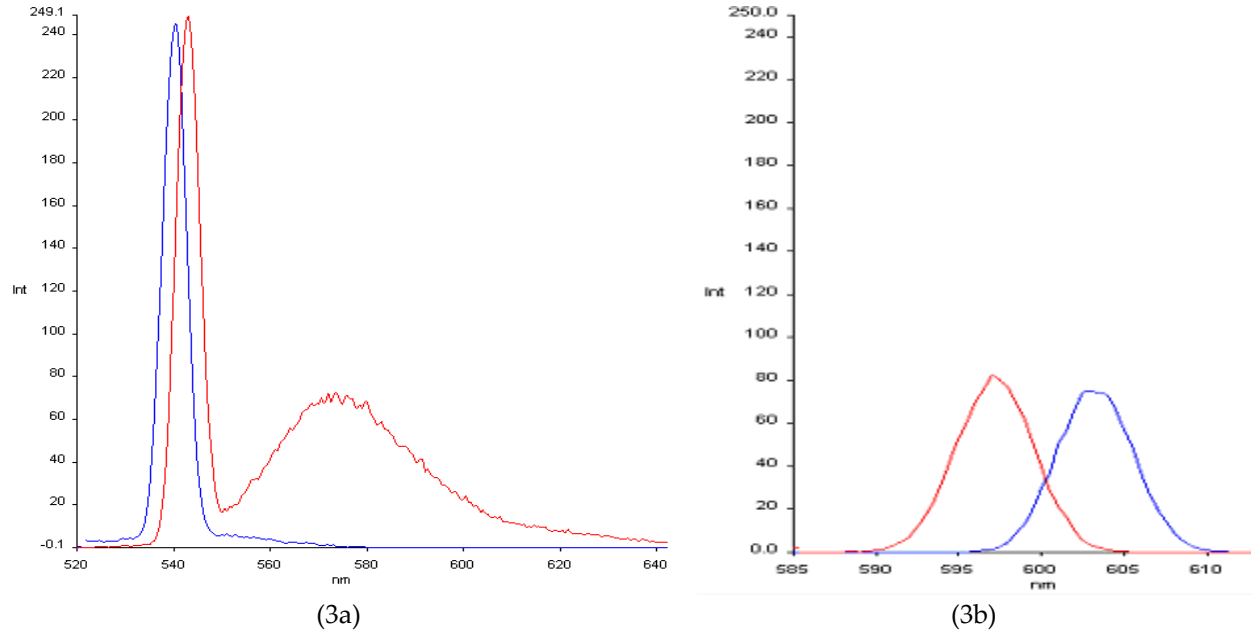
Deneylerde ikinci aşama olarak, kör çözeltinin ve diğer çözeltilerin emisyon şiddetleri (intensity) spektrometrik olarak ölçülmüş ve boyar maddelere proton bağlanabilme veya onlardan proton koparılabilme testleri yapılmıştır. Alınan emisyon spektrumlarından metilen mavisi ve alizarin boyarmaddelerinin çözelti pH aralıkları tespit edilmiş ve asitlik değerine (pH) karşı emisyon şiddeti (I) ve ayrıca bağıl ışık şiddeti (I/I_{max} değerlerine) grafiğe aktarılmıştır. Bu grafiklerden her bir boyanın asitlik sabiti (pKa) de hesaplanmıştır.

Deneylerde üçüncü aşama olarak, boyar madde çözeltilerinin metallere karşı duyarlılıkları incelenmiştir. Bunun için Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} metal iyonları seçilmiştir. Boyar madde stok çözeltilerinin her birinin pH 2 ortamında, taze hazırlanmış bu metal çözeltileri ile karıştırılmasıyla 10^{-5}M lık çözeltileri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra boyar maddelerin metallere karşı duyarlılıklarını tespit için aynı pH ortamında her bir boyar maddenin 10^{-5}M lık kör çözeltileri de hazırlanmıştır. Elde edilen tüm çözeltilerin emisyon spektrumları alınmış ve emisyon şiddeti farklılaşmalarından ($I-I_0$; I =boyar madde metal kompleksinin emisyon şiddeti, I_0 =boyarmaddenin yani körün emisyon şiddeti) boyar maddelerin metal iyonlarına karşı duyarlı olup olmadıkları incelenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Boyar Maddelerin Uyarma ve Emisyon Dalga Boyları (Excitation and Emission Wavelength of Dye Materials)

Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin Luminesans Spektrometresi ile çalışma pH aralıklarının, pKa değerlerinin ve metal duyarlılığının doğru saptanabilmesi için uyarma ve emisyon dalga boylarının doğru olarak tespit edilmesi önemlidir. Boyar maddelerin doğru yerde uyarılabilmesi ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilmesi önemlidir. Bu nedenle spektrum alınacak maddenin uyarma ve emisyon şiddetlerinin birbirine hemen hemen eşit olduğu dalga boylarında çalışmak gerekir. Şekil 3a' da görüldüğü gibi Metilen mavisi stok çözeltisinin uyarma ve emisyon spektrumunda uyarma dalga boyu 540nm, emisyon dalga boyu ise 543nm olarak bulunmuştur. Benzer biçimde Şekil 3b' deki, Alizarinin stok çözeltisine ait spektrumda uyarma dalga boyu 597nm, emisyon dalga boyu ise 603nm olarak tespit edilmiştir.



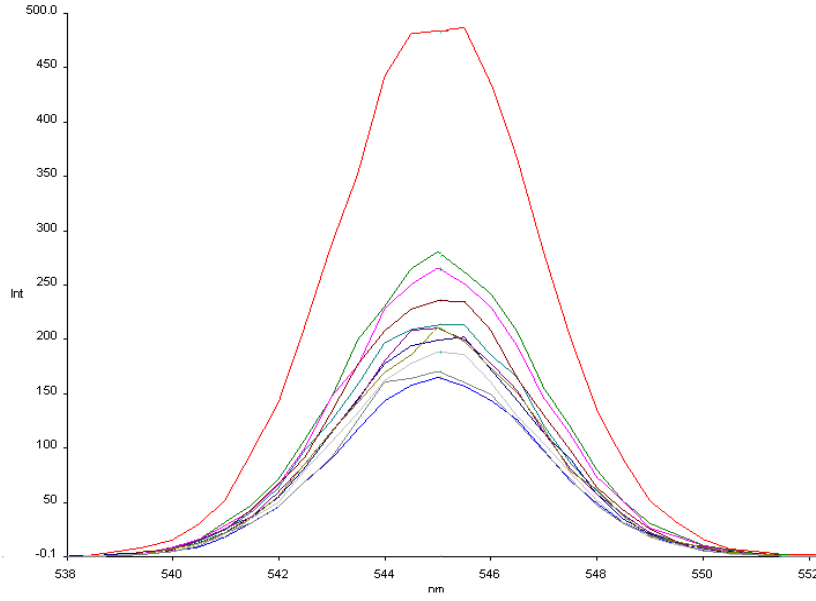
Şekil 3. Metilen mavisi (3a) ve alizarin (3b) için uyarma ve emisyon pikleri

Figure 3. Excitation and emission peaks for Methylene blue (3a) and Alizarin (3b)

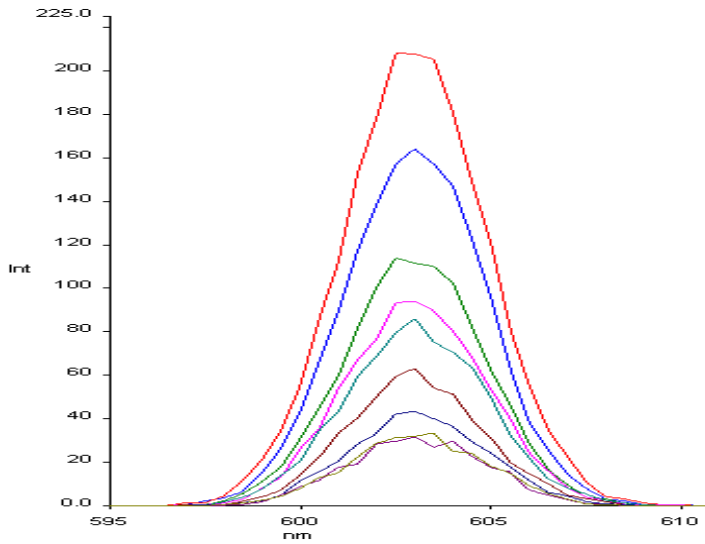
Boyarmaddelerin Çalışma pH Aralıkları ve pKa Değerlerinin Tespiti (Determination of Working pH Ranges and pKa Values of Dyes)

Metilen mavisi için pH ve pKa değerlerinin hesaplamaları (Calculations of pH and pKa values for Methylene blue)

Boyar maddelerin her ikisinin de stok çözeltilerine ait emisyon spektrumları değerlendirildiğinde beklenen uyarma ve emisyon değerlerinin alındığı görülmüştür. Metilen mavisinin tampon çözeltilerle hazırlanan $10^{-5}M'$ lık çözeltilerinin emisyon şiddetleri incelendiğinde, pH' a bağlı olarak emisyon şiddetlerinde ters orantılı bir değişim olduğu gözlenmiştir. Metilen mavisi' in emisyon spektrumlarında pH artırıldıkça tespit edilen emisyon şiddetlerinin azaldığı ve emisyon dalga boyunun daha görünür bölgeye doğru kayma gösterdiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4a ve Tablo 1).



(4a)



(4b)

Şekil 4. Metilen mavisi (4a) ve Alizarin' in (4b) kör ve tampon çözeltilerdeki emisyon spektrumları

Figure 4. Emission spectrums of Methylene blue and Alizarin in black and buffer solutions

Tablo 1' deki bağıl şiddet (I/I_{\max}) ve emisyon şiddeti (I) değerleri pH' a karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5' deki eğriler elde edilmiştir. Metilen mavisinin pH değeri, Şekil 5a' da görülen bağıl şiddet-pH grafiğinde, $y=0,5$ olan nokta için ($y=1,1737 \cdot x^{-0,501}$) hesaplanmış ve 5,49 olarak bulunmuştur. Bulunan bu pH değerinin Şekil 5b' deki parabol denkleminde yerine konulması suretiyle I_x değeri 242,12 olarak elde edilmiştir. Denklem 1' de gösterilen asitlik sabiti (pKa) formülünde, 5a ve 5b parabol denklemleri ile hesaplanarak elde edilen pH ve I_x değerlerinin yerine konulmasıyla Metilen mavisinin pKa' sı 4,97 olarak hesaplanmıştır. Bu denklemde kullanılan I_a değeri 483,87 ve I_b değerleri ise 169,47 olarak ilgili emisyon spektrumlarından okunarak alınmış değerlerdir (Şekil 4a ve Tablo 1).

$$pKa = pH + \log(I_x - I_b) / (I_a - I_x) \quad (1)$$

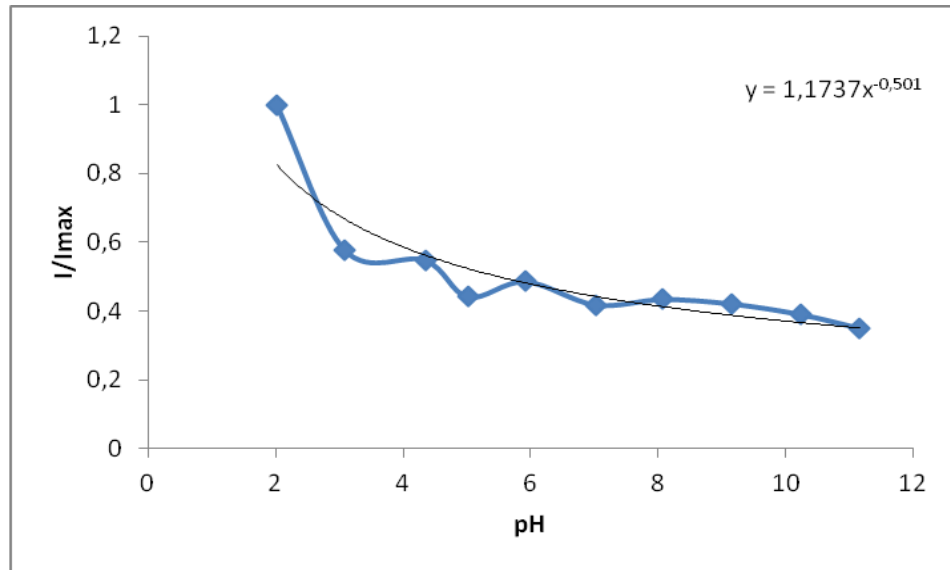
Bu denklemde; I_x : Şiddet (0,5 noktasındaki pH değerine ait), I_b : Şiddet (bazik türün pH değerine ait), I_a : Şiddet (asidik türün pH değerine ait)

Metilen mavisi' nin emisyon şiddetinin pH=2-7 aralığında değiştiği ve pH' ın 7' den daha büyük olması halinde emisyon şiddetinin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür (Şekil 5b ve Tablo 1). Dolayısıyla, bu tampon kullanımı ile Metilen mavisinin çalışma pH aralığının 2 ila 7 arasında olduğu sonucu elde edilmiştir. Netice itibarıyla, Metilen mavisinin asidik ortamda rahatlıkla protonlanabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

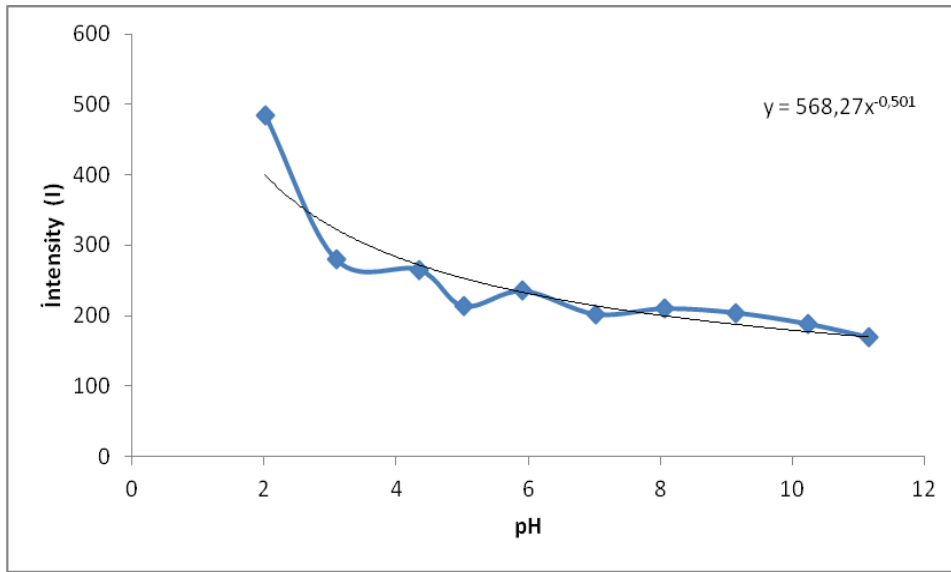
Tablo 1. Metilen mavisi' nin ($10^{-5}M$) tamponsuz bidistile sudaki (kör) ve pH 2-11 aralığındaki tampon çözeltilerdeki emisyon şiddeti (I) ve I/I_{max} değerleri

Table 1. Emission Intensity (I) and I/I_{max} values of Methylene blue ($10^{-5}M$) in buffer-free solutions and in pH 2-11 buffer solutions

pH	Emisyon şiddeti (I)	Dalga boyu (nm)	Renk	Bağıl şiddet (I/I_{max})
5,43 (kör)	164,57	544,96	Mavi	-
2,02	483,87	544,96	Kırmızı	1
3,09	279,60	544,96	Yeşil	0,577
4,35	264,97	544,96	Pembe	0,548
5,02	213,29	545,38	Petrol mavisi	0,441
5,92	235,04	545,38	Kahverengi	0,486
7,02	202,04	545,49	Lacivert	0,418
8,07	210,08	544,94	Mor	0,434
9,15	203,91	545,27	Gri	0,421
10,24	188,23	545,05	Füme	0,390
11,16	169,47	545,05	Siyah	0,350



5a

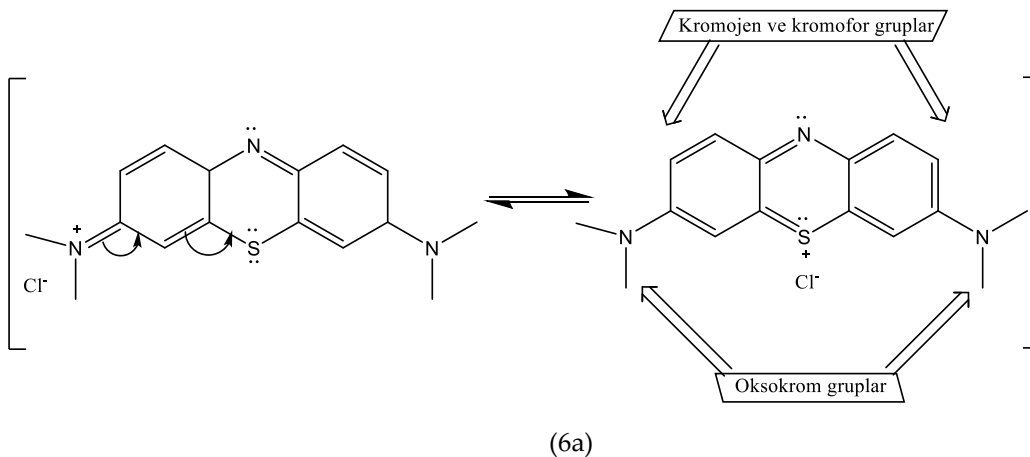


5b

Şekil 5. Metilen mavisinin bağıl (I/I_{max}) (5a) ve bağıl olmayan (I) emisyon şiddetlerine (5b) karşı çizilmiş pH grafikleri

Figure 5. Drawn pH graphs against relative (I/I_{max}) (5a) and non-relative (I) emission intensities (5b) of Methylene blue

Metilen mavisi' nin organik yapısı incelendiğinde, molekülün iskelet yapısında heteroatomların, kromofor ve oksokrom grupların ve rezonans formlarının varlığı göze çarpmaktadır. Asidik ortam koşullarında, molekülün iskelet yapısındaki heteroatomlar hidrojen yakalayabilme kabiliyeti gösterebilmektedir. Buna karşılık molekülün bazik ortam koşullarında hidrojen verebilme yeteneğinden söz etme ihtimali oldukça zayıftır. Ayrıca, molekülde, oksokrom gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronların halka elektronları ile rezonansa iştirak edebilir kabiliyette oldukları, bu vesile ile çift bağların molekül üzerinde delokalizasyonunun bulunduğu görülmektedir. Molekülün kromofor ve oksokrom gruplar taşıyor olmasının ötesinde elektron delokalizasyonunun varlığı ve çokluğu o molekülün renk derinliğine katkı sağlayan pozitif bir özelliktir ve bilindiği gibi oluşan tüm rezonans formları molekülün gerçek yapısına eşdeğer oranda katkı sağlamaktadır. Metilen mavisi' nin bu rezonans formlarından da görüldüğü üzere azot atomu üzerindeki pozitif yük merkezinin kükürt atomu üzerine kayması gerçekleşmekte dolayısıyla, molekülde elektron delokalizasyonu ile birlikte pozitif yük merkezinin de delokalize olma hali oluşmakta dolayısıyla molekül protona karşı duyarlı olabilmektedir (Gürses ve diğ., 2016; Sabnis, 2010; İkizler ve diğ., 1981). Metilen mavisi' nin muhtemel rezonans formları ile uzaydaki üç boyutlu molekül yapısı Şekil 6' da verilmiştir.





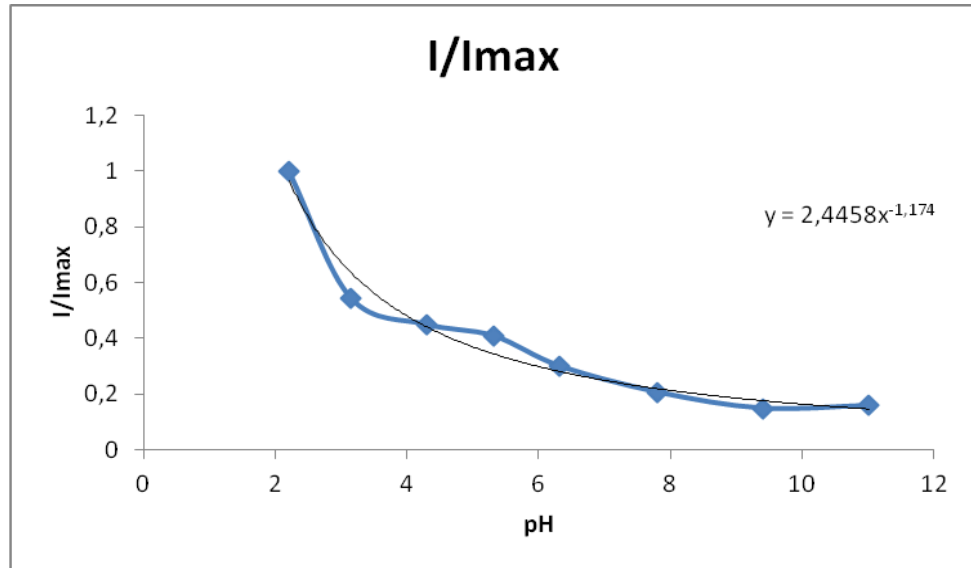
(6b)

Şekil 6. Metilen mavisi' nin muhtemel rezonans yapıları (6a) ve üç boyutlu molekül şekli (6b)

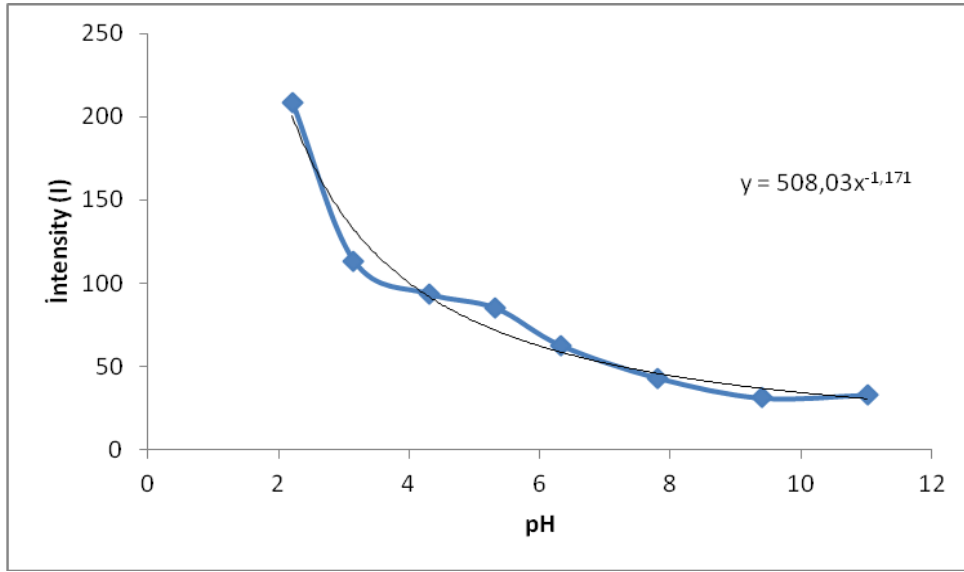
Figure 6. Possible resonance structures (6a) and 3D dimensional molecular shape (6b) of Methylene blue

Alizarin için pH ve pKa değerlerinin hesaplamaları (Calculations of pH and pKa values for Alizarin)

Alizarin boyar maddesi için de benzer reaksiyon koşulları (boyar maddenin derişimi, tampon çözeltilerin pH aralıkları gibi) kullanılmıştır. Alizarin' in tampon çözeltilerle hazırlanan $10^{-5}M$ lık çözeltilerinin emisyon şiddetleri de incelendiğinde, pH' a bağlı olarak emisyon şiddetlerinde yine ters orantılı bir değişim olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla Alizarin' in emisyon spektrumlarında pH arttırıldıkça tespit edilen emisyon şiddetlerinin azaldığı ve emisyon dalga boyunun çok az da olsa görünür bölgeye doğru kayma eğilimde olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4b ve Tablo 2). Alizarin ile yapılan spektral inceleme sonuçları Metilen mavisi ile yapılan çalışma sonuçlarına benzer niteliktedir.



(7a)



(7b)

Şekil 7. Alizarin' in bağıl (I/I_{max}) (7a) ve bağıl olmayan (I) emisyon şiddetlerine (7b) karşı çizilmiş pH grafikleri

Figure 7. Drawn pH graphs against relative (I/I_{max}) (7a) and non-relative (I) emission intensities (7b) of Alizarin

Tablo 2' deki bağıl şiddet (I/I_{max}) ve emisyon şiddeti (I) değerleri pH' a karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 7' deki eğriler elde edilmiştir. Alizarinin pH değeri, Şekil 7a' da görülen bağıl şiddet-pH grafiğinde, $y=0,5$ olan nokta için ($y=2,4458 \cdot x^{-1,174}$) hesaplanmış ve 3,87 olarak bulunmuştur. Bulunan bu pH değerinin Şekil 7b' deki parabol denkleminde yerine konulması suretiyle I_x değeri 104,15 olarak elde edilmiştir. Denklem 1' de gösterilen asitlik sabiti (pK_a) formülünde, 7a ve 7b parabol denklemleri ile hesaplanarak elde edilen pH ve I_x değerlerinin yerine konulmasıyla Alizarin' in pK_a ' sı 3,70 olarak hesaplanmıştır. Bu denklemde kullanılan I_a değeri 208,22 ve I_b değerleri ise 33,15 olarak ilgili emisyon spektrumlarından okunarak alınmış değerlerdir (Şekil 4b ve Tablo 2).

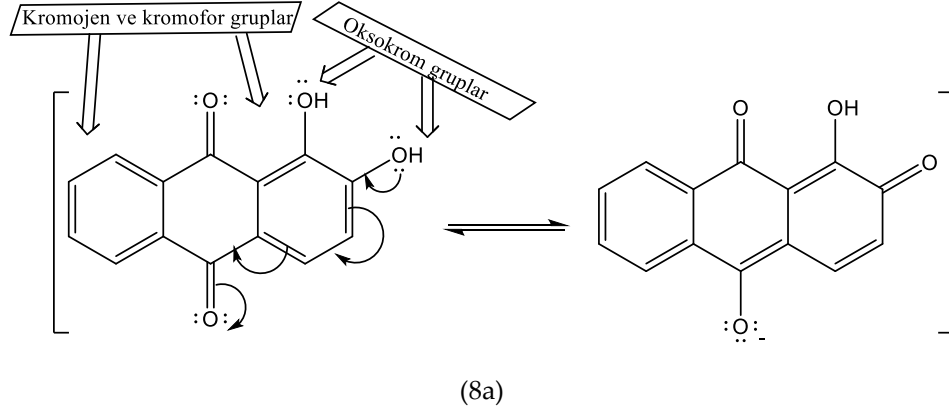
Alizarin' e ait Şekil 7b' deki eğriden ve Tablo 2' deki verilerden Alizarin' in emisyon şiddetinin $pH=2-9$ aralığında değiştiği, pH' ın 9' dan büyük olması halinde emisyon şiddetinin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Alizarin' nin bu tampon ortamında oldukça geniş bir çalışma aralığına sahip olduğu ve asidik ortamlarda protonlanabilir aynı zamanda bazik ortamlarda ise proton kaybedebilir özellikte olan organik bir molekül olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 2. Alizarin' in ($10^{-5}M$) tamponsuz bidestile saf sudaki (kör) ve pH 2-11 aralığındaki tampon çözeltilerdeki emisyon şiddeti (I) ve I/I_{max} değerleri

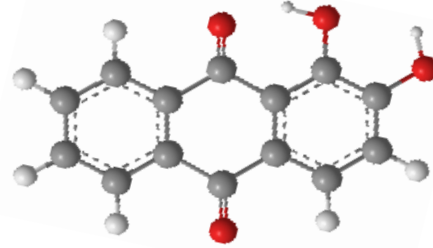
Table 2. Emission Intensity (I) and I/I_{max} values of Alizarin ($10^{-5}M$) in buffer-free solutions and in pH 2-11 buffer solutions

pH	Emisyon şiddeti (I)	Dalga boyu (nm)	Renk	Bağıl şiddet (I/I_{max})
5,01(kör)	163,99	602,99	Mavi	-
2,21	208,22	602,60	Kırmızı	1
3,15	113,48	602,6	Yeşil	0,545
4,30	93,76	602,92	Pembe	0,450
5,32	85,18	602,92	Petrol mavisi	0,409
6,32	62,77	602,92	Kahverengi	0,301
7,81	43,15	603,03	Lacivert	0,207
9,41	31,22	603,03	Mor	0,149
11,02	33,15	603,36	Zeytin Yeşili	0,159

Alizarin molekül yapısı organik açıdan değerlendirildiğinde ise, molekülün antrakinon ana kromofor yapısı üzerinde oksokrom özellikli iki adet hidroksil grubunun bağlı bulunduğu görülmektedir. Molekül, asidik ortam koşullarında, iskelet yapısı üzerindeki -OH ve C=O grupları üzerinden hidrojen yakalayabilme kabiliyeti gösterebilir. Bunun yanı sıra, molekülün oksokrom grupları bazik ortam koşullarında hidrojen donör özellik de sergileyebilmektedir. Dolayısıyla, Alizarin Metilen mavisi' nin aksine hem asidik hem de bazik ortam koşullarında çalışmaya uygun olan ve dolayısıyla daha geniş çalışma pH aralığı sergileyen organik bir boyar maddedir.



(8a)



(8b)

Şekil 8. Alizarin' in muhtemel rezonans yapıları (8a) ve üç boyutlu molekül şekli (8b)

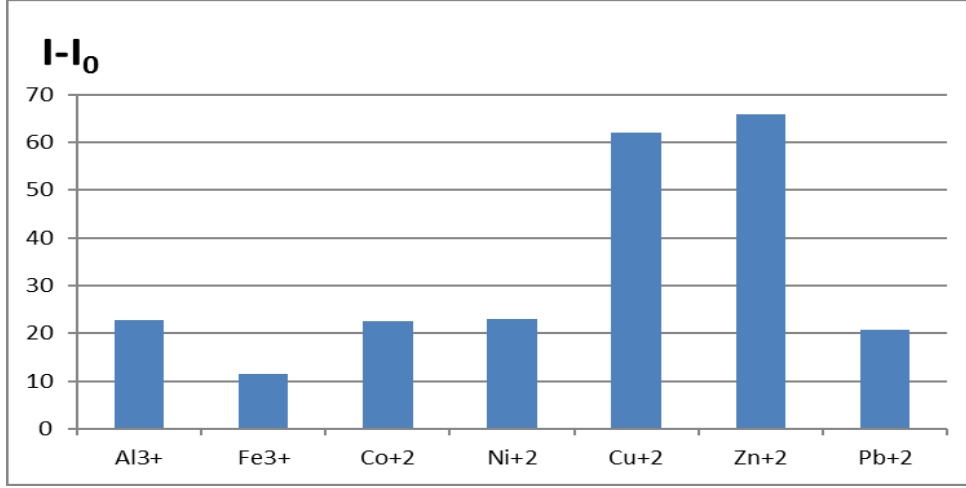
Figure 8. Possible resonance structures (8a) and 3D dimensional molecular shape (8b) of Alizarin

Alizarin' de -OH grupları üzerindeki elektron çiftlerinin benzen halkasına aktarılması ve rezonansa iştirak etmeleri elbette ki mümkündür. Bu sebepten ötürü, hidroksil grupları oksokrom özellikleri ile rezonansa katılarak molekülün renklenmesine katkı sağlamaktadırlar (Gürses ve diğ., 2016; Sabnis, 2010; İkizler ve diğ., 1981). Alizarin' in muhtemel rezonans formları ile uzaydaki üç boyutlu molekül yapısı Şekil 8' de verilmiştir.

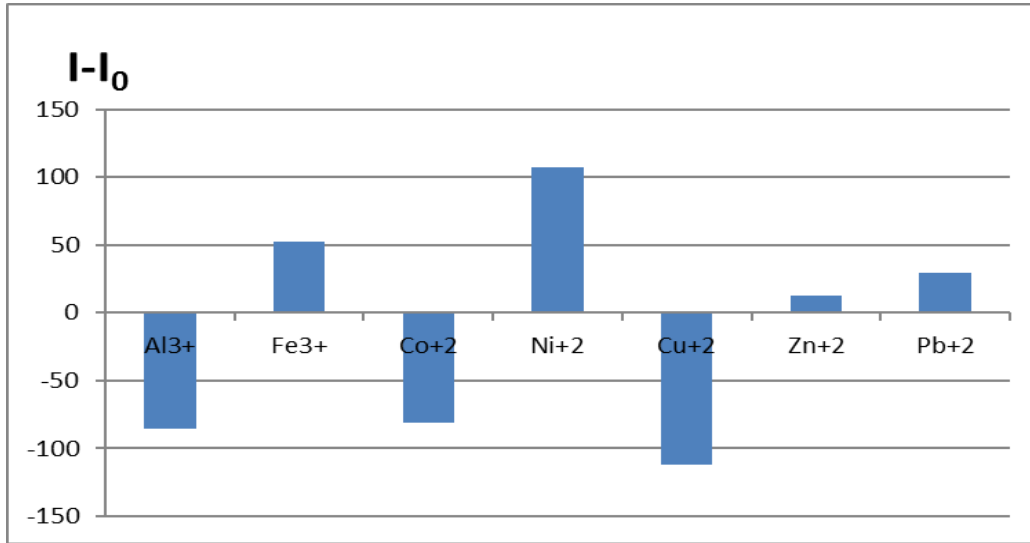
Boyar Maddelerin Metal Duyarlılıklarının Saptanması (Determination of Metal Sensitivities of Dyes)

Metilen mavisi ve Alizarin için saptanan çalışma pH aralıklarına bakıldığında, en yüksek emisyon şiddetinin pH 2 BR tamponu ortamında gerçekleştiği görülmüştür. Bu sebeple Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin metal duyarlılıkları bu tampon ortamında incelenmiştir. Emisyon şiddeti farklılaşmalarına bakıldığında; metilen mavisinin hiçbir kompleks oluşumu olmaksızın sahip olduğu

şiddeti ile kompleks yaptığı düşünülen formlarının sahip olduğu şiddetlerinin açık şekilde farklılaştığı ve boyar maddenin Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} iyonlarına karşı gösterdiği duyarlılığın neredeyse üç katı oranda Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarına karşı en yüksek duyarlılık oluşturduğu ve çalışılan tüm metallerin Metilen mavisinin emisyon şiddetinde belirgin bir artışa sebep olduğu görülmektedir. (Şekil 9a).



(9a)



(9b)

Şekil 9. Metilen Mavisi (9a) ve Alizarin' in (9b) belirli metal iyonlarına duyarlılığı

Figure 9. Sensitivity of Methylene blue (9a) and Alizarin (9b) to certain metal ions

Alizarin için metal duyarlılık analizi yapıldığında ise, boyar maddenin kompleks yapmaksızın sahip olduğu şiddeti ile kompleks yaptığı düşünülen formlarındaki şiddetlerinin farklılaştığı grafiklerde, en yüksek duyarlılığın Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarında olduğu ancak bakır iyonları ile oluşan kompleksin boyar maddenin emisyon şiddetini sönmeler nitelikte olduğu görülmüştür. Aynı grafikten, Alizarin' in emisyon şiddetini sönmekle birlikte Al^{3+} ve Co^{2+} metal komplekslerinin de kayda değer oranda metal duyarlılığı sergilemekte olduğu söylenebilir. Alizarin' in Fe^{3+} iyonlarına karşı duyarlılığı Ni^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} komplekslerinin duyarlılığı ile kıyaslandığında hemen hemen bu metal iyonlarının yarısı oranında duyarlılık gösterdiği ve Ni^{2+} kompleksi gibi emisyon şiddetini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla Alizarin, emisyon şiddetinin artması yönünde Ni^{2+} iyonuna ve emisyon şiddetinin sönmeleri yönünden Al^{3+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarına karşı duyarlı yanıtlar vermiştir (Şekil 9b).

SONUÇ (CONCLUSION)

Bu araştırmada, Metilen mavisi ve Alizarin' in sudaki çözünürlüklerinden faydalanılarak metal iyonları ile kompleksleşmeleri üzerinde çalışılmıştır. Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin sulu ortamdaki pH çalışma aralıkları, pKa değerleri ve metal duyarlılıkları incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, Metilen mavisi pH:2-6 aralığında iyi yanıt vermiş ve en iyi komplekslerini ise Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları ile yapmıştır. Alizarin ise pH:2-9 gibi oldukça geniş bir aralıkta yanıt vermekte olup Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Al^{3+} iyonlarıyla kompleks yapabilmektedir. Dolayısıyla; Metilen mavisi Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının, Alizarin ise Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının kantitatif analizinde kullanılabilir uygun boyar maddeler olarak düşünülebilir.

Ancak bu tür metallerin herhangi bir sulu ortamda kantitatif analizleri gerekiyorsa, kullanılacak olan boyar maddelerin uygun organik ve/veya inorganik matrislerle modifikasyonu ve sudaki çözünürlüklerinin bertaraf edilmeleri gerekmektedir. Metilen mavisi tuz formunda olan katyonik boyar maddedir ve bu sebeple de suda iyi çözünen bir reaktiftir (Akçakoca ve Atav, 2006). Bu nedenle Metilen mavisinin sulu ortamdaki analizlerde kullanılması planlanıyorsa tuz formunun bertaraf edilmesi ve sudaki çözünürlüğünün ortadan kaldırması gerekir. Alizarin' in ise Metilen mavisine kıyasla suda az çözünmekle birlikte alkali ortamda çözünürlüğü olan bir boyar maddedir (Chopra, 2011). Sudaki kısmen çözünürlüğünde -OH gruplarının aromatik halka rezonansına katılması ve su ile hidrojen bağı yapabilme durumu etkin olabilir. Dolayısıyla Alizarin' in iskelet formunda bulunan bu gibi fonksiyonel uçlarının uygun koruyucu gruplarla kapatılması molekülün sudaki çözünürlüğünü sıfırlamak adına düşünülebilir. Bu nedenle sulu ortam tayinlerinde, bu boyar maddelerin çözünürlüklerinin ortadan kaldırılması metal iyonlarını yakalamada iyi birer sensör olarak çalışabileceklerini düşündürmektedir. Ayrıca herhangi bir adsorban yüzeyine bu tür boyaların tutturularak kullanılması, adsorplama yeteneğini artırabilir kanaatindeyiz. Zaten, bazı metallerin Metilen mavisinin adsorplanma miktarını arttırdığına dair ilginç sonuçlar literatür bilgisinde mevcuttur (He ve diğ., 2015).

Netice itibarıyla elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, Metilen mavisi ve Alizarin' in sudaki çözünürlüklerinin uygun modifiye türevler ile inhibisyonunun mümkün olabileceği ve bu modifiye boyar maddelerin iyi çalışan birer optik veya elektrokimyasal sensör materyali olabilecekleri kanaatindeyiz (Tong and Hu, 2011; Gholivand ve diğ., 2017). Ayrıca, atık sulara karışan boyar maddelerin metaller ile çöktürülerek bertaraf edilmelerinin yanı sıra boyar maddeler ile atık metallerin giderimini sağlamak da mümkün olabilir. Bütün bu gerçeklikler, mevcut deliller ve önerilerimiz doğrultusunda, Metilen mavisi ve Alizarin boyar maddelerinin bilimin çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir olma ihtimaline dayalı olarak araştırmalarımız halen devam etmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akçakoca, E. P., Atav, R., 2006, "PAC Liflerinin Bazik (Katyonik) Boyarmaddelerle Boyanma Mekanizmaları", *TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası, Tekstil ve Mühendis*, Vol. 61, pp. 41-47. Ankara Üniversitesi, Açık Ders, https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/7905/mod_resource/content/0/7.%20hafta.pdf [03.08.2017].
- Bozok, N., 2005, *Vinilsülfon ve Flor Grubu İçeren Reaktif Boyarmadde Sentezi ve Metal Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Chopra, S., 2011, "U.S. Environmental Protection Agency-Anthraquinone and National Institute of Environmental Health Sciences-Anthraquinone", *Encyclopaedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/anthraquinone> [11.10.2017].
- Gholivand, M. B., Ahmadi, E., Haseli, M., 2017, "A Novel Voltammetric Sensor for Nevirapine, Based on Modified Graphite Electrode by MWCNs/Poly(Methylene Blue)/Gold Nanoparticle", *Analytical Biochemistry*, Vol. 527, pp. 4-12.

- Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K., Gürses, M.S., 2016, *Dyes and Pigments*, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, Switzerland, ISBN 978-3-319-33892-7.
- He, L. L., Wang, Y. X., Wu, X. X., Liu, X. P., Wang, X., Liu, B., Wang, X., 2015, "Enhancement of the Binding Affinity of Methylene Blue to Site I in Human Serum Albumin by Cupric and Ferric Ions", *Luminescence, The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, Vol. 30, pp. 1380-1388.
- İkizler, A., Anıl, H., İkizler, A., Toprak, M., 1981, *Organik Kimya Uygulama Ders Notu*, Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir.
- İlter, M., 2015, *Tekstil Üretimi ve Yardımcı Kimyasallar*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İzmir.
- Kapdan, İ. K., Kargı, F., 2000, "Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Artım ile Giderimi", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Vol. 24, pp. 161-169.
- Karadağ, R., 2007, *Doğal Boyamacılık*, T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, Döner Sermaye İşletmesi Merkez Müdürlüğü Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü, Ankara.
- Karadeniz, B., 2010, *Sülfonilik Asit Grubu İçeren Primer Amin ve Antrakinon Bileşiklerinin Kondensasyonu, Fe(III), Co(II), Cr(III) Komplekslerinin Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kaya, N., Yücel, AT., Konkan, A., Mocer, D., Gültekin, M., 2011, "Ceviz Kabuğu ve Fındık Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Dispers Azo Boyaların Giderimi", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Vol. 26(3), pp. 509-514.
- Kimyasal Gelişmeler, 2016, <http://www.kimyasalgelistmeler.com/hayatin-icinden/unlu-kimyagerler/sentetik-boyanin-baslangici-william-henry-perkin.html> [03.08.2017].
- MEGEP, 2008, *Kimya Teknolojisi, Organik Maddeler-3*, Meslekî Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara.
- Oehme, I., Wolfbeis, O. S., 1997, "Optical Sensors for Determination of Heavy Metal Ions" *Microchimica Acta*, Vol. 126, pp. 177-192.
- Pazarbaşı, M. B., Karaboz, İ., Koçyiğit, A., Özdemir, G., Yaşa, İ., 2011, "Deri Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyaların Renk Gideriminde *Pleurotus ostreatus* MCC07 Suşunun Kullanımı", *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Vol. 7(2), pp. 21-30.
- Sabnis, R. W., 2010, *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Application*, United State of America, ISBN 978-0-470-40753-0.
- Steinberg, I., M., Lobnik, A., Wolfbeis, O. S., 2003, "Characterisation of an Optical Sensor Membrane Based on the Metal Ion Indicator Pyrocatechol Violet", *Sensors and Actuators B*, Vol. 90, pp. 230-235.
- Tekstil Dershaneşi, <http://www.tekstildershaneşi.com.tr/bilgi-deposu/tektilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html> [03.08.2017].
- Tong, C., Hu, Z., 2011, "Methylene Blue as a DNA Probe for a Comparative Study of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ Ions Binding to Calf Thymus DNA", *Journal of Luminescence*, Vol. 131, pp. 2133-2139.
- Tutak, M., *Boyar Madde Ders Notları TEKP 302*, Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, Kayseri, file:///C:/Users/User/Downloads/BOYARMADDE+K%C4%B0MYASI+DER S+NOTLARI%20(1).pdf [03.08.2017].
- Zollinger, H., 2003, "Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments", *Verlag Helvetica Chimica Acta - Wiley-VCH*, ISBN 3-906390-23-3, Germany.

MEGA ŞEHİR İSTANBUL'UN FIRTINALARININ ARAŞTIRILMASI

¹Emrah Tuncay ÖZDEMİR

¹Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Atatürk Havalimanı Meteoroloji Ofisi, 34149, Yeşilköy, İSTANBUL
¹etozdemir@mgm.gov.tr

(Geliş/Received: 05.08.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.11.2017)

ÖZ: Bu çalışmada İstanbul'da bulunan 10 meteoroloji istasyonunun 1970 ile 2016 yılları arasında meydana gelen fırtınaları araştırılmıştır. 47 yıllık periyotta 301 gün, fırtınalı gün olarak tespit edilmiştir. Mevsimsel olarak değerlendirdiğimizde fırtınaların % 60.1 Kış, % 12.6 İlkbahar, % 4.0 Yaz ve % 23.3 Sonbahar mevsimlerinde meydana gelmiştir. 47 yıllık periyotta yıllık ortalama fırtınalı gün sayısı 6.4 ve hamle değeri en yüksek 32.9 m/s rüzgar şiddetiyle Şile Meteoroloji İstasyonu'nda ölçülmüştür. Fırtına sayısı ve şiddetinde azalan yönde lineer trend bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Atatürk Uluslararası Havalimanı, Fırtına, Hamle, Rüzgâr

Investigation of the Storms of Mega City Istanbul

ABSTRACT: In this study, the storms between 1970 and 2016 the 10 meteorological stations in Istanbul were investigated. It has been determined 301 days in 47 years period as stormy days. When we evaluated seasonally, 60.1% of the storms occurred in winter, 12.6% in spring, 4.0% in summer and 23.3% in autumn. The average number of stormy days is 6.4 per year for a 47 year period. The value of the gust wind measured with a maximum wind speed of 32.9 m/s was at the Şile Meteorology Station. There is a linear decreasing trend in the number of stormy days and intensity of the storms within the study period.

Key Words: Atatürk International Airport, Storm, Gust, Wind

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fırtınalar canlıların günlük yaşantılarını olumsuz yönde etkileyen meteorolojik hadiselerden biridir. Özellikle İstanbul gibi nüfusu yaklaşık 15.000.000 kişiye ulaşan mega şehirlerde meydana gelen fırtınalar hava, deniz ve kara ulaşımını olumsuz yönde etkilediği gibi, fırtınalar sonucu meydana gelen çatı uçmaları, ağaç ve reklam tabelaları devrilmeleri gibi olaylar nedeniyle yaralanmalara hatta ölümlere neden olmaktadır.

Rüzgârlar hava hareketleri sonucu meydana gelir. Rüzgar şiddetinin artarak belirli bir eşik değerlerine ulaşması, doğa üzerinde farklı etkiler oluşturmaktadır. Gözlemlediğimiz alandaki rüzgarın doğa üzerinde yaptığı etki göz önünde bulundurularak elde edilen eşik değerleri, fırtına olarak tabir ettiğimiz meteorolojik hadisenin başlangıç değeri olmaktadır. Fujita, rüzgarın doğa üzerindeki etkilerine ek olarak insan yapımı ev, araba gibi... nesnelere üzerine yaptığı etkiyi de incelemiştir (Fujita, 1981). Bulduğu sonuçları değerlendirerek kendi adını verdiği Fujita Skalası'nı bilim dünyasına kazandırmıştır. Ertüre (1974-1977) makalesinde 1930 yıllarında Fransız ve Alman meteorologlarının kabul ettiği 13.0 m/s değerinin fırtına başlangıç değeri olduğundan bahsetmektedir. Saaroni ve diğ. 1998' de İsrail için yaptıkları çalışmalarında saatlik ortalama rüzgar şiddetinin 15.5 m/s 'den büyük olması koşulunu fırtına

başlangıç değeri olarak kabul etmişlerdir. Benzer şekilde Deniz ve ark. 2013'de Marmara Bölgesi için yaptıkları çalışmada bu değeri kullanmışlardır.

Türkiye'de yapılan bilimsel çalışmalarda çoğunlukla saatlik ortalama rüzgar şiddeti değerinin 17.2 m/s değerine karşılık gelen rüzgar şiddeti fırtına başlangıç değeri olarak kabul edilmektedir. Bu değer "Bofor Skalası"nda 8 kuvvetine karşı gelir ve fırtınanın başlangıç değeridir. Bu değer ve Bofor Skalası'ndaki diğer değerler kullanılarak yapılan farklı araştırma çalışmaları mevcuttur (Ertüre 1974-1977; Engin, 2004; Öztürk, 2010).

Bu çalışmada saatlik ortalama rüzgar değerleri yerine rüzgar hamle değerleri 25.8 m/s'in üzerindeki değer fırtına başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Bu değer 50 knot'ın üzerindeki rüzgar değerlerine de karşılık gelmektedir. Sirdas ve diğ. 2017 de yaptıkları çalışmada 18 Nisan 2012 tarihinde Türkiye'yi etkileyen siklon geçişini incelemişler ve soğuk cephe geçişi sırasında meydana gelen hamleli rüzgarların 50 knot'ın üzerinde olduğunu saptamışlardır. Bu ani rüzgar şiddeti artışı Türkiye genelinde ölümlere, yangınlara, yaralanmalara, hava, kara ve deniz ulaşımında aksaklıklara neden olmuştur. Saatlik ortalama rüzgarın 17.2 m/s 'den daha az olduğu bu hamleli rüzgar, meteorolojik kayıtlarında fırtınalı gün olarak geçmemektedir. Hasarın maksimum olduğu bir gün olan 18 Nisan 2012 tarihinin de değerlendirilmesi için bu çalışmada hamle değerleri kullanılmıştır. Özdemir ve Deniz (2016)'da Esenboğa Uluslararası Havalimanı için yaptıkları çalışmada bu değeri kullanmışlardır.

Bu makalenin amacı iklim değişikliğine paralel olarak fırtınalarda meydana gelen azalmaya veya artmaya dikkat çekmektir. Burada Türkiye'nin en büyük şehri olan mega kent İstanbul'un fırtınaları incelenmektedir. Çalışma kapsamında İstanbul'daki bütün sinoptik, klima istasyonları ve havalimanlarının rüzgar hamle değerleri 1970-2016 yılları arasındaki 47 yıllık periyot için incelenmiştir. Bu yayın, rüzgar hamlesinin 25.8 m/s'in üzerindeki değerlerinin fırtına olarak kabul edilmesi ile Türkiye'de klimatolojik olarak yapılan çalışmaların ilkinin oluşturmaktadır.

METOD, VERİ VE ÇALIŞMA ALANI (METHOD, DATA AND WORKING AREA)

Saaroni ve ark. (1998)'de fırtına tanımını yapabilmek için gerekli olan aşağıdaki üç şartı göz önüne almışlardır:

- I) 10 dakikalık ortalama rüzgar şiddetinin 17.5 m/s (34 kt)'den büyük olması
- II) Rüzgar hamlesinin 25.8 m/s (50 kt)'dan büyük olması
- III) Saatlik ortalama rüzgar şiddetinin 15.5 m/s (30 kt)'den büyük olması

Bu şartlardan birisi olan "Rüzgar hamlesinin 25.8 m/s (50 knots)'dan büyük olması" koşulu bu makalede kullanılmıştır (Deniz ve diğ., 2013; Özdemir ve Deniz, 2016; Sirdas ve diğ., 2017).

Benzer şekilde bu eşik değeri, Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi (NOAA-National Oceanic and Atmospheric Administration) tarafından da tanımlanmış olan yüksek şiddetli rüzgar hadisesinin (high wind event) değerine karşılık gelmektedir (NWS, 2017). Bu konuda yapılmış farklı bilimsel çalışmalar da bulunmaktadır (Lacke ve diğ., 2007; Ashley ve Black, 2008; Knox ve diğ., 2011).

Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden İstanbul için elde edilen 1970-2016 yılları arasındaki 47 yıllık kuvvetli rüzgar ve fırtına devam saatleri ile maksimum rüzgar değerleri bu çalışmada göz önüne alınmıştır. Herhangi bir gün içinde maksimum rüzgar şiddeti 25.8 m/s'in üzerinde ise o güne ait en yüksek hamle değeri olarak kabul edilmiş ve o gün fırtınalı gün olarak belirlenmiştir. Fırtınaya neden olan atmosferik olay konvektif olabileceği gibi, konvektif olmayan sistemlerle birlikte de gelişebilir. Bu çalışma içinde bu sınıflandırma yapılmamıştır. Bu sınıflandırmanın yapılamayışının sebebi fırtınalarla birlikte bazı istasyonlarda hadise kayıtlarının hiç olmayışı veya fırtına olan istasyonlarda da bu hadiselere ulaşmanın zorluğu ve de imkansızlığıdır.

Her bir istasyona ait fırtınalı günler saptanmış, zaman serileri oluşturulmuş, analizleri yapılmıştır. Analizlerde meteoroloji istasyonlarının yıllara ve aylara göre grafikleri çizilerek trend analizi yapılmıştır. Fırtınalı günlerin yön grafikleri de ayrıca analiz edilmiştir. Yön bilgileri N, NNE, NE, ENE, E, ESE, SE, SSE, S, SSW, SW, WSW, W, WNW, NW, ve NNW olmak üzere 16 yön üzerinden

değerlendirilmiştir. Zaman serisi oluşturmayacak ve yetersiz bilgilere sahip olan meteoroloji istasyonları için grafik verilmeden değerlendirme ve analiz yapılmıştır.

Analiz bölümünün son kısmında meteoroloji istasyonlarının fırtınalı günlerinin birleştirilmesi sonucu elde edilen yeni değerler kullanılarak Mega Şehir İstanbul'daki 47 yıllık fırtınaların tek bir grafikte gösterimi sağlanmış olup yıllara ve aylara göre analizleri yapılmıştır. Fırtınalı günlerin birleştirilmesinde; her hangi bir istasyonda bir gün fırtına meydana gelmişse o gün İstanbul'da fırtınalı gün olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, aynı günde birden fazla meteoroloji istasyonunda fırtına meydana gelmişse, en yüksek rüzgar hamle değerine sahip olan istasyonun rüzgar şiddeti o güne ait en yüksek hamle değeri olarak kabul edilmiştir.

Çalışma alanında bulunan sinoptik, klima istasyonlarından ve havalimanlarındaki gözlemlerden, elde edilen verilerin periyodu ve istasyon bilgileri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Ayrıca bu meteoroloji istasyonlarının konumları da Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. İstanbul Mega Şehri'nde bulunan meteoroloji istasyonları bilgileri ve veri aralığı

Table 1. The information and data range of the meteorological stations in Mega City Istanbul

İstasyon No	İstasyon Adı	İlçe	Enlem	Boylam	Rakım (m)	Veri Aralığı
17059	KUMKÖY - KİLYOS	Sarıyer	41.2505	29.0384	38	1970 - 2016
17061	SARIYER	Sarıyer	41.1464	29.0502	59	1970 - 2016
17062	KADIKÖY - RIHTIM	Kadıköy	40.9883	29.019	5	1970 - 2016
17610	ŞİLE	Şile	41.1688	29.6007	83	1970 - 2016
17636	FLORYA	Bakırköy	40.9758	28.7865	37	1970 - 2016
17065	SAMANDIRA HAVALİMANI	Sancaktepe	40.9866	29.2135	123	2007 - 2016
17603	FATİH - İST. DEN. BİL. ENS.	Fatih	41.0155	28.9601	10	2007 - 2016
17060	ATATÜRK HAVALİMANI	Bakırköy	40.9819	28.8208	33	2008 - 2016
17063	SABIHA GÖKÇEN HAVALİMANI	Pendik	40.8977	29.3033	99	2008 - 2016
17064	İSTANBUL BÖLGE	Kartal	40.9113	29.1558	18	2008 - 2016

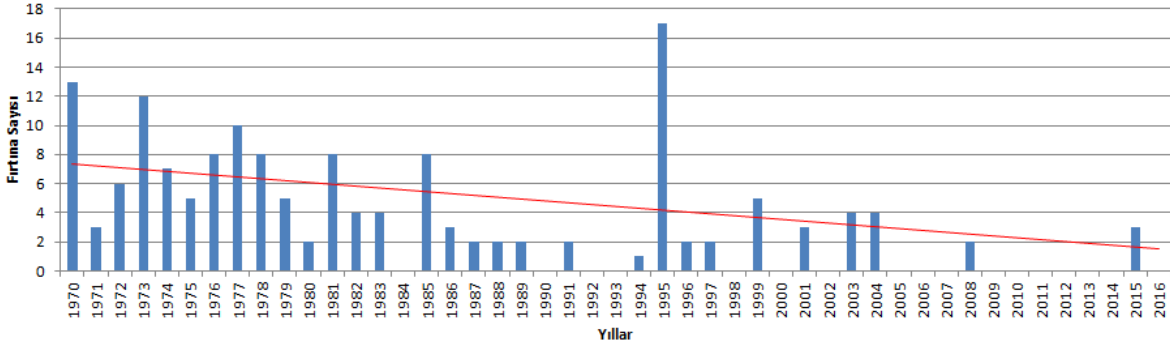


Şekil 1. İstanbul Mega Şehri'nde bulunan meteoroloji istasyonlarının konumları

Figure 1. Locations of meteorological stations in Mega City Istanbul

ANALİZ (ANALYSIS)

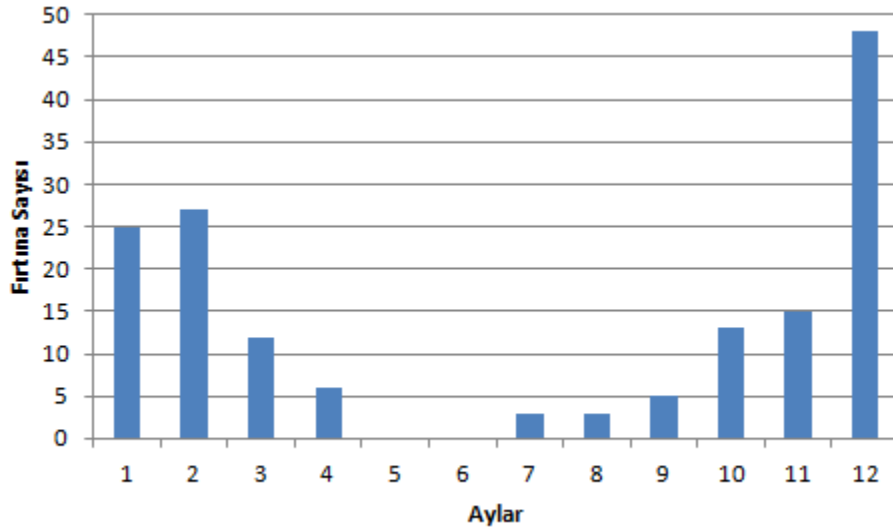
Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki 47 yıllık verilerini incelediğimizde toplam 157 gün fırtına meydana gelmiştir (Şekil 2). 1995 yılında 17 gün fırtınalı gün olarak kaydedilmiş, 1995 yılı en fırtınalı yıl olmuştur. 13 günle 1970 yılı ikinci en fazla sayıda fırtınanın görüldüğü yıl olmuştur. 2005 ile 2014 yılları arasında 6 yıl boyunca hiç fırtına meydana gelmemiştir. Şekil 2' de kırmızı çizgiyle gösterildiği gibi azalan yönde trend vardır.



Şekil 2. Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günler sayısı

Figure 2. Number of stormy days in Kumköy Meteorology Station between 1970 and 2016

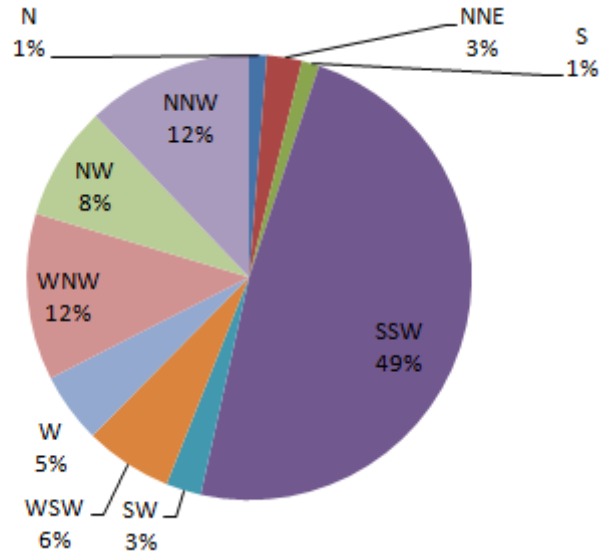
Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nda en fazla fırtına 48 günle Aralık ayında görülmüştür (Şekil 3). Mayıs ve Haziran aylarında fırtına görülmemiştir.



Şekil 3. Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki aylara göre fırtınalı günler sayısı

Figure 3. Number of stormy days per month in Kumköy Meteorology Station between 1970 and 2016

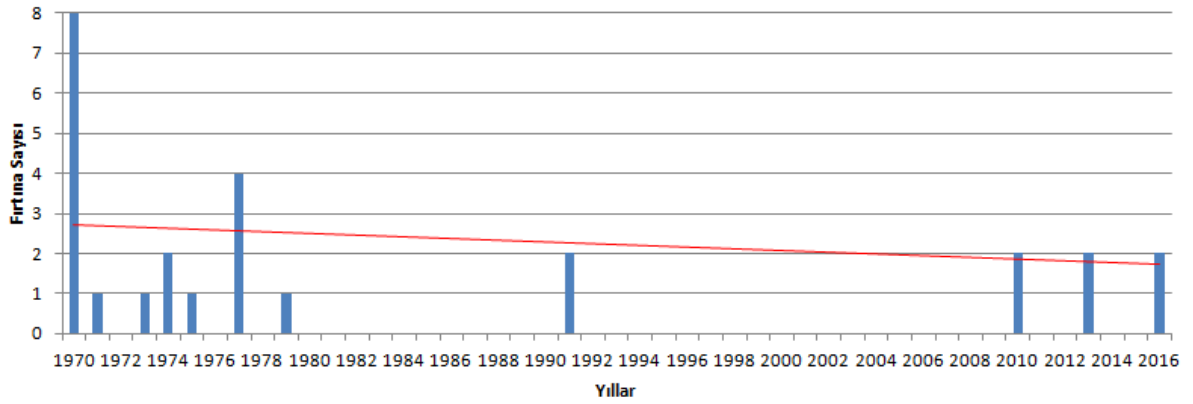
Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nda % 49'lük oranla en fazla fırtına SSW yönünde meydana gelmiştir (Şekil 4). 18 ve 19 Nisan 1981 tarihleri en büyük hamle değerine sahip olan günler olmuştur. Bu iki günde de rüzgar SSW yönünden 32.7 m/s değerine ulaşmıştır.



Şekil 4. Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günlerdeki rüzgarın yönlere göre esme yüzdesi

Figure 4. Percentage of wind direction on stormy days in Kumköy Meteorology Station between 1970 and 2016

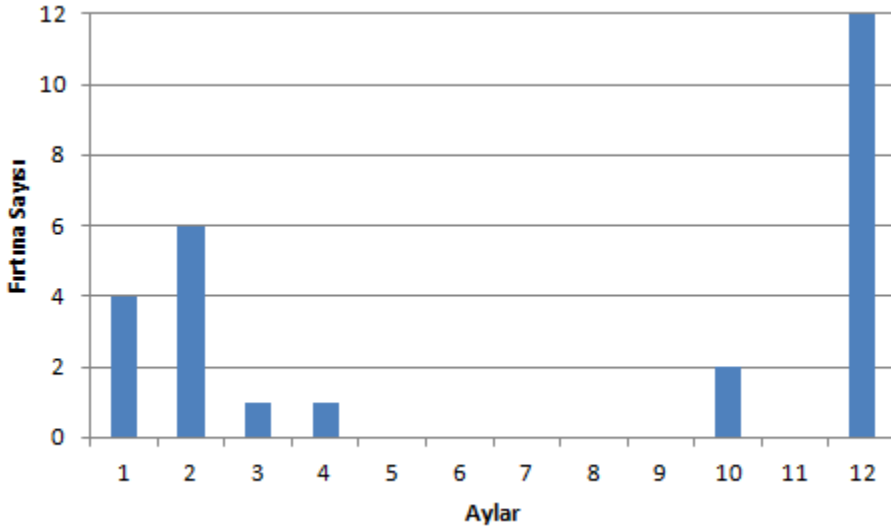
Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nda toplam da 26 gün fırtına meydana gelmiştir (Şekil 5). En fazla fırtına 8 gün ile 1970 yılında oluşmuştur. 1992 ile 2009 yılları arasındaki 18 yıl boyunca hiç fırtınaya rastlanılmamıştır. Şekil 5' de kırmızı çizgiyle gösterildiği gibi azalan yönde trend vardır.



Şekil 5. Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günler sayısı

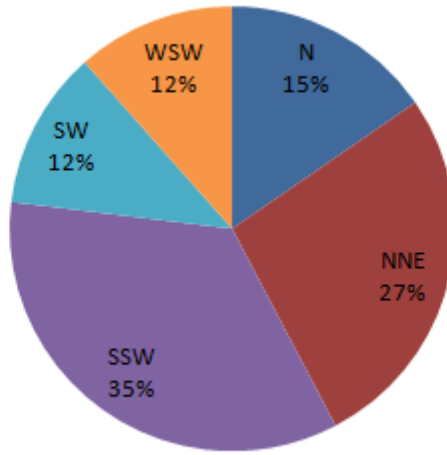
Figure 5. Number of stormy days in Sarıyer Meteorology Station between 1970 and 2016

Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nda en fazla fırtına 12 günle Aralık ayında görülmüştür (Şekil 6). Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Kasım aylarında hiç fırtına görülmemiştir.



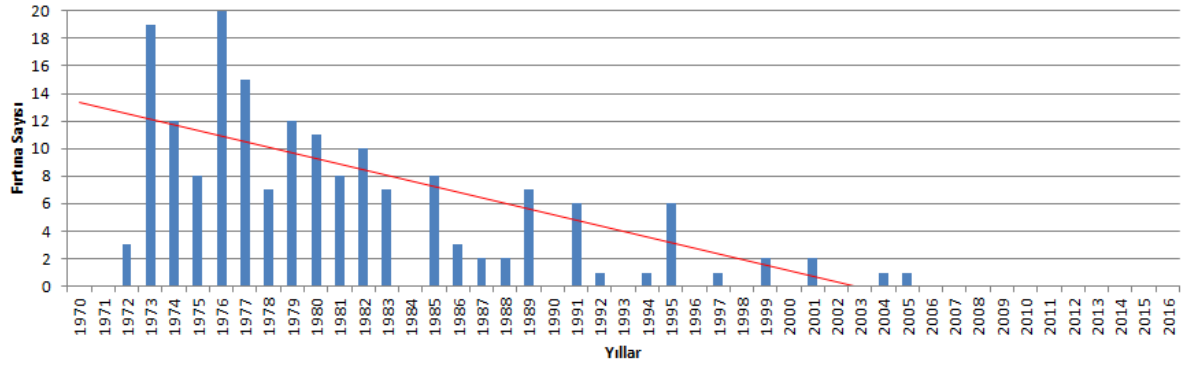
Şekil 6. Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki aylara göre fırtınalı günler sayısı
Figure 6. Number of stormy days per month in Sarıyer Meteorology Station between 1970 and 2016

Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nda % 35'lük oranla en fazla fırtına SSW yönünde meydana gelmiştir (Şekil 7). 17 Ocak 1970 tarihi en yüksek hamle değerine sahip olan gün olmuştur. Bu günde rüzgar SSW yönünden 31.5 m/s rüzgar şiddetine ulaşmıştır.



Şekil 7. Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günlerdeki rüzgarın yönlere göre esme yüzdesi
Figure 7. Percentage of wind direction on stormy days in Sarıyer Meteorology Station between 1970 and 2016

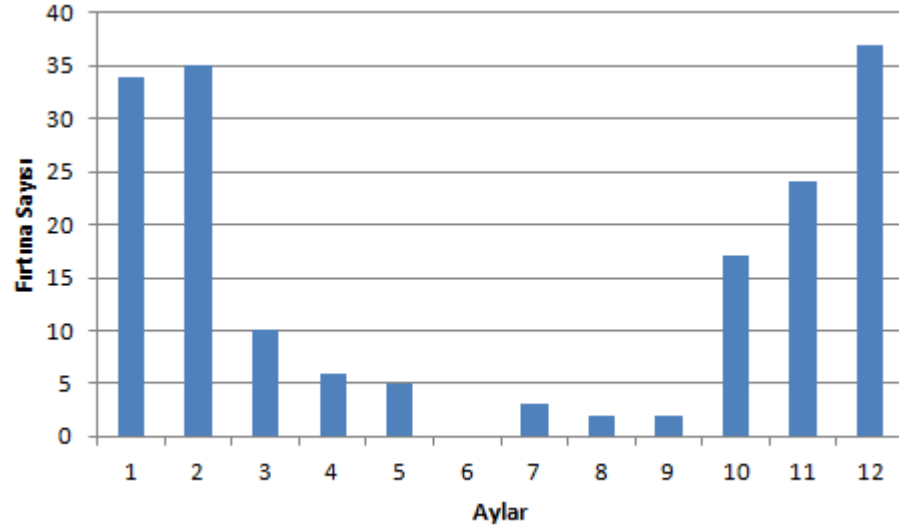
Şile Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki 47 yıllık verilerini incelediğimizde toplam 175 gün fırtına meydana gelmiştir (Şekil 8). 1976 yılında 20 gün fırtınalı gün meydana gelerek 1976 yılı en fırtınalı yıl olmuştur. 19 günle 1973 yılı ikinci en fazla fırtınanın görüldüğü yıl olmuştur. 2006 ile 2016 yılları arasında 11 yıl boyunca hiç fırtına meydana gelmemiştir. Şekil 8'de kırmızı çizgiyle gösterildiği gibi azalan yönde trend vardır.



Şekil 8. Şile Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günler sayısı

Figure 8. Number of stormy days in Şile Meteorology Station between 1970 and 2016

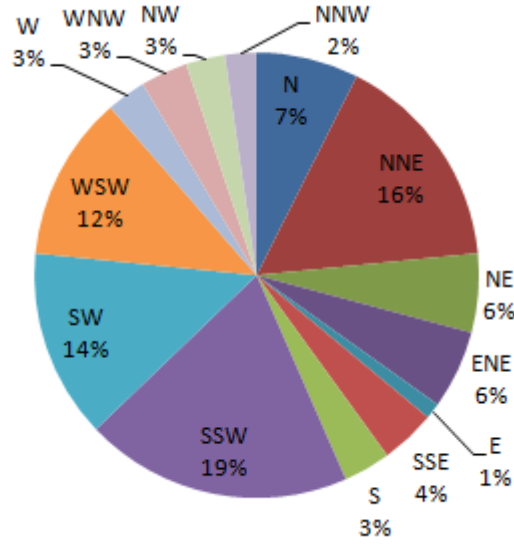
Şile Meteoroloji İstasyonu'nda en fazla fırtına 37 günle Aralık ayında görülmüştür (Şekil 9). Sadece Haziran ayında hiç fırtına görülmemiştir.



Şekil 9. Şile Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki aylara göre fırtınalı günler sayısı

Figure 9. Number of stormy days per month in Şile Meteorology Station between 1970 and 2016

Şile Meteoroloji İstasyonu'nda % 19'lük oranla en fazla fırtına SSW yönünde meydana gelmiştir (Şekil 10). 21 Ekim 1974 tarihinde SSW yönünden, 27 ve 28 Ocak 1976 tarihlerinde WSW yönünden olmak üzere en yüksek hamle değerine sahip olan gün olmuştur. Bu 3 günde rüzgar 32.9 m/s rüzgar şiddetine ulaşmıştır.



Şekil 10. Şile Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günlerdeki rüzgarın yönlere göre esme yüzdesi

Figure 10. Percentage of wind direction on stormy days in Şile Meteorology Station between 1970 and 2016

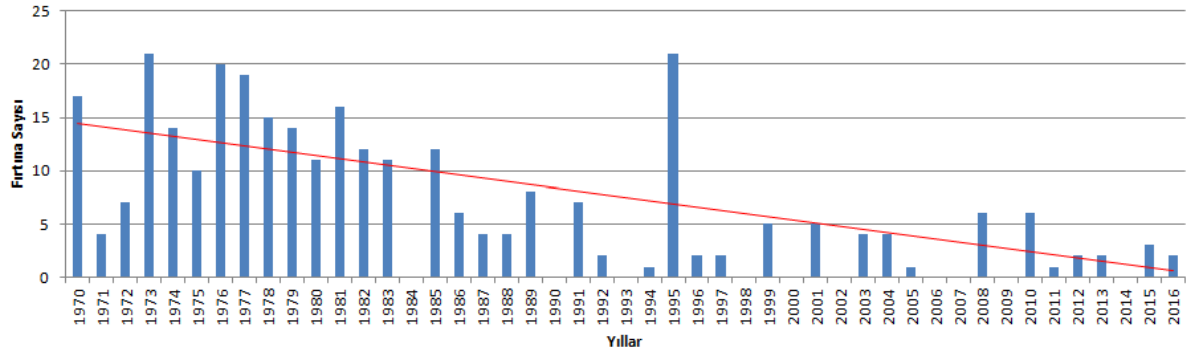
İstanbul'da bulunan diğer meteoroloji istasyonlarında zaman serisi oluşturacak kadar fırtına olmadığı için çizelge halinde gösterilmiştir (Çizelge 2). Atatürk Havalimanında 2008 ile 2016 yılları arasındaki 9 yıllık dönemde sadece 6 gün fırtına meydana gelmiştir. Atatürk Havalimanında en yüksek hamle değeri 18 Nisan 2012 yılında meydana gelmiştir. Fırtına SW yönünden 29.3 m/s olarak ölçülmüştür. İstanbul Bölge (Kartal)'da 2008 ile 2016 yılları arasında hiç fırtına meydana gelmemiştir.

Çizelge 2. Atatürk Havalimanı, Kadıköy, Sabiha Gökçen Havalimanı, İstanbul Bölge, Samandıra Havalimanı, Fatih ve Florya Meteoroloji İstasyonlarının fırtına bilgileri

Table 2. Storm information of Atatürk Airport, Kadıkoy, Sabiha Gökçen Airport, Istanbul Region, Samandıra Airport, Fatih and Florya Meteorology Stations

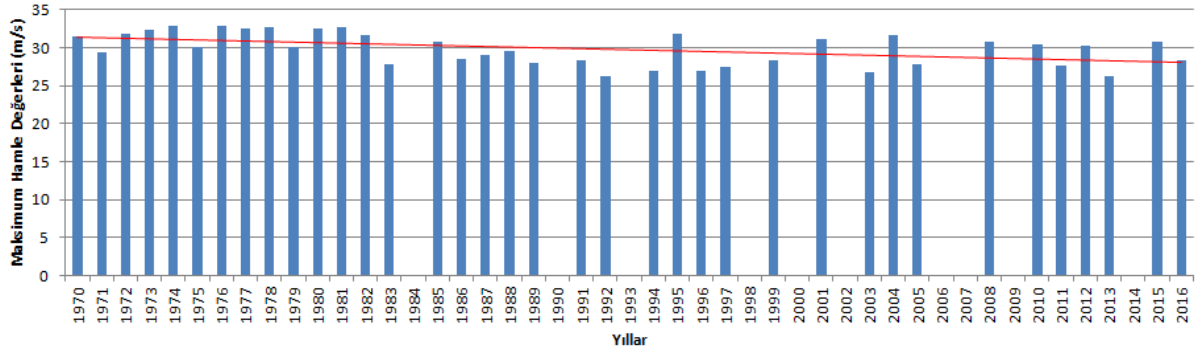
İstasyon Adı	Fırtınalı Gün Sayısı	En Yüksek Rüzgar Hızı	Tarihi
ATATÜRK HAVALİMANI	6	SW yönünden 29.3 m/s	18 Nisan 2012
KADIKÖY - RIHTIM	6	NW yönünden 27.7 m/s	20 Temmuz 1973
SABIHA GÖKÇEN HAVALİMANI	3	WSW yönünden 30.3 m/s	18 Nisan 2012
İSTANBUL BÖLGE	-	-	-
SAMANDIRA HAVALİMANI	2	SSE yönünden 29.3 m/s	18 Nisan 2012
FATİH - İST. DEN. BİL. ENS.	4	NNE yönünden 30.7 m/s	17 Temmuz 2008
FLORYA	3	SSW yönünden 28.1 m/s	9 Kasım 1981

Çalışmanın bu bölümünde, Mega Şehir İstanbul'daki meteoroloji istasyonlarının fırtınalı günlerinin birleşimi alınarak tek bir grafikte gösterimi sağlanmış olup yıllara ve aylara göre analizleri yapılmıştır. Mega Şehir İstanbul'un 10 Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günlerinin birleştirilmesinden oluşan fırtınalı gün sayısı 301 gündür (Şekil 11). İstanbul'da en fırtınalı yıl 21 günle 1973 ve 1995 yıllarıdır. Bu yılları 20 fırtınalı yıllar 1976 yılı takip etmektedir. Birleştirilmiş fırtınalı yıllar şekli olan Şekil 11'de yine kırmızı çizgiyle gösterildiği gibi azalan yönde trend vardır. Fırtınalı günlerdeki maksimum hamle değerlerinin oluşturduğu zaman serisi grafiğinde de azalan yönde lineer trend bulunmaktadır (Şekil 12).



Şekil 11. Mega Şehir İstanbul'un 10 Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günlerinin birleştirilmesinden oluşan fırtınalı gün sayısı

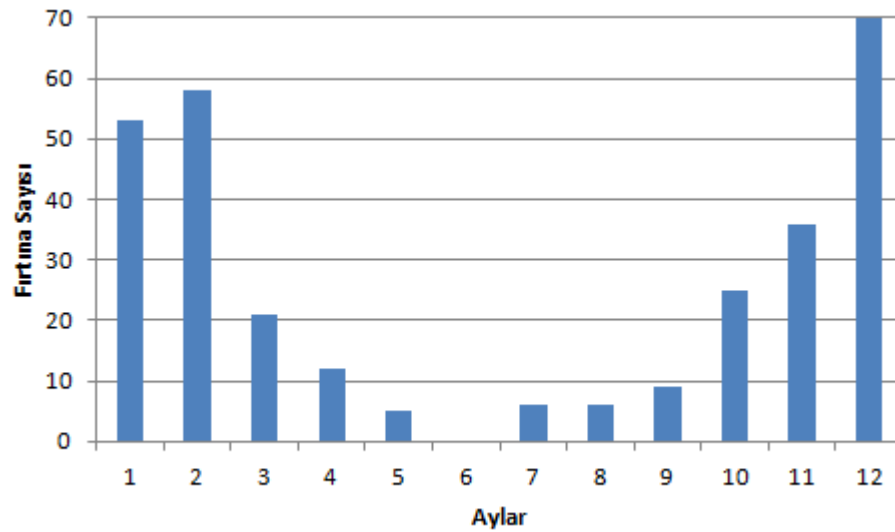
Figure 11. The number of stormy days consisting of the combining of the stormy days of Mega City Istanbul about 10 Meteorological Stations between 1970 and 2016



Şekil 12. Mega Şehir İstanbul'un 10 Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki fırtınalı günlerinin birleştirilmesinden oluşan fırtınalı günlerdeki en yüksek hamle değeri

Figure 12. The highest gust values concerning of stormy days consisting of the combining of the stormy days of Mega City Istanbul about 10 Meteorological Stations between 1970 and 2016

Birleştirilmiş 10 Meteoroloji İstasyonu'nda en fazla fırtına 70 güne Aralık ayında meydana gelmiştir (Şekil 13). Haziran ayında hiç fırtına meydana gelmemiştir.



Şekil 13. Mega Şehir İstanbul'un 10 Meteoroloji İstasyonu'nun 1970-2016 yılları arasındaki aylara göre fırtınalı günler sayısı

Figure 13. Number of stormy days per month of Mega City Istanbul about 10 Meteorological Stations between 1970 and 2016

SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER (RESULTS, DISCUSSIONS AND SUGGESTIONS)

Bu çalışmada Mega Şehir İstanbul'da bulunan 10 meteoroloji istasyonunun 1970 ile 2016 yılları arasındaki 47 yıllık rüzgar hamle değeri 25,8 m/s 'yi geçen rüzgar değerlerinin fırtına eşik değeri kabulü yapılarak verilerin analizi yapılmıştır. Bu çalışma , bu metot kullanılarak Türkiye'de yapılan ilk klimatolojik çalışmadır. En fazla fırtına Şile Meteoroloji İstasyonu'nda görülmüş olup, fırtına sayısı 175 gündür. Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nunda 157 gün ve Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nda toplam da 26 gün fırtına meydana gelmiştir. İstanbul Bölge Meteoroloji İstasyonu'nda hiç fırtına görülmemiştir. Fırtınaların en fazla görüldüğü 3 meteoroloji istasyonunda en fazla fırtına Aralık ayında meydana gelmiştir. Bu istasyonların fırtınalı günlerdeki rüzgarın en fazla estiği yöne göre esme yüzdeleri SSW yönünden Kumköy Meteoroloji İstasyonu'nda % 49, Sarıyer Meteoroloji İstasyonu'nda % 35 ve Şile Meteoroloji İstasyonu'nda % 19 'dur. Hamle değeri en yüksek 32.9 m/s rüzgar şiddetiyle Şile Meteoroloji İstasyonu'nda ölçülmüştür.

10 meteoroloji istasyonunun fırtınalı tarihlerinin birleştirilmesi sonucu oluşan İstanbul'un tüm fırtınaları 47 yıllık periyotta fırtınalı gün sayısı 301 gündür. En fazla fırtınanın görüldüğü ay 70 günle Aralık ayıdır. Haziran ayında hiç fırtına görülmemiştir. Mevsimsel olarak değerlendirdiğimizde; fırtınaların % 60.1'i Kış, % 12.6'sı İlkbahar, % 4.0'ı Yaz ve % 23.3'ü Sonbahar mevsimlerinde kaydedilmiştir. 47 yıllık periyotta yıllık ortalama fırtınalı gün sayısı 6.4 'dür.

Ertüre (1974-1977)'de İstanbul Kandilli Rasathanesi'nin verilerini kullanarak 1961-1970 yıllarını kapsayan çalışmasında bulduğu sonuçlarla bu çalışma da bulunan sonuçlar arasında benzerlikler mevcuttur. Ertüre, makalesinde fırtınaları kış ayları, ilkbaharın ilk ve sonbaharın son ayında daha fazla bulmuştur. Ayrıca Ertüre'nin çalışmasında da Haziran ayların da hiç fırtına gözlenmemiştir. Farklılık olarak 10 yıllık ortalama fırtınalı gün sayısı 13.5 gün şeklinde saptanmıştır. Ertüre'nin çalışmasında fazla değer bulmasının nedeni, çalışmasında saatlik ortalama rüzgar şiddetinin 17.2 m/s ve üzerinde olması koşulunun yanı sıra, bir saatten daha az süren ve bu değere eşit ve üzerinde olan rüzgar şiddetlerini de hesaplamalarına katması şeklinde açıklanabilir. 1 saat ve daha kısa süre devam eden fırtınalar, bütün fırtına gözlemlerinin % 62 'sini meydana getirmektedir.

Bu çalışmada kullanılan 3 havalimanı verilerinde değerlendirilmesi, açık alan olan havalimanlarının ve en az 2 rüzgar yön ve şiddetini ölçen anemometreye sahip olmaları verilerin analizine artı değer katmıştır. Bu alanlarda rüzgar yön ve şiddetini etkileyecek hiç bir engel bulunmamaktadır.

1970 ile 2016 yılları arasında Mega Şehir İstanbul'da meydana gelen fırtına sayılarında hem istasyon bazında hemde birleştirilmiş olarak azalan yönde lineer trend vardır. Aynı şekilde fırtınalı gündeki maksimum rüzgar hamle şiddetlerinde de azalan yönde lineer trend bulunmaktadır.

İklim değişikliğine paralel olarak Türkiye'de artması tahmin edilen doğal afetler arasında fırtınalar da bulunmaktadır. Kadioğlu'nun 2012'de yaptığı çalışmaya göre Türkiye'de kuvvetli rüzgar ve fırtına değerleri kullanılarak hazırlanan 1940-2010 yıllarını kapsayan çalışmada kuvvetli rüzgar ve fırtına değerlerinin 1998 yılından itibaren bariz bir şekilde artarak 2010 yılında pik değere ulaştığı görülmektedir. Fakat bütün bu değerlendirmelere rağmen 2001 yılında somut verilere dayanarak hazırlanan İklim Değişikliği Üçüncü Değerlendirme Raporu'nda "*Tropik ve tropikler dışındaki fırtınaların şiddeti ve sıklığında istatistiksel ve küresel anlamda önemli bir değişim yok*" ibaresi yer almaktadır (Kadioğlu, 2012). Genel kabul gören fırtınaların artması, değerlendirme raporunda da bahsedildiği gibi de olmayıp, İstanbul fırtınalarının sıklığında ve şiddetinde azalma görülmektedir.

Türkiye'de yapılan bu çalışmayla sinoptik, klima ve havalimanları rüzgar değerleri ilk defa bir arada bu çalışmadaki metot yardımıyla birlikte kullanılmıştır. Bazı meteoroloji istasyonlarından hadise değerlerinin elde edilememiş olması fırtınaların hangilerinin konvektif hangilerinin de konvektif olmayan fırtınalar olduğu konusunda sınıflandırma yapmayı zorlaştırmaktadır. Bütün meteoroloji istasyonlarında ölçülen rüzgar değerlerinin birbiriyle uyumlu hale getirilmesi, gelecekte yapılacak çalışmalara büyük yarar sağlayacaktır. Standart olarak dakikalık rüzgar maksimum değerlerinin ölçülmesi, saatlik ortalama rüzgar şiddeti değerlerinin ölçülmesi ve günlük ortalama ve maksimum

değerlerinin ölçülerek bu değerlerin arşivlenmesi ve eksik olan değerlerin yerine boşluk bırakılması veri analizinde büyük kolaylık sağlayacaktır. Örnek olarak verecek olursak, havalimanlarında dakikalık maksimum hamle değerlerini ölçme olanağı varken, aynı şekilde saatlik ortalama rüzgar değerleri ölçülebilecekken bu olanak kullanılmamaktadır. Benzer şekilde klima ve sinoptik istasyonlarında ölçülen saatlik değerlerin ortalama mı yoksa, saat başında ölçülen değer mi olduğu konusunda da açıklık bulunmamaktadır. Ayrıca kayıt saatleri konusunda da tutarsızlıklar bulunmaktadır. 18 Nisan 2012 tarihi bu tutarsızlığın görülebileceği iyi bir örnektir. Birbirine uzaklığı 5 km olan Atatürk Havalimanı'nda cephe geçişi sırasında ölçülen maksimum rüzgar 10:11 UTC'de SW yönünden 29.5 m/s olarak ölçülmüşken, Florya Meteoroloji İstasyonu'nda 08:13 lokal ile 08:29 lokal saatleri arasında NW yönünden 18 m/s ölçülmüştür.

Bütün bu bilgiler (yukarıdaki paragraf) ışığında yazar, fırtına çalışmalarında hamle değerlerinin kullanılarak yapılacak çalışmaların daha az hatadan arındırılmış olacağı tezini ortaya koymaktadır. İleride yapılacak fırtına çalışmalarında fırtına tanımına uygun olan farklı eşik değerlerinin kullanılacağı farklı metodlarla karşılaştırmalı çalışmalar yapılabilir.

BİLGİ (INFORMATION)

Bu makalenin sonuçları IV. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi (TİKDEK) 2017 'de tartışılarak, bir bölümü kongre kitabında yayınlanmıştır (Özdemir, 2017).

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazar verilerin temininden dolayı Meteoroloji Genel Müdürlüğü'ne teşekkür eder. Ayrıca yazar, hakemlerin yapmış oldukları katkılardan dolayı da hakemlere teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Ashley, W. S., Black, A. W., 2008, Fatalities Associated with Nonconvective High-Wind Events in the United States, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, Vol. 47(2), pp. 717-725.
- Deniz, A., Özdemir, E. T., Sezen, İ., Çoşkun, M., 2013, "Investigations of Storms in the Region of Marmara in Turkey", *Theoretical and Applied Climatology*, Vol. 112, pp. 61-71.
- Engin, İ., 2004, "Trabzon'da Fırtınalar", *Doğu Coğrafya Dergisi*, Vol. (12), pp. 119-142.
- Ertüre, S., 1974-1977, "İstanbul'da Fırtınalar", *İstanbul Üniversitesi Coğrafya Enstitüsü Dergisi*, Vol.(20-21), pp. 253-262.
- Fujita, T. T., 1981, "Tornadoes and Downbursts in the Context of Generalized Planetary Scales", *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol. 38(8), pp. 1511-1534.
- Kadıoğlu, M., 2012, "Türkiye'de İklim Değişikliği Risk Yönetimi", *Türkiye'nin İklim Değişikliği II. Ulusal Bildiriminin Hazırlanması Projesi Yayını*.
- Knox, J. A., Frye, J. D., Durkee, J. D., Fuhrmann, C. M., 2011, "Non-Convective High Winds Associated with Extratropical Cyclones", *Geography Compass*, Vol. 5(2), pp. 63-89.
- Lacke, M. C., Knox, J. A., Frye, J. D., Stewart, A. E., Durkee, J. D., Fuhrmann, C. M., Dillingham, S. M., 2007, "A Climatology of Cold-season Nonconvective Wind Events in the Great Lakes Region", *Journal of Climate*, Vol. 20(24), pp. 6012-6022.
- NWS (National Weather Service), 2017, < <http://www.weather.gov/lwx/WarningsDefined>>, ziyaret tarihi: 29.04.2017.
- Özdemir, E. T., Deniz, A., 2016, "Severe Thunderstorm over Esenboğa International Airport in Turkey on 15 July 2013", *Weather*, Vol. 71(7), pp. 157-161.
- Özdemir, E. T., 2017, "İstanbul'un Fırtınalarının Araştırılması", *IV. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi, Tikdek 2017*, İstanbul, 5-7 Temmuz 2017.

- Öztürk, M. Z., 2010, "Uludağ (Zirve) ve Bursa Meteoroloji İstasyonlarının Karşılaştırmalı İklimi", *Türk Coğrafya Dergisi*, Vol. (55), pp. 13-24.
- Saaroni, H., Ziv, B., Bitan, A., Alpert, P., 1998, "Easterly Wind Storms over Israel", *Theoretical and Applied Climatology*, Vol. 59(1), pp. 61-77.
- Sirdas, S. A., Özdemir, E. T., Sezen, İ., Efe, B., Kumar, V., 2017, "Devastating Extreme Mediterranean Cyclone's Impacts in Turkey", *Natural Hazards*, Vol. 87(1), pp. 255-286.

DETERMINATION OF MATERIAL RESPONSE AND OPTIMIZATION OF JOHNSON-COOK DAMAGE PARAMETERS OF ALUMINIUM 7075 ALLOY

¹Burak BAL

¹Department of Mechanical Engineering, Abdullah Gül University, 38080 Kayseri, Turkey

¹burak.bal@agu.edu.tr

(Geliş/Received: 06.09.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 28.11.2017)

ABSTRACT: The effects of rolling direction and notch radius on the mechanical response of aluminium 7075-T651 alloy were investigated and the Johnson-Cook damage parameters of aluminium 7075-T651 alloy on both rolling directions were determined. Specifically, mechanical responses of aluminium 7075-T651 along the rolling direction and perpendicular to the rolling direction were obtained from monotonic tensile tests. 56 tensile tests in total were performed on notched specimens with 3 different notch radiuses and smooth specimens. Tensile tests were repeated 7 times for each case to ensure the consistency and to obtain the closest mechanical response to the real mechanical response with minimum error. Experimental findings revealed that being perpendicular to the rolling direction deteriorates the elongation at failure dramatically but can increase the mechanical properties in elastic region. The final areas of the fractured samples, used for the calculation of Johnson-Cook damage parameters, were measured by an optical microscope. The Johnson-Cook damage parameters of aluminium 7075-T651 alloy for different applications were computed by Levenberg-Marquardt optimization method. Collectively, this study opens the venue for accurate damage simulations of aluminium 7075-T651 along the rolling direction and perpendicular to the rolling direction for different applications.

Key Words: Aluminium, Johnson-Cook, Levenberg-Marquardt optimization, Rolling direction, Tensile test

Alüminyum 7075 Alaşımının Malzeme Davranışının Tespiti ve Johnson-Cook Hasar Parametrelerinin Optimizasyonu

ÖZ: Alüminyum 7075-T651 alaşımının mekanik davranışına hadde yönünün ve çentik yarıçapının etkileri incelenmiş ve bu alaşımın iki farklı hadde yönü için Johnson-Cook hasar katsayıları hesaplanmıştır. Spesifik olarak, hadde yönünde ve hadde yönüne dik olarak hazırlanmış alüminyum 7075-T651 alaşımının mekanik davranışları çekme testleri sonucunda belirlenmiştir. 3 farklı çentik yarıçapındaki numunelere ve çentiksiz numunelere olmak üzere toplamda 56 adet çekme testi gerçekleştirilmiştir. Her bir çekme testi tutarlılığı sağlamak ve gerçek mekanik davranışa en yakın sonucu en düşük hata ile elde etmek adına 7 kere tekrarlanmıştır. Deneysel bulgular hadde yönüne dik olmanın uzamayı azalttığını fakat elastik bölgedeki mekanik özellikleri arttırabildiğini göstermektedir. Johnson-Cook hasar katsayılarının hesaplanmasında kullanılan kırılmış yüzey alanları optik mikroskop ile ölçülmüştür. Alüminyum 7075-T651 alaşımının Johnson-Cook hasar katsayıları farklı uygulama alanları için Levenberg-Marquardt optimizasyon methodunu kullanarak hesaplanmıştır. Bu sebeple, bu çalışma hadde yönünde ve hadde yönüne dik olarak hazırlanmış alüminyum 7075-T651 alaşımının farklı uygulama alanlarındaki hassas hasar simülasyonları için yol gösterici bir alan açmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, Johnson-Cook, Levenberg-Marquardt optimizasyonu, Hadde yönü, Çekme testi

INTRODUCTION

Using lightweight structural materials in design without sacrificing from safety is very crucial for several applications in the modern world. Owing to the promising combination of lightweight, high strength, good machinability, corrosion resistance and surface finish, aluminium (Al) alloys are the material of choice for different applications, such as automotive, aviation, marine and rail transport (Hirsch and Al-Samman, 2013; Zhang et al., 2015). Aluminium has a face-centered cubic (fcc) crystal structure at room temperature. Al 7075-T6 alloy is one of the highest strength alloys with high fracture toughness and low fatigue crack growth rate, which makes it the material of choice for the aforementioned applications, among other Al alloys (Senthil et al., 2017). Therefore, determining the mechanical behavior of Al 7075-T6 under different loading scenarios is of utmost importance in order to use them in these application areas.

Determination of quasi-static and static properties of Al 7075-T6 alloy is relatively easy by uniaxial tensile testing. However, determining the dynamic properties of materials is not as easy as obtaining static material response. In order to define the dynamic material behavior under various conditions, several empirical, semi-empirical or physically-based material models have been proposed including the Zerilli-Armstrong material model (Yuan et al., 2013), the mechanical threshold stress model (Cai et al., 2010) and the Khan-Huang-Liang (Chen et al., 2015) constitutive model. Among all constitutive models, Johnson-Cook, which includes strain hardening, strain rate hardening and thermal softening, is the most widely used material model to represent the visco-plastic behavior of materials. These phenomenological material models are calculated from flow stress response of materials (Chen et al., 2015). In particular, flow stress is generally proportional to the strain rate and inversely proportional to temperature.

Johnson-Cook material and Johnson-Cook damage models have been used in Finite Element (FE) simulations as a visco-plastic material behavior input for decades to simulate material and damage behavior of materials for various applications, such as machining, impact and ballistic (Chen et al., 2015; Thepsonthi and Özel, 2015). Therefore, accurate calculation of Johnson-Cook damage model parameters is very critical for accurate FE simulations. In addition, Johnson-Cook damage model parameters are known to be sensitive to the rolling direction. Therefore, while determining Johnson-Cook damage model parameters of Al 7075-T651 alloy, the effects of rolling direction should also be taken into consideration. The determination of Johnson-Cook damage model parameters of Al 7075-T651 alloy has been studied with experimental methods including tensile and split-Hopkinson pressure bar tests (Brar and Joshi, 2012; Brar et al., 2009). As a result of these studies, several Johnson-Cook damage model parameters have been determined for an Al 7075-T651 alloy both in the rolling direction and perpendicular to the rolling direction. However, these results are not precise due to the low number of repetitions of experiments. In addition, to the best of the author's knowledge, there is no study which determines the Johnson-Cook damage model parameters of Al 7075-T651 alloy for different application types, such as conservative, demanding or normal.

In this study, accurate Johnson-Cook damage model parameters of Al 7075-T651 alloy both in the rolling direction and perpendicular to the rolling direction were determined by tensile tests that were repeated 7 times to ensure the consistency of the results, and an iterative Levenberg-Marquardt optimization method. In addition, the effects of notch radius on the material response both in the rolling direction of Al 7075-T651 alloy and perpendicular to the rolling direction, as well as the effects of rolling direction on the material response at room temperature were determined. Furthermore, the relationship between stress triaxiality and equivalent plastic strain was revealed and with the help of maximum, average and minimum equivalent plastic strain values, different Johnson-Cook damage model parameters were computed for different application areas. Overall, the study presented herein constitutes a significant guideline for accurate FE simulations of Al 7075-T651 alloy for several applications. The originality of the current study can be summarized as: 1) Due to the fact that each experiment was repeated 7 times for each case, the mechanical response and the Johnson-Cook damage

parameters of Al 7075-T651 alloy results are very accurate, 2) Al 7075-T651 alloy with four different notch radiuses, which induces four different stress triaxiality factors, and on two different rolling directions were tensile tested. Therefore, the positive and detrimental effects of both stress triaxiality and rolling direction in elastic and plastic regions have been determined, 3) Johnson-Cook damage parameters for Al 7075-T651 alloy for both rolling directions were computed for different application areas.

MATERIAL AND METHOD

The material investigated in this study is aluminium 7075-T651 alloy. The chemical composition of the studied material is presented in Table 1. Tensile test specimens were prepared from the as-is material in the rolling direction and perpendicular to the rolling direction by turning and milling operations. In order to investigate the effect of stress triaxiality, corresponding mechanical behavior and Johnson-Cook damage parameters, tensile tests were conducted on both smooth samples and notched samples. Figure 1 shows technical drawings of both smooth and notched tensile test specimens. R_0 represents the notch radius of the notched specimens. Specifically, 4 different notch radiuses were used for the preparation of specimens. Radiuses and corresponding gauge lengths of the specimens are listed in Table 2. The notch radii were selected as in Table 2 to be consistent with literature.

Table 1. Chemical composition of the studied material (in wt.-%)

Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Cr
89.1	5.8	2.5	1.4	0.2	0.3	0.2

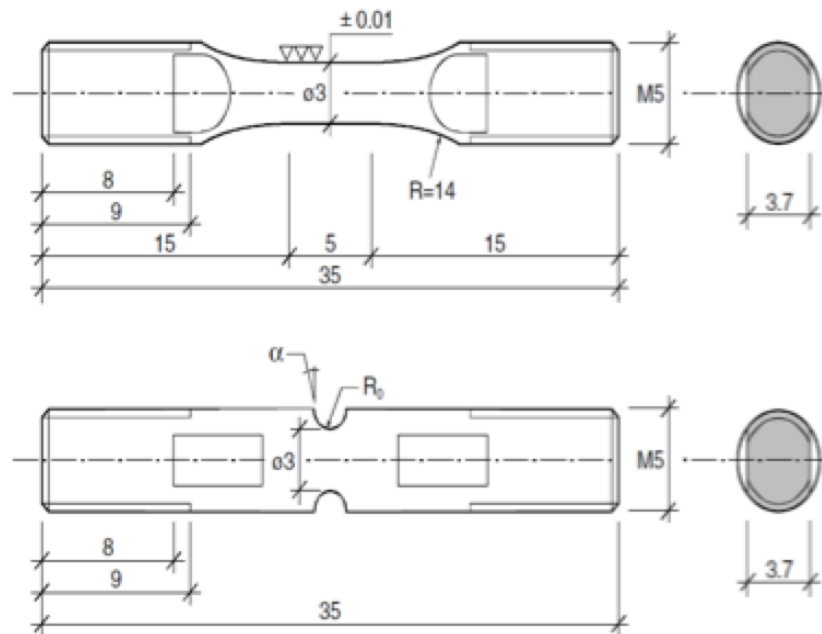


Figure 1. Specimen dimensions of smooth specimen and notched specimen for tensile testing (unit:mm)

Table 2. Notch radius and gauge length of the studied material (unit: mm)

Material	Notch radius (R)	Gauge length
Rolling Direction	0	5
	0.4	0.74
	0.8	1.52
	2	3.46
Perpendicular to rolling direction	0	5
	0.4	0.74
	0.8	1.52
	2	3.46

A servohydraulic tensile/fatigue test machine, Instron 8801, was used to conduct tensile tests. All tests were conducted at room temperature and a strain rate of $1 \times 10^0 \text{ s}^{-1}$. Prior to the experiments the surface of the material was ground (with silicon carbide paper from 60 grit to 1200 grit) and polished (with a diamond product from 6 micron to 1 micron) to reduce the microcracks and residual stress on the surface. Each uniaxial monotonic tensile test was repeated seven times for each case to ensure the consistency of results. Therefore 7 repetitions for 8 specimens, in total 56 tensile tests, were performed. All experiments were conducted according to the ISO standards. Displacement was measured by an extensometer, force was measured by a load cell and they were converted into stress and strain by classical strength equations, given below:

$$\sigma_{eng} = \frac{F}{A_0} \quad \varepsilon_{eng} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1)$$

$$\sigma_{true} = \sigma_{eng}(1 + \varepsilon_{eng}) \quad \varepsilon_{true} = Ln(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (2)$$

where F, A, l represent the force, initial gauge area of the specimen and length, respectively.

After the tensile tests, the final cross-section area of the specimens was measured by an optical microscope (euromex, NexiusZoom). The calculation method of the Johnson-Cook damage parameters of aluminium 7075-T651 alloy for different applications is explained in the following section.

THEORY AND CALCULATIONS

The Johnson-Cook multiaxial material model represents the material response under different loading scenarios. It includes strain hardening, strain rate hardening and thermal softening as follows (Binder et al., 2015; Bobbili et al., 2015; Bobbili et al., 2016):

$$\bar{\sigma} = [A + B\varepsilon^n] \left[1 + C Ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}^{pl}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] [1 - T^{*m}] \quad (3)$$

where $\bar{\sigma}$ is the equivalent flow stress, A, B, C, n, m are material constants, $\bar{\varepsilon}_f^{pl}$ is the equivalent plastic strain at fracture, $\dot{\varepsilon}_0$ is the reference strain rate and T^* is the non dimensional temperature. Similar to the flow stress model, the failure model was proposed by quantifying damage accumulation via damage parameter, which is $D = \sum_{\varepsilon=0}^{\Delta\varepsilon} \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_{JC}^m}$ (Kupchella et al., 2015).

The Johnson-Cook ductile failure model can be defined as (Chocron, et al. 2011; Kupchella et al., 2015)

$$\bar{\epsilon}_f^{pl}(\sigma^*, \dot{\epsilon}^{pl}, T^*) = [D_1 + D_2 e^{D_3 \sigma^*}] \left[1 + D_4 \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}^{pl}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right] [1 + D_5 T^*] \quad (4)$$

where σ^* is the stress triaxiality factor (STF) and D_1 to D_5 are Johnson Cook damage parameters, which can be calculated through tensile and torsion experiments on notched and smooth specimens. Since the aim of the current study is to determine D_1 - D_3 , tensile tests under a medium strain rate, 10^0 1/s, were conducted at room temperature. The selected strain rate is sufficient for the calculation of these parameters as discussed earlier (Brar and Joshi, 2012; Zhang et al., 2015).

As it can be seen from equation 3, Johnson-Cook failure model depends on the STF. The definition of STF is the ratio between hydrostatic stress and equivalent stress, which can be expressed as $STF = \sigma_h / \bar{\sigma}$. STF represents the stress state on the conical surface in Figure 2. In addition, Lode angle, θ , takes the angular orientation of the yield surface into consideration and it is related to the normalized third deviatoric stress invariant (Keshavarz et al., 2014; Valoppi et al., 2017). Specifically, for smooth material, STF is equal to 1/3 under uniaxial tension and -1/3 under uniaxial compression. However, STF changes for notched specimens since more local deformation occurs around notch region. Therefore STF can be calculated as

$$\sigma^* = 1/3 + \ln(1 + a_0/2R_0) \quad (5)$$

where a_0 is the specimen radius at the notch center and R_0 is the original specimen radius. Stress triaxiality factor values for each configuration are listed in Table 3.

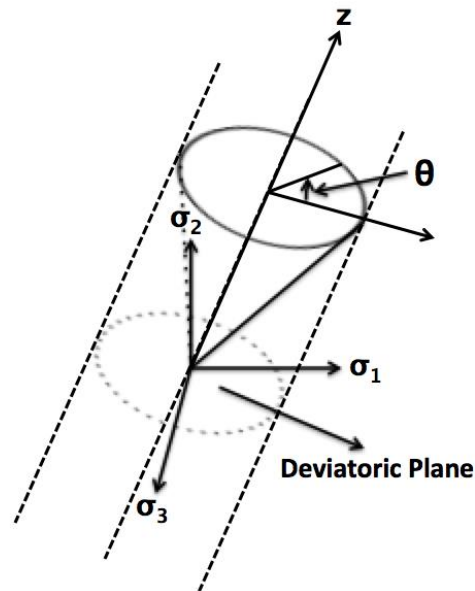


Figure 2. Schematic representation of deviatoric plane and Lode angle on principal stress states.

Table 3. Stress triaxiality factors for each configuration

Material	σ^*
Smooth	1/3
R0.4	1.39
R0.8	0.99
R2	0.65

Equivalent plastic strain in equation 3 can be calculated through equation 6. In equation 6, A_0 is the initial cross-section area and A_f is the final cross section area. Since a notch is introduced to the sample to provide deformation around notched section, local strain calculation with cross-section area instead of length gives desired equivalent plastic strain values. During deformation, the cross section of specimens changes to ellipse. Both diameters of ellipse were measured by an optical microscope and final area was calculated by the area of ellipse formula. Initial and final cross-section areas of the specimens are given in Table 4.

$$\bar{\epsilon}_f^{pl} = Ln \frac{A_0}{A_f} \quad (6)$$

Table 4. Initial and fracture cross-section areas of the specimens.

Material	Initial Area (mm ²)	Final area (mm ²)
Smooth (Rolling Direction)	7.06	5.72
R0.4 (Rolling Direction)	7.06	6.29
R0.8 (Rolling Direction)	7.06	5.85
R2 (Rolling Direction)	7.06	6.02
Smooth (Perpendicular to the rolling direction)	7.06	6.31
R0.4 (Perpendicular to the rolling direction)	7.06	6.92
R0.8 (Perpendicular to the rolling direction)	7.06	6.97
R2 (Perpendicular to the rolling direction)	7.06	6.53

Due to the fact that investigated Johnson-Cook damage parameters are D_1 , D_2 and D_3 , equation 4 becomes

$$\bar{\epsilon}_f^{pl}(\sigma^*, \dot{\bar{\epsilon}}^{pl}, T^*) = [D_1 + D_2 e^{D_3 \sigma^*}] \quad (7)$$

In equation 7, there are 3 unknowns and 4 equations since there are 1 smooth and 3 notched specimens. Therefore, the system in this problem is overdetermined, which is inconsistent. Therefore, an iterative least square method should be used to determine Johnson-Cook damage parameters. In this study, iterative Levenberg-Marquardt optimization method (Børvik et al., 2005; Brar and Joshi, 2012; Brar et al., 2009) was used to determine D_1 , D_2 , D_3 Johnson-Cook damage parameters and an iterative code was prepared in Matlab platform.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the true stress – true strain curves of notched and smooth Al 7075 alloys along rolling direction. Specimen with a 0.4 mm notch radius shows the best ductility and strength combination. On the other hand, specimen with a 2 mm notch radius has the worst ductility and smooth specimen has the worst strength values compared to other specimens. If the smooth sample is not considered, it is clear that as the stress triaxiality increases both strength and ductility of the Al 7075 alloy along rolling direction also increases. Specifically, the ductility of the material increased from 0.1 to 0.36 and strength of the material increased from 802.2 MPa to 1239.5 MPa with increasing stress

triaxiality. The increase in the tensile stress with stress triaxiality has been reported previously for the Al 7075-T651 alloy and current results correspond well with previous studies (Senthil et al., 2017).

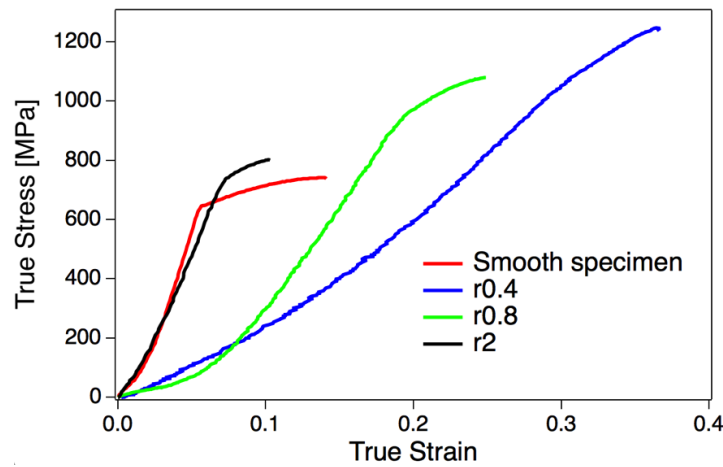


Figure 3. True stress – True strain behavior of Al 7075 alloy along rolling direction

Figure 4 shows the true stress – true strain curves of notched and smooth Al 7075 alloys perpendicular to the rolling direction. Specimen with a 0.4 mm notch radius has the best ductility and specimen with a 2 mm notch radius has the highest strength values. Similar to the rolling direction case, specimen with a 2 mm notch radius has the worst ductility and specimen with a 0.8 mm notch radius has the worst strength values compared to other specimens. If the smooth sample is not considered, it is clear that as the stress triaxiality increases, the ductility of the Al 7075 alloy perpendicular to the rolling direction also increases. Specifically, the ductility of the material increased from 0.07 to 0.24 with increasing stress triaxiality. The materials generally spend the given energy to the lattice distortion, deformation mechanisms formation, which are the driving force for plastic deformation, and heat. When the given energy cannot be accommodated plastically through deformation mechanisms or any other mechanisms fracture occurs. When we look at Figure 3 and Figure 4, on both directions, smooth specimens were deformed more after the yield point (plastic deformation) when compared to notched specimens. This result can be attributed to the fact that notched specimens spend the given energy to the localized deformation around the notched region elastically but cannot accommodate the given energy plastically. On the contrary, the deformation is uniform for the smooth specimens and the energy can be accommodated plastically for a certain period of time prior to the failure.

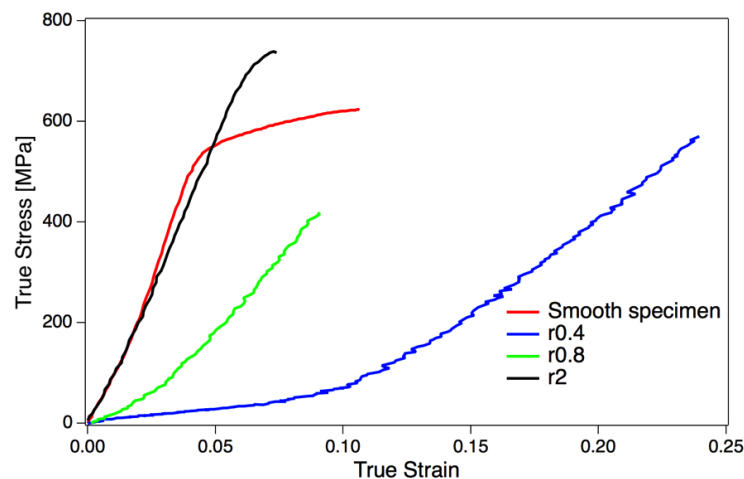


Figure 4. True stress – True strain behavior of Al 7075 alloy perpendicular to the rolling direction

Figure 5(a-d) shows the effect of rolling direction on the stress-strain behavior of the Al 7075 alloy. It is clear that being perpendicular to the rolling direction deteriorates the elongation at failure dramatically so it proves that, Al 7075-T651 alloy has anisotropic properties. In particular, changing rolling direction to perpendicular to the direction reduced the ductility of Al 7075 alloy by %24 for smooth specimen, %34 for 0.4 mm notched specimen, %64 for 0.8 mm notched specimen and %28 for 2 mm notched specimen. On the other hand, the smooth specimen and the specimens with 0.8 mm and 2 mm notches have greater stress values at the same strain values up to yield stress when they are perpendicular to the rolling direction. This behavior could be very beneficial for applications which do not require high ductility levels, thus, the current finding also sheds light on the material selection process in design. However, the specimen with the 0.4 mm notch radius, which has the greatest stress triaxiality, has less stress values at the same strain values when it is perpendicular to the rolling direction even at the elastic region. This result indicates that the effect of stress triaxiality on the elastic response becomes dominant after critical stress triaxiality. Specifically, up to this critical stress triaxiality value, changing rolling direction to perpendicular to the direction reduces the ductility of Al 7075 alloy and increases the stress values at the elastic region but after the critical stress triaxiality value both ductility and stress values are deteriorated.

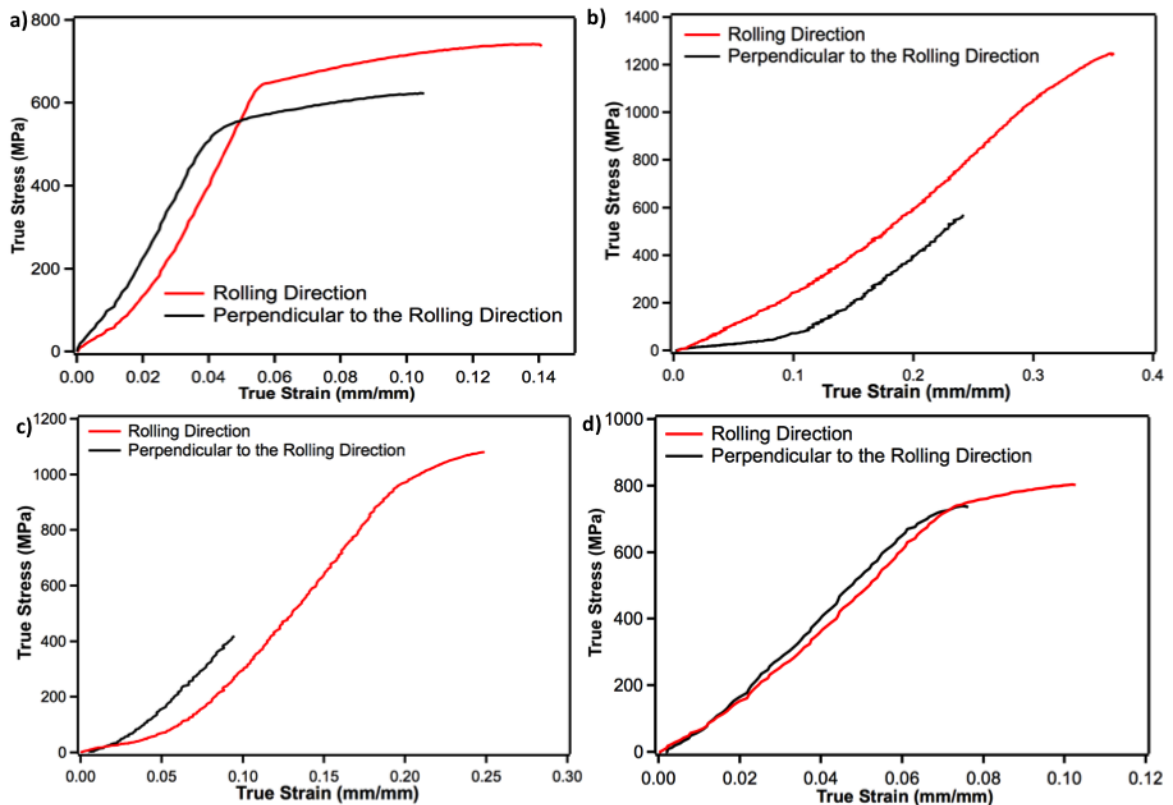


Figure 5. Comparison of the tensile behavior between rolling direction and perpendicular to the rolling direction a) smooth specimens b) R0.4 c) R0.8 d) R2

Figure 6 and Figure 7 show the dependence of equivalent plastic strain at fracture on the stress triaxiality factor for the specimen in the rolling direction and for the specimen perpendicular to the rolling direction, respectively. Equivalent plastic strain at fracture and stress triaxiality values were determined via equation 5 and equation 6, respectively. Three red points represent the maximum equivalent plastic strain, average equivalent plastic strain and minimum equivalent plastic strain at fracture. The failure equivalent strain for the smooth specimen is greater than that for the notched specimens for both rolling directions due to the neck formation, which promotes the triaxiality and this behavior corresponds well with previous studies (Bobbili et al., 2016; Choung et al., 2014; Wang and Liu,

2016; Zhou et al., 2011). In addition, as the stress triaxiality increases, equivalent plastic strain at fracture values for both rolling directions decreases (Figures 6, 7). This behavior is very reasonable and agrees well with previous studies since as the stress triaxiality factor increases, the size of voids also increases and critical stress for void coalescence decreases, which reduces the equivalent plastic strain at fracture (Bobbili and Madhu, 2016; Senthil et al., 2017). The parabolic behavior is also expected since as the void size increases, the critical stress for void coalescence decreases with the same exponential decay behavior.

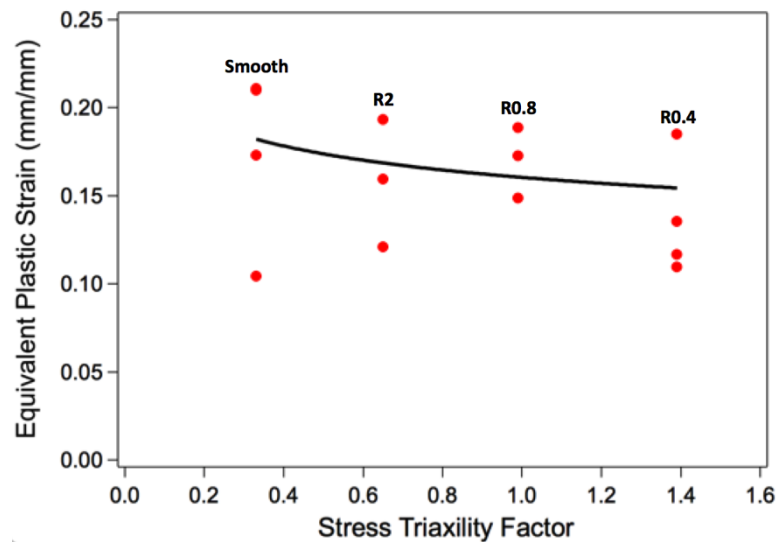


Figure 6. Equivalent plastic strain to fracture vs. stress triaxiality factor for the specimen in the rolling direction

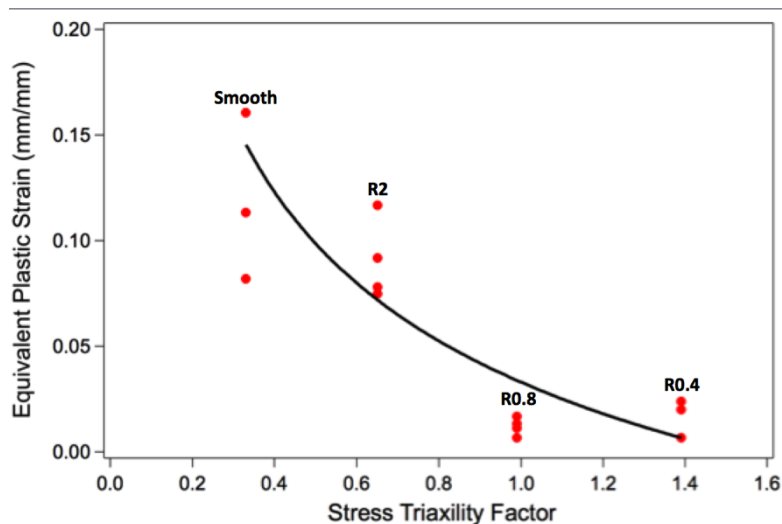


Figure 7. Equivalent plastic strain to fracture vs. stress triaxiality factor for the specimen perpendicular to the rolling direction

Johnson-Cook damage parameters were determined via equation 7. Since there are three notched specimens and one smooth specimen, there are four equations and three unknowns, which is an overdetermined system. This overdetermined system was solved by the Levenberg-Marquardt optimization method. The computed Johnson-Cook damage parameters for the Al 7075-T651 alloy in the rolling direction and perpendicular to the rolling direction are listed in Table 5, 6 and 7. Specifically, Johnson-Cook damage parameters using the average equivalent plastic values are listed in Table 5. These parameters can be used for ideal simulations that do not require any critical case. However, if there is any demanding application, which can be subject to high strain rate loadings and requires low

weight and size but not safety first, Johnson-Cook damage model constants with maximum equivalent plastic strain values can be used. The Johnson-Cook damage model constants with maximum equivalent plastic strain values are listed in Table 6. Finally, for an application whose simulation is very critical and should be very safe, Johnson-Cook damage model constants with minimum equivalent plastic strain values can be used. The Johnson-Cook damage model constants with minimum equivalent plastic strain values are listed in Table 7. The calculated Johnson-Cook damage model constants agree well with previous studies (Brar and Joshi, 2012; Brar et al., 2009), however since a high number of experiments were carried out in this study, current results are more precise.

Table 5. Johnson-Cook damage model constants for Al 7075-T651 alloy.

Constant	Rolling Direction	Perpendicular to the rolling direction
D1	0.116599	0.020000
D2	0.093400	0.093300
D3	-0.544232	-2.089870

Table 6. Johnson-Cook damage model constants for Al 7075-T651 alloy with maximum equivalent plastic strain values.

Constant	Rolling Direction	Perpendicular to the rolling direction
D1	0.1848	-0.0088
D2	0.0783	0.4678
D3	-3.3503	-2.2433

Table 7. Johnson-Cook damage model constants for Al 7075-T651 alloy with minimum equivalent plastic strain values.

Constant	Rolling Direction	Perpendicular to the rolling direction
D1	0.1193	0.0066
D2	4.12E-4	0.0714
D3	1.1230	-1.7699

CONCLUSIONS

In this study, the effect of rolling direction on the mechanical response of the Al 7075-T651 alloy was investigated. In addition, Johnson-Cook damage parameters for Al 7075-T651 alloy on both rolling directions were computed. From the work presented herein the following conclusions can be drawn:

- 1) The stress triaxiality is proportional to both strength and ductility of the Al 7075 alloy along rolling direction. Also, being perpendicular to the rolling direction deteriorates the elongation at failure dramatically.
- 2) Being perpendicular to the rolling direction can enhance the mechanical properties in elastic region. This finding could be very beneficial for applications where high ductility levels are not required.

- 3) Johnson-Cook damage parameters for Al 7075-T651 alloy both in the rolling direction and perpendicular to the rolling direction were computed for different application areas with minimum, maximum and average equivalent plastic strain at failure values.

ACKNOWLEDGEMENTS

B. Bal gratefully acknowledge the financial support provided by Aselsan A.Ş.

REFERENCES

- Binder, M., Klocke, F., Lung, D., 2015, "Tool Wear Simulation of Complex Shaped Coated Cutting Tools", *Wear*, Vol. 330–331, pp. 600–607.
- Bobbili, R., Ramakrishna, B., Madhu, V., Gogia, A. K., 2015, "Prediction of Flow Stress of 7017 Aluminium Alloy under High Strain Rate Compression at Elevated Temperatures", *Defence Technology*, Vol. 11, pp. 93–98.
- Bobbili, R., Madhu, V., 2016, "Effect of Strain Rate and Stress Triaxiality on Tensile Behavior of Titanium Alloy Ti-10-2-3 at Elevated Temperatures", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 667, pp. 33–41.
- Bobbili, R., Paman, A., Madhu, V., 2016, "High Strain Rate Tensile Behavior of Al-4.8Cu-1.2Mg Alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 651, pp. 753–762.
- Børvik, T., Hopperstad, O. S., Dey, S., Pizzinato, E. V., Langseth, M., Albertini, C., 2005, "Strength and Ductility of Weldox 460 E Steel at High Strain Rates, Elevated Temperatures and Various Stress Triaxialities", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 72, pp. 1071–1087.
- Brar, N. S., Joshi, V. S., 2012, "Anisotropic Effects on Constitutive Model Parameters of Aluminum Alloys", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1426 (1), pp. 72–75.
- Brar, N. S., Joshi, V. S., Harris, B. W., 2009, "Constitutive Model Constants for Al7075-T651 and Al7075-T6", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1195 (1), pp. 945–948.
- Cai, M.-C., Niu, L.-S., Ma, X.-F., Shi, H.-J., 2010, "A Constitutive Description of the Strain Rate and Temperature Effects on the Mechanical Behavior of Materials", *Mechanics of Materials*, Vol. 42 (8), pp. 774–781.
- Chen, G., Ren, C., Qin, X., Li, J., 2015, "Temperature Dependent Work Hardening in Ti-6Al-4V Alloy Over Large Temperature and Strain Rate Ranges: Experiments and Constitutive Modeling", *Materials & Design*, Vol. 83, pp. 598–610.
- Chocron, S., Erice, B., Anderson, C. E., 2011, "A New Plasticity and Failure Model for Ballistic Application", *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 38 (8–9), pp. 755–764.
- Choung, J., Nam, W., Lee, D., Song, C. Y., 2014, "Failure Strain Formulation via Average Stress Triaxiality of an EH36 High Strength Steel", *Ocean Engineering*, Vol. 91, pp. 218–226.
- Hirsch, J., Al-Samman, T., 2013, "Superior Light Metals by Texture Engineering: Optimized Aluminum and Magnesium Alloys for Automotive Applications", *Acta Materialia*, Vol. 61 (3), pp. 818–843.
- Keshavarz, A., Ghajar, R., Mirone, G., 2014, "A New Experimental Failure Model Based on Triaxiality Factor and Lode Angle for X-100 Pipeline Steel", *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 80, pp. 175–182.
- Kupchella, R., Stowe, D., Xiao, X., Algosio, A., Cogar, J., 2015, "Incorporation of Material Variability in the Johnson Cook Model", *Procedia Engineering*, Vol. 103, pp. 318–325.
- Senthil, K., Iqbal, M. A., Chandel, P. S., Gupta, N., 2017, "Study of the Constitutive Behavior of 7075-T651 Aluminum Alloy", *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 108, pp. 171–190.
- Thepsonthi, T., Özel, T., 2015, "3-D Finite Element Process Simulation of Micro-end Milling Ti-6Al-4V Titanium Alloy: Experimental Validations on Chip Flow and Tool Wear", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 221, pp. 128–145.
- Valoppi, B., Bruschi, S., Ghiotti, A., Shivpuri, R., 2017, "Johnson-Cook Based Criterion Incorporating

- Stress Triaxiality and Deviatoric Effect for Predicting Elevated Temperature Ductility of Titanium Alloy Sheets", *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 123 (01), pp. 94–105.
- Wang, B., Liu, Z., 2016, "Evaluation on Fracture Locus of Serrated Chip Generation with Stress Triaxiality in High Speed Machining of Ti6Al4V", *Materials and Design*, Vol. 98, pp. 68–78.
- Yuan, Z., Li, F., Qiao, H., Xiao, M., Cai, J., Li, J., 2013, "A Modified Constitutive Equation for Elevated Temperature Flow Behavior of Ti-6Al-4V Alloy Based on Double Multiple Nonlinear Regression", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 578, pp. 260–270.
- Zhang, D. N., Shanguan, Q. Q., Xie, C. J., Liu, F., 2015, "A Modified Johnson-Cook Model of Dynamic Tensile Behaviors for 7075-T6 Aluminum Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 619, pp. 186–194.
- Zhou, Z., Kuwamura, H., Nishida, A., 2011, "Effect of Micro Voids on Stress Triaxiality-Plastic Strain States of Notched Steels", *Procedia Engineering*, Vol. 10, pp. 1433–1439.