

e- ISSN:2458-7575

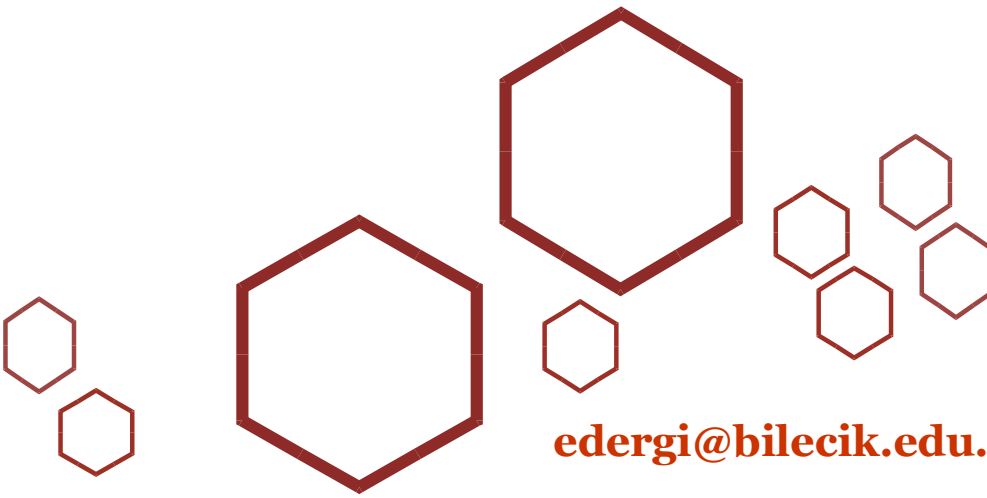
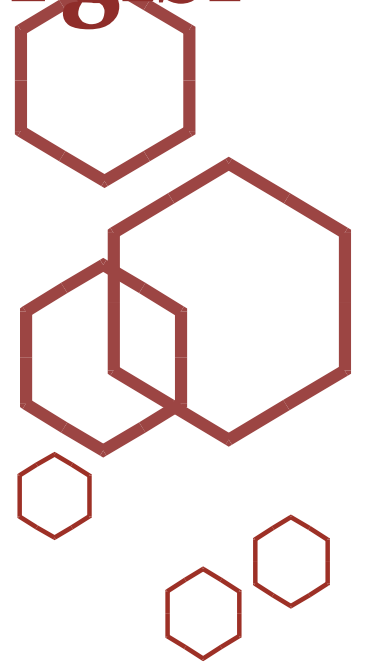
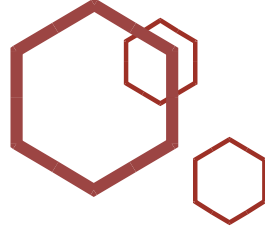


Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

Bilecik Şeyh Edebali University

Journal of Science



edergi@bilecik.edu.tr



Sahibi / Publisher

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi adına Rektör Prof. Dr. İbrahim TAŞ
Prof. Dr. İbrahim TAŞ (Rector) on behalf of Bilecik Şeyh Edebali University

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Prof. Dr. / Prof. Dr. Cihan DARCAN

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye
Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Sciences, 11210 Bilecik, Turkey

Telefon/Phone: +90228 2141130 Faks /Fax: +90228 2141132

E-posta/E-mail: cihan.darcan@bilecik.edu.tr

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Mustafa BEKTAŞ

İletişim Bilgileri / Contact Informations

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , 11210 Bilecik, Türkiye
Bilecik Şeyh Edebali University, Graduate School of Sciences, 11210 Bilecik, Turkey

Hakemli bir dergi olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi yılda iki kez yayımlanır ve yayımlanan tüm eserlerin yayın hakkı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ne aittir.

Sahibi / Publisher

Prof. Dr. İbrahim TAŞ (Rektör / Rector)

Editör / Editor

Prof. Dr. Cihan DARCAN (Enstitü Müdürü / Institute Director)

Yardımcı Editör/ Associate Editor

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan DEMİR

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director

Mustafa BEKTAŞ

Redaksiyon / Proofreading

Arş. Gör. İlhan ASLAN

Bilim Kurulu / Editorial Board (Dr. / PhD)

Dr. Ogr. Uyesi A. Burak İNNER, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi A. İhsan ÇANAKOĞLU, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi A. Kürşad GÖRÜR, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. A. Tuğkan YAKUT, Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Alev AKPINAR BORAZAN, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Ali ÇELİK, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Ali ÖZER, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Türkiye

Doç. Dr. Arslan ÜNAL, Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Bengi YILDIZ, Büro Hizmetleri ve Sekreterlik Bölümü, Pazaryeri Meslek Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Berrin ÇELİK, Hemşirelik Bölümü, Sağlık Yüksekokulu, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Cenk KARAKURT, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Cihan DARCAN, Moleküler Biyoloji ve Genetik Mühendisliği Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Cihan KARAKUZU, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Emin AÇIKKALP, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Emrah ZERDALI, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Emre ESENER, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Eyyüp GÜLBANDILAR, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Fatih APAYDIN, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Gürhan ERTAŞGIN, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi H. Deniz ADA, Kimya Teknolojisi Programı, Teknik Bilimler Yüksekokulu, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Hasan YAMIK, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Harun MİNDİVAN, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Hülya SİLAH, Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. İsmail DEMİR, Biyoloji Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Trabzon Karadeniz Teknik Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Kenan GENEL, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Kenan YILDIZ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. M. Çağatay KARABÖRK, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. M. Uğur TOPRAK, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Mehmet KOÇ, Elektrik–Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet KURBAN, Elektrik–Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Mırac ALAF, Biyoteknoloji Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Murat BARUT, Elektrik–Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Nazile URAL, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. O. Zeki OKUYUCU, Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Oğuzhan DEMİR, Makina Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Onur EROĞLU, Moleküler Biyoloji ve Genetik Mühendisliği Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Ö. Gökmen YILDIZ, Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Önder GÜLER, Enerji Planlaması ve Yönetimi, Enerji Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Salim CEYHAN, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Salim YÜCE, Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Sema LEBLEBİCİ, Moleküler Biyoloji ve Genetik Mühendisliği Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Sıddıka ÖZKALDI KARAKUŞ, Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Süheyla YEREL KANDEMİR, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Şenol AVCI, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. T. Hikmet KARAKOÇ, Uçak Gövde-Motor Bakım Bölümü, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Tolga YÜKSEL, Elektrik–Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Prof. Dr. Tuba İÇA, Biyoloji Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Türkiye

Doc. Dr. Uğur YÜZGEÇ, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

Dr. Ogr. Uyesi Zerrin PAT, Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

İÇİNDEKİLER

Araştırma Makaleleri / Research Articles

- Conformational Analysis of N,N'-Phenylene-Diylbis [3-(1-Aminoethyl-6-Methyl-2H-Pyran-2,4(3H)-Dione]** 50-54
Arslan ÜNAL, Muhammet OKUR
- Photo-Isomerization and Decarboxilation of 2-Amino-5-Chlorobenzoic Acid in Argon Matrix** 55-63
Nihal KUŞ
- L-Piroglutamik Asit Molekülünün TD-DFT ve NBO Analizleri** 64-74
TD-DFT and NBO Analyses of L-Pyroglutamic Acid
Nihal KUŞ, Saliha ILICAN
- Farklı Çimento Tipinin Silindirle Sıkıştırılmış Betonun Basınç Dayanımı Üzerindeki Etkisinin Araştırılması** 75-81
Investigation of the Effect of Different Cement Types on Compressive Strength of roller compacted Concrete
Hasan POLAT
- Metal Enjeksiyon Kalıplama Yönteminde Dijital Radyografinin Önemi** 82-88
The Importance of Digital Radiography in Metal Injection Molding Method
Levent URTEKİN, Yusuf USTA
- Atık Tavuk Tüyünün Zemin İyileştirmesinde Değerlendirilmesi** 89-96
Evaluation of Waste Chicken Feather in Soil Improvement
Burak GÖRGÜN, Ertaş BOZKURT, Duygu GÖKDAĞ, Alev AKPINAR BORAZAN, Nazile URAL
- Yağış Miktarının Yapay Sinir Ağları ile Tahmini** 97-104
Estimation of Rainfall Amount with Artificial Neural Networks
Ali YILDIRAN, Süheyla YEREL KANDEMİR
- AS21 ve AJ21 Magnezyum Alaşımlarının Mekanik ve İşlenebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi** 105-111
Investigation of Mechanical and Machinability Properties of AS21 and AJ21 Magnesium Alloys
Birol AKYÜZ

Derleme Makaleleri / Review Articles

- Metal Nanopartiküllerin Mikroalgler Üzerine Olan Etkileri ve Uygulamaları** 112-117
Effects of Metal Nanoparticles on Microalgae and Their Applications
Dilek YALÇIN DUYGU

Araştırma Makalesi/Research Article

Conformational Analysis of N,N'-Phenylene-Diylbis[3-(1-Aminoethyl-6-Methyl-2H-Pyran-2,4(3H)-Dione]

Arslan ÜNAL^{1*}, Muhammet OKUR²

Geliş / Received : 21/11/2018

Revize / Revised : 02/12/2018

Kabul / Accepted : 03/12/2018

Abstract- Conformational analysis of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] was performed by using theoretical calculations. The possible stable conformers in keto-amine or imine-enol forms of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] on their potential energy surfaces (PES) were investigated by using semi-empirical methods and hybrid-density functional theory (h-DFT) with the basis sets of different type and size. In the light of results from relative energies and population analysis, the more stable forms of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] were determined.

Keywords- Conformational analysis, DFT, PES, N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione], Tautomerism.

I. INTRODUCTION

3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one and its dehydroacetic acid derivatives play essential role as starting products for the preparation of miscellaneous heterocyclic compounds due to the potential applications in medical industry, organic and inorganic synthesis [1,2]. Schiff bases heterocyclic systems derived from dehydroacetic acid are also well-known samples for the investigation of keto-enol tautomerism [3]. The effect of molecular conformation, substituents, solvents on the emergence of both enol-imine or keto-amine tautomer are widely studied diverse processes in solid state or solution phase. However, the available literature for Schiff bases comprised of either an enol-imino and keto-amino tautomeric moieties is still rather limited [3-7]. The molecular structure of such bases are generally characterized by the intensity of $NH \cdots O$ or $N \cdots HO$ intramolecular hydrogen bonds [5-7].

To the best of our knowledge, neither quantum chemical calculations nor the conformational analysis of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] compound, have been reported in the open scientific literature to date. In this paper, we investigated the conformational analysis of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione]. The keto-enol tautomerism of title compound was also considered in conformational analysis. The feasible stable conformers of title molecule on its optimized potential energy surfaces (o-PES) were investigated by using Austin Model 1 (AM1), Parametric Method 5 (PM5) and Modified Neglect of Differential Overlap with D Atomic Orbitals (MNDO-d) semi-empirical Hamiltonians. The appropriate structures were defined with hybrid-density functional theory (h-DFT) and the full version of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional (HSEH1PBE) method together with the basis sets of different type and size. Using the results from total electronic energy, self-consistent field energy, Gibbs energy as well as population analysis, more stable forms of N,N'-phenylene-diylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] molecule were determined in keto-amine and imine-enol forms.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: arslan.unal@bilecik.edu.tr

Department of Physics, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey.

²İletişim: muhammet.okur@bilecik.edu.tr

Vocational School of Health Services, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, Turkey.

II.CONFORMATIONAL, ENERGY AND POPULATION ANALYZES

Calculations of *o*-PESs of N,N'-phenylenediylbis[3-(1- aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] molecule were carried out with AM1, PM5 or MNDO-d methods by using the MOPAC2002 geometry optimization within CAChe Pro software [8]. To obtain the probable stable molecular structures of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione], the torsion angles τ_1 (CCNC), τ_2 (CCN'C'), τ_3 (CNCC) and τ_4 (CC'N'C') were iteratively changed by 3^0 (Figure 1 and Figure 2). The structures of possible conformers were pinned down by taking into account the maximum negative heat of formation energy (ΔH) (Figure 3) .

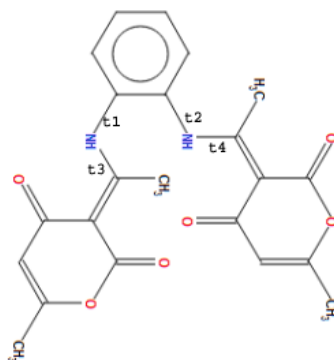


Figure 1. Keto-amine structure of N,N'-phenylenediylbis[3-(1- aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione]

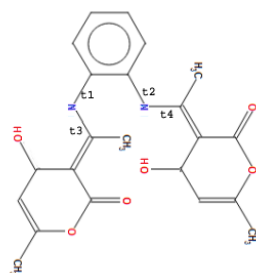


Figure 2. Imine-enol structure of N,N'-phenylenediylbis[3-(1- aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione]

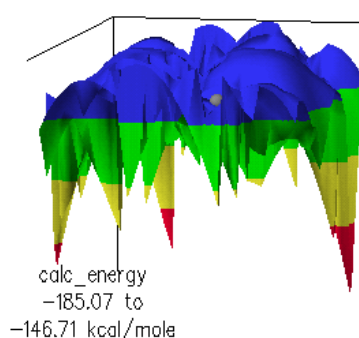


Figure 3. Optimized potential energy surfaces of keto-amine form of title compound in PM5 method

Full geometry optimization was performed for the selected conformers via Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) hybrid-Density Functional Theory (h-DFT) method with 6-31G(d,p) basis set within the Gaussian03W program package [9]. Vibrational frequency analysis was also carried out using the same functional and basis set to confirm the nature of the ground state structures on the *o*-PES.

In many cases, additional diffuse and polarization functionals added to the basis set were used in the electronic structure calculations of Schiff based heterocyclic systems. They give rise to more accurate results due

to the highly delocalized electrons [10]. In addition, it is very important which method of h-DFT is used in theoretical calculations. The widely used first generation method is B3LYP. The B3LYP includes Becke's three-parameter hybrid functional (B36) which combines various proportions of local and nonlocal treatments for exchange-correlation with Hartree-Fock (HF) exchange with gradient-corrected electron correlation of Lee-Yang-Parr (LYP) functional. Another popular second-generation method is the recommended version of the full Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid exchange-correlation functional (HSE06) with Perdew, Burke, and Ernzerhof's exchange and correlation functions (PBE). The abbreviation of second-generation method is HSEH1PBE. HSEH1PBE method uses a short-range exact hybrid exchange functional and a long-range semilocal hybrid density functional in combination with PBE potential. The reason is that such functionals are intended to regain some of the necessary features of the hybrid compounds in solid-state or solution phase calculations. In the last two decade, several studies researching the performance of h-DFT functionals reported that HSEH1PBE method achieves more accurate results for organic compounds [11].

For testing the stability of conformers and providing more accurate results for conformation, energy and population analyzes, we were decided to use both B3LYP and HSEH1PBE levels of theory. For this reason, the geometry optimization and vibrational frequency computations were performed at B3LYP/6-31+G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p) and HSEH1PBE/6-311++G(d,p) levels of theory. From conformational calculations, twenty conformers were degraded to ten conformers by using reflection symmetry operation through a mirror plane. The molecular structure illustrations for five keto-amine (KA) conformers of title compound are depicted in Figure 4. The other five imine-enol (IE) conformers are also given in Figure 5.

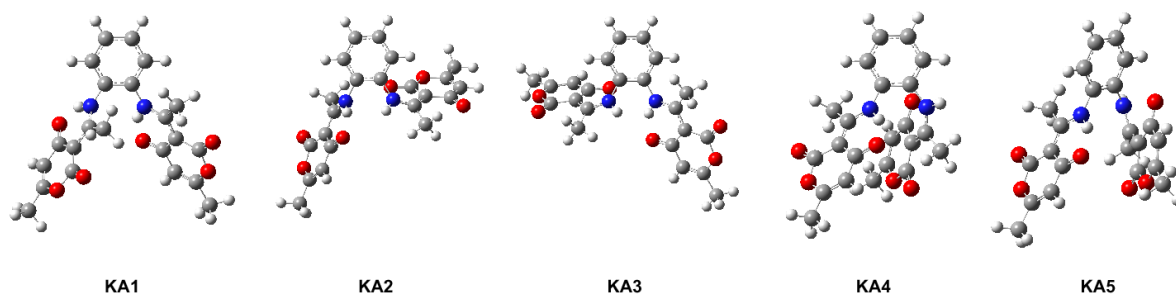


Figure 4. The molecular structure illustrations for five stable keto-amine conformers of title compound

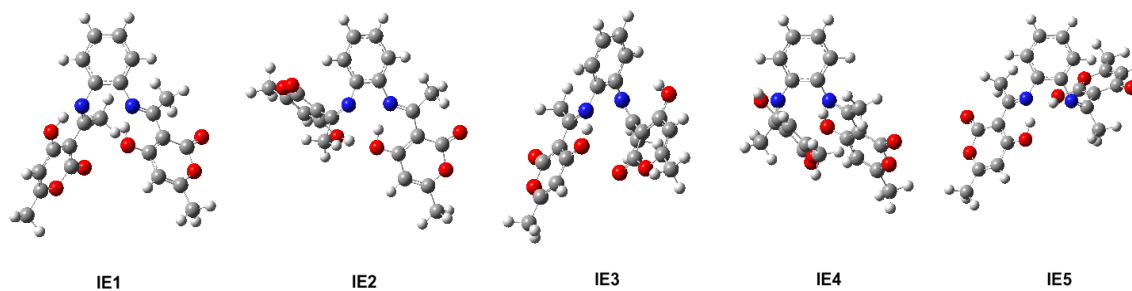


Figure 5. The molecular structure illustrations for five stable imine-enol conformers of title compound

Population analysis of ten conformers was implemented by using statistical thermodynamic factors which include conformational relative energies having major contributions from harmonic vibrational modes [12]. The statistical Boltzmann factors of the population analysis were set up on the basis of Gibbs free energy (ΔG). The Boltzmann weighting factors (N_i) were computed for each conformer by using the following relation,

$$N_i = \exp(-\Delta G_i/RT) / \sum \exp(-\Delta G_i/RT) \quad (1)$$

where $R=1.987 \times 10^{-3}$ kcal/mol, ΔG_i is Gibbs free energy of conformer i and $T=298.15$ K was used.

Possible stable keto-amine and imine-enol conformers for the N,N'-phenylenediylbis[3-(1- aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] compound and their some molecular features are given in Table 1 and Table 2. The tables point out that the KA-1 conformer in keto-amine forms and the IE-1 conformer in imine-enol forms are the more stable forms of title compound at room-temperature among the other conformers considering the

relative energies together with the population analysis values. It is also worth noticing that the effect at various basis sizes on relative energies is negligible, the stability for the conformers remains the same order and whole conformers are assimilated C1 symmetry group having no symmetry element.

The stability order of conformers may be due to the $NH \cdots O$ or $N \cdots HO$ intramolecular hydrogen bonds. The intensity of intramolecular hydrogen bond determines the stability of tautomeric forms for the compound. The IE-1 form is more stable than KA-1 form which is having strong $N \cdots OH$ intramolecular hydrogen bonds at B3LYP/6-31g(d,p) level of theory. However, the KA-1 form is more stable than IE-1 form owing to having strong $NH \cdots O$ intramolecular hydrogen bonds at B3LYP/6-311++g(d,p) level of theory. On the other hand, the results of energy calculations for KA-1 and IE-1 forms at HSEH1PBE theory level have exactly same values. In the light of these results, the HSEH1PBE theory level may be more accurate to predict the intensity of $NH \cdots O$ and $N \cdots HO$ intramolecular hydrogen bonds of title compound in gas phase.

Table 1. The some molecular features for the possible stable keto-amine (KA) and imine-enol (IE) conformers of title compound at B3LYP/6-31g(d,p) and B3LYP/6-31+g(d,p) theory levels

Conformer	B3LYP/6-31g(d,p)					B3LYP/6-31+g(d,p)				
	μ_{TOTAL} (Debye)	$\Delta E(Total)$ (kcal/mol)	$\Delta E(SCF)$ (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	Ni (%)	μ_{TOTAL} (Debye)	$\Delta E(Total)$ (kcal/mol)	$\Delta E(SCF)$ (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	Ni (%)
KA-1	2.82	0.00	0.00	0.00	100.00	2.93	0.00	0.00	0.00	100.00
KA-2	2.10	11.73	11.65	11.14	00.00	2.45	11.33	11.22	10.76	00.00
KA-3	1.48	12.10	12.12	11.71	00.00	1.37	12.11	11.84	11.72	00.00
KA-4	3.39	13.44	13.23	14.24	00.00	3.38	13.62	13.36	13.90	00.00
KA-5	2.98	24.47	15.19	15.20	00.00	3.05	14.77	14.83	13.29	00.00
IE-1	3.70	0.00	0.00	0.00	100.00	3.88	0.00	0.00	0.00	100.00
IE-2	4.14	7.28	5.46	7.82	00.00	4.27	6.90	5.06	7.05	00.00
IE-3	5.53	14.98	14.70	15.36	00.00	5.80	14.46	14.22	14.55	00.00
IE-4	5.73	19.15	18.84	19.58	00.00	6.16	18.22	17.92	18.00	00.00
IE-5	2.48	23.32	22.44	23.64	00.00	2.69	22.55	21.79	22.42	00.00

The total electronic energy (Total), self-consistent field (SCF), and Gibbs free energy (ΔG) of the conformers were defined with regard to calculated value of the keto-amine-1 (KA-1) or imine-enol-1 (IE-1) conformers. Ni, is the percentage value of Boltzmann weighting factors obtained as a result of population analysis.

Table 2. The some molecular features for the possible stable keto-amine (KA) and imine-enol (IE) conformers of title compound at B3LYP/6-311++g(d,p) and HSEH1PBE/6-311++g(d,p) theory levels

Conformer	B3LYP/6-311++g(d,p)					HSEH1PBE/6-311++g(d,p)				
	μ_{TOTAL} (Debye)	$\Delta E(Total)$ (kcal/mol)	$\Delta E(SCF)$ (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	Ni (%)	μ_{TOTAL} (Debye)	$\Delta E(Total)$ (kcal/mol)	$\Delta E(SCF)$ (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	Ni (%)
KA-1	3.00	0.00	0.00	0.00	100.00	2.59	0.00	0.00	0.00	100.00
KA-2	2.51	10.72	10.66	10.21	00.00	2.27	12.41	11.96	12.09	00.00
KA-3	1.46	11.60	11.40	11.29	00.00	1.03	12.91	12.28	12.43	00.00
KA-4	3.43	12.95	12.76	13.03	00.00	3.22	13.50	12.90	14.00	00.00
KA-5	3.14	14.08	14.17	13.70	00.00	2.80	15.20	14.78	15.47	00.00
IE-1	3.84	0.00	0.00	0.00	100.00	2.59	0.00	0.00	0.00	100.00
IE-2	4.09	5.79	4.27	6.03	00.00	4.00	12.16	8.70	12.50	00.00
IE-3	5.65	13.51	13.4	13.66	00.00	5.65	16.06	16.37	16.08	00.00
IE-4	6.16	17.11	17.03	16.92	00.00	7.31	19.99	20.26	19.82	00.00
IE-5	2.66	21.78	21.23	21.67	00.00	3.42	25.27	25.03	25.18	00.00

The total electronic energy (Total), self-consistent field (SCF), and Gibbs free energy (ΔG) of the conformers were defined with regard to calculated value of the keto-amine-1 (KA-1) or imine-enol-1 (IE-1) conformers. Ni, is the percentage value of Boltzmann weighting factors obtained as a result of population analysis.

III.CONCLUSION

The conformational behaviour of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] compound was investigated in this study for the first time. Results of relative energy calculations for gas phase indicate that KA-1 tautomeric form is the most stable conformer in keto-amine forms of N,N'-phenylenediylbis[3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione] compound. In terms of imine-enol form of title compound, IE-1 tautomeric form is the most stable conformer. Furthermore, the relative energies of other conformers at B3LYP and HSEH1PBE theory levels are larger than 4.0 kcal/mol. Therefore, Boltzmann weighting factors for population analysis of the other eight conformers could be neglected and these results suggest that conformational energy barrier is independent of the methods or basis sets.

REFERENCES

- [1] Gilli, P., Bertolasi, V., Ferretti, V. and Gilli, G., "Evidence for Intramolecular N-H...O Resonance-Assisted Hydrogen Bonding in β -Enaminones and Related Heterodienes. A Combined Crystal-Structural, IR and NMR Spectroscopic, and Quantum-Mechanical Investigation", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 10405-10417, 2000.
- [2] Guo, Z.J., Faraglia G. and Sitran, S., "Palladium(II) and platinum(II) complexes with N-substituted methionines" *Trans. Met. Chem.*, vol. 20, pp. 91-96, 1995.
- [3] Prakash, O., Kumar, A. and Singh S.P., "Synthesis of Heterocyclic Compounds from the Reactions of Dehydroacetic Acid (DHA) and Its Derivatives", *Heterocycles* vol. 63, pp. 1193-908, 2004.
- [4] Luo, H., Liu, S., Rettig, S.R. and Orvig, C., "Rhenium and technetium complexes from pentadentate (N_3O_2) and tetradentate (N_2O_2) Schiff base ligands", *Can. J. Chem.*, vol 73, pp. 2272-2281, 1995.
- [5] Tan, S.-F., Ang, K.-P., Jayachandran, H.-L., Jones, A.J. and Berg, W.R., " 1H , ^{13}C , and ^{15}N nuclear magnetic resonance studies on the tautomerism of the Schiff's bases of 3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione and 3,5-diacetyltetrahydropyran-2,4,6-trione", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, vol. 1, pp. 513-521, 1982.
- [6] Cindrić, M., Novak, T.K. and Užarević, K., "Molecular and crystal structures of *N,N'*-propylene- and *N,N'*-phenylene-diylbis [3-(1-aminoethyl)-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione]", *J. Mol. Struct.*, vol. 750, pp. 135-141, 2005.
- [7] Užarević, K., Rubčić, M., Stilinović, V., Kaitner, B., and Cindrić, M., "Keto-enol tautomerism in asymmetric Schiff bases derived from *p*-phenylenediamine", *J. Mol. Struct.*, vol. 984, pp. 232-239, 2010.
- [8] Mopac-PM3 and PM5 implemented in CAChe WorkSystem Pro. ver. 7.5.0 for Windows, Fujitsu Co. Ltd., Japan, 2006.
- [9] Frisch, M.J., et al, Gaussian 03 Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004..
- [10] Ünal, A., Şenyel, M. and Şentürk, Ş., "Conformational analysis and vibrational spectroscopic investigation of 3-phenylpropylamine", *Vib. Spectrosc.*, vol. 50, pp. 277-284, 2009.
- [11] Okur, M., Albayrak, N., Tamer, Ö., Avcı, D. and Atalay Y., "A theoretical study on *N'*-[(*Z*)-(4-Methylphenyl)Methylidene]-4-Nitrobenzohydrazide (NMPMN)", *Braz. J. Phys.*, vol. 48, pp. 398-405, 2018.
- [12] Ünal, A. and Okur, M., "Theoretical and experimental vibrational spectroscopy study on rotational isomer of 4-phenylbutylamine", *AIP. Conf. Proc.*, vol. 1815, pp. 100006-1-100006-4, 2017.

Araştırma Makalesi/Research Article

Photo-Isomerization and Decarboxylation of 2-Amino-5-Chlorobenzoic Acid in Argon Matrix

Nihal KUŞ^{1*}

Geliş / Received : 26/09/2018

Revize / Revised : 12/11/2018

Kabul / Accepted : 13/11/2018

Abstract- In this work, 2-amino-5-chlorobenzoic acid (ACIBA) was studied for the first time using matrix isolation spectroscopy in solid argon matrix at 15 K. The molecule has four different conformers, differing by internal rotation about the C-C and C-O bonds. The lowest energy form (O=C-C-C dihedral angle of 0°) was experimentally observed in the IR spectra of the as-deposited ACIBA matrices. UV irradiation at $\lambda > 234$ nm of the matrix-isolated compound was found to lead to conversion of this conformer into the other conformers and also to decarboxylation of the compound, with production of CO₂. The data of the experimental infrared spectrum results on matrix isolated ACIBA were compared with theoretical calculated results.

Keywords- Matrix isolation IR spectroscopy, 2-Amino-5-Chlorobenzoic Acid, Photoisomerization, Decarboxylation.

I. INTRODUCTION

Benzoic acid is a colorless and one of the simplest aromatic compound containing one monocyclic ring with carboxylic acid group. It is mostly used for food preservative and treatment of certain diseases, for instance, fungus, acne, and tinea [1]. Low temperature matrix isolation infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon were studied by Reva and his co-workers. They found that molecule had two conformers with syn and anti form and also, they investigated hydrogen bond interactions by annealing the molecule [2, 3]. 2-chlorobenzoic acid molecule, a derivative of benzoic acid, was examined by matrix isolation spectroscopy and two conformations were found in two different cis positions [4]. UV-induced stimulation of the matrix isolated α -ketocarboxylic acid molecule resulted in less stable conformation with the hydrogen tunneling [5].

Decarboxylation was observed in many matrix isolation experiments. α -pyron was one of the first low temperature studies investigated by the research groups, using matrix isolation spectroscopy [6-9]. As a result of photochemistry of α -pyron, aldehyde ketene (open ring), dewar isomer and decarboxylation of compound were observed and investigated (Figure 1).

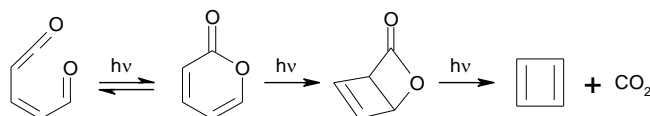


Figure 1. Photochemistry channel of α -pyrone

In our previous study, 2-Chloro-6-fluorobenzoic acid molecule was studied by matrix isolation method. Three different conformers were found depending on the location of the CCOH group. The formation of decarboxylation was achieved with sufficient amount of UV irradiation. 1-chloro-3-fluorobenzene molecule was observed with CO₂ [10] as a photoproducts. Another decarboxylation reaction was observed in matrix isolated serine molecule. When compound was exposed to UV irradiation ($\lambda > 200$ nm), CO₂ was observed around 2340 cm⁻¹ and also other photogenerated species [11, 12]. As a result of photodecomposition of phenylalanine molecule, the CO₂ product and phenethylamine were observed [13]. Upon laser/MOPO irradiation at 335 and

^{1*}Corresponding Author: nkus@anadolu.edu.tr

Physics, Science Faculty, Eskisehir Technical University, Yunus Emre Campus, Eskisehir, Turkey.

345 nm to the matrix isolated N-Salicylidene-p-carboxyaniline, one of the photo products was CO₂. Furthermore, experimental process, decarbonylation reaction occurred and CO characteristic band was observed about 2130 cm⁻¹ spectral region [14].

In this study, matrix isolation experiments of 2-amino-5-chlorobenzoic acid were done based on the principle of trapping molecules into the cell part of the matrix cage without reaction with inert gas. The best of our knowledge, ACIBA was studied for the first time by low temperature spectroscopy in argon matrix at 15 K. No data have been reported about the photochemistry of ACIBA. UV irradiation at $\lambda > 234$ nm of the matrix-isolated molecule was resulted the conversion of into the other less stable conformers and also to decarboxylation of the molecule, with production of CO₂ and 2-amino-5-chlorobenzene (ACIB), whose vibrational frequencies could be identified in the spectra of the UV-irradiated matrix. The analysis of the experimental data on matrix isolated ACIBA was supported by extensive quantum chemical calculations .

II. PHOTOCHEMISTRY OF ISOLATED ACIBA IN ARGON MATRIX

In this study, photochemistry of monomeric ACIBA in low temperature matrix was focused and interpreted. Matrix isolation experiments were achieved in Laboratory for Molecular Cryospectroscopy and Biospectroscopy (LMCB) at Coimbra University. The argon matrix was prepared by codeposition of ACIBA vapors with nitrogen onto the cold CsI window of the cryostat (15 K). The infrared spectra were taken in the range of 4000–400 cm⁻¹. Compound deposition was finished when the matrix reached a sufficient thickness. The matrix was irradiated with a power of 300 W of 500 W Hg(Xe) arc lamp and recorded after 3, 6, 9, 12, and 15 min of irradiation. When compound was completely deposited in argon at 15 K, only most stable conformer was appeared in the argon matrix spectrum. The other three conformations with high energy were observed after UV irradiation with $\lambda > 234$ nm.

The equilibrium geometries of the ACIBA molecule and the optimizations of the photo products were run by Gaussian 09 programme [15] using split valans triple zeta basic set density functional theory (DFT) with the 6-311++G(d,p) basis set [16, 17]. The B3LYP density functional theory, which is the three-parameter used for the calculation of DFT, gradient change correlation of Becke (Becke, 1988) and Lee, Yang, Parr [18–20] was used successfully. Potential energy profile allowed us to obtain four different conformers of the ACIBA by interconversion between C-C and C-O bonds. Conformer (I) was computed to be more stable than the other forms by 12.3 (C–C–C=C dihedral angle is 177.8°), 29.1 (C–C–O–H dihedral angle is 10.4°) and 38.0 kJ mol⁻¹ (C–C–O–H dihedral angle is 356°) with zero point vibrational energy (ZPE), respectively.

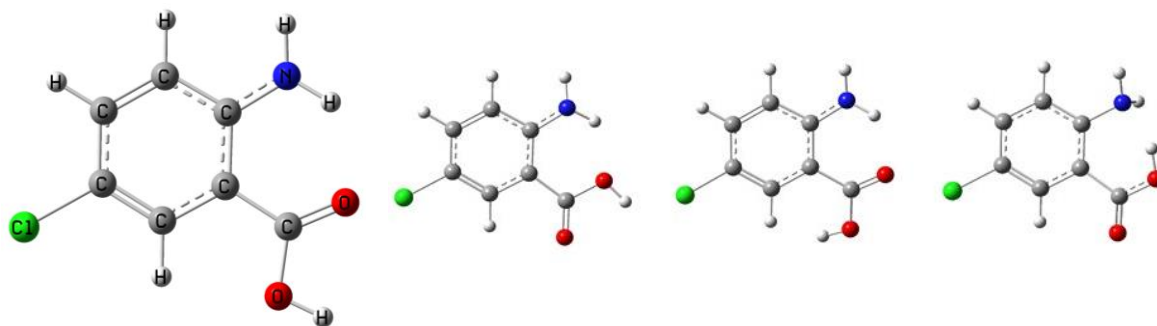


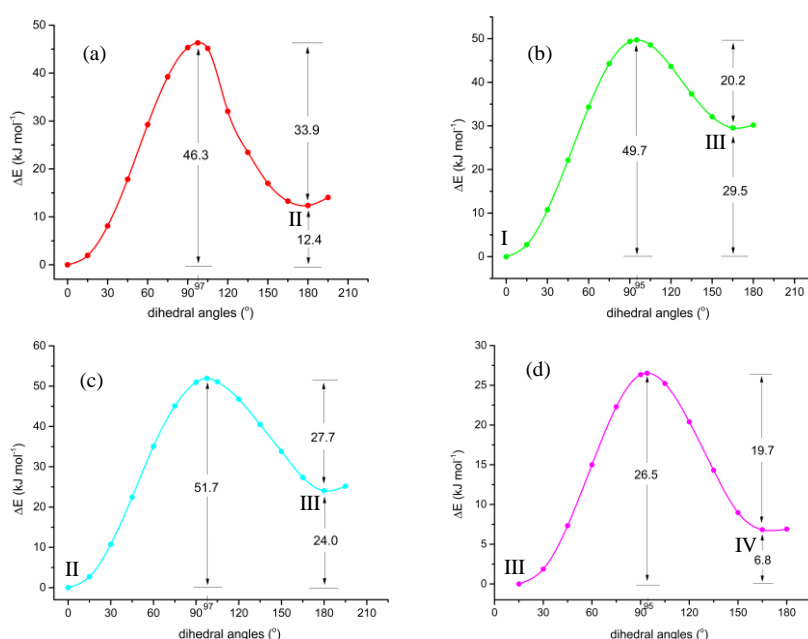
Figure 3. Optimized geometry at DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) of ACIBA (most stable form) with symbols and its conformers.

Relative energies and dipole moments of all conformers of the ACIBA are given in Table 1. As seen in the table, relative energies and the dipole moment of the conformer IV was found to be higher than other conformations.

Table 1 – Assignments of IR spectra of ACIBA (1800-1400 cm^{-1} spectral region) isolated in an argon matrix, and calculated spectra of ACIBA conformers using (scaled by 0.978) DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p).

	Simetri	ΔE_{el}	$\Delta E_{(\text{ZPV})}$	ΔG_0	Dipole moment
ACIBA-I	C1	0.00	0.00	0.00	2.24
ACIBA-II	C1	12.30	12.27	11.92	4.77
ACIBA-III	C1	29.41	29.10	29.15	3.22
ACIBA-IV	C1	36.24	38.00	38.45	6.79

The B3LYP/6-311++G(d,p) calculated barrier energies of the conformations are shown in Figure 4. The calculated barrier energy resulting from rotation around the C-C bound was 46.3 kJ mol^{-1} , for reverse processing it was 33.9 kJ mol^{-1} (Figure 3-a). The barrier energies between conformers I \rightarrow III, II \rightarrow III and III \rightarrow IV were calculated 49.7 , 51.7 and 26.5 kJ mol^{-1} , respectively. In case of reverse barrier energies were 20.2 , 27.7 and 19.7 kJ mol^{-1} , respectively (Figure 3-b, c, d).

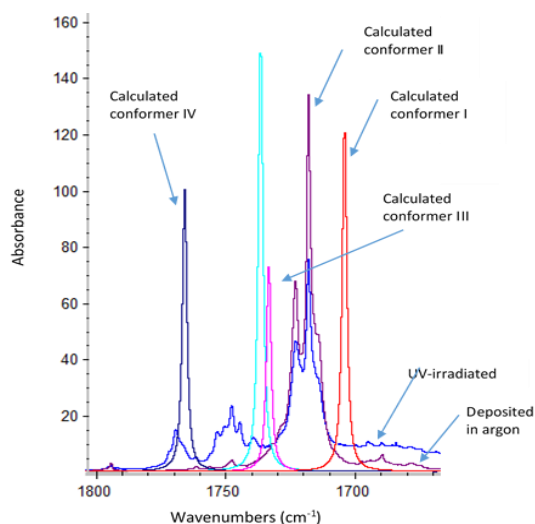
**Figure 3.** The B3LYP/6-311++G(d,p) calculated potential energy profile for interconversion between C-C (a, d) and C-O (b, c) bonds of ACIBA with barrier energies (kJ mol^{-1}).

Matrix-isolated ACIBA was exposed to UV-irradiations with different cut-off filters ($\lambda > 375$, 337 , 283 , 234 nm) or directly to the quartz window. There was not observed any changes in the spectrum while molecule was irradiated with $\lambda > 375$, 337 , 283 nm . The energy given by UV irradiation was sufficient and since the electrons in the molecule were excited from the ground state to the excited state. However, changes started to occur when the sample was irradiated with $\lambda > 234 \text{ nm}$. Quantum chemical calculations were used to analyze the spectra for all conformers. After comparing the experimental and calculated spectra, the experimentally observed spectra were determined to belong to the other three conformers II, III and IV (Figure 5 and 6, Table 2). In this case, some of the spectra intensity decreased while the others increased.

Table 2 – Assignments of IR spectra of ACIBA (1800-1400 cm⁻¹ spectral region) isolated in an argon matrix, and calculated spectra of ACIBA conformers using (scaled by 0.978) DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p).

Argon matrix	ACIBA-I calculated		UV-irrad.	ACIBA-II calculated		UV-irrad.	ACIBA-III calculated		UV-irrad.	ACIBA-IV calculated		Assignment	
	ν	I^R	$\lambda > 234$ nm	ν	I^R	$\lambda > 234$ nm	ν	I^R	$\lambda > 234$ nm	ν	I^R		
15K													
	ν	I^R		ν	I^R		ν	I^R		ν	I^R		
	1723-1719	1705	410.2	1754-1745	1737	461.8	1740	1734	356.0	1770	1766	374.7	ν C=O
	1620	1617	117.0	1624	1622	177.3	n.obs.	1618	128.2	n.obs.	1626	27.7	ν ring(1)
	1587	1584	180.1	1605	1603	62.9	1585	1583	160.8	n.obs.	1594	19.4	δ NH ₂ , ν ring(2)
	1557	1549	103.9	n.obs.	1558	19.6	n.obs.	1548	69.7	n.obs.	1566	5.1	ν ring(3), δ NH ₂
	1488	1474	91.6	1498	1479	205	1494	1478	103.0	1490	1474	79.1	δ C1-H7, δ C6-H9, δ C1-H7
	1415	1409	15.1	1432-1430	1421	121.7	n.obs.	1411	27.4	1448	1414	417.7	δ OH, δ C6-H9

Frequencies (ν) in cm⁻¹; calculated infrared intensities in km mol⁻¹; ν , stretching, δ , in-plane bending, n.obs., not observed, see Figure 1 for atom numbers of ACIBA.

**Figure 5.** C=O spectral region for deposited compound in argon matrix; UV-irradiated with $\lambda > 234$ nm and calculated spectra for conformers I, II, III and IV.

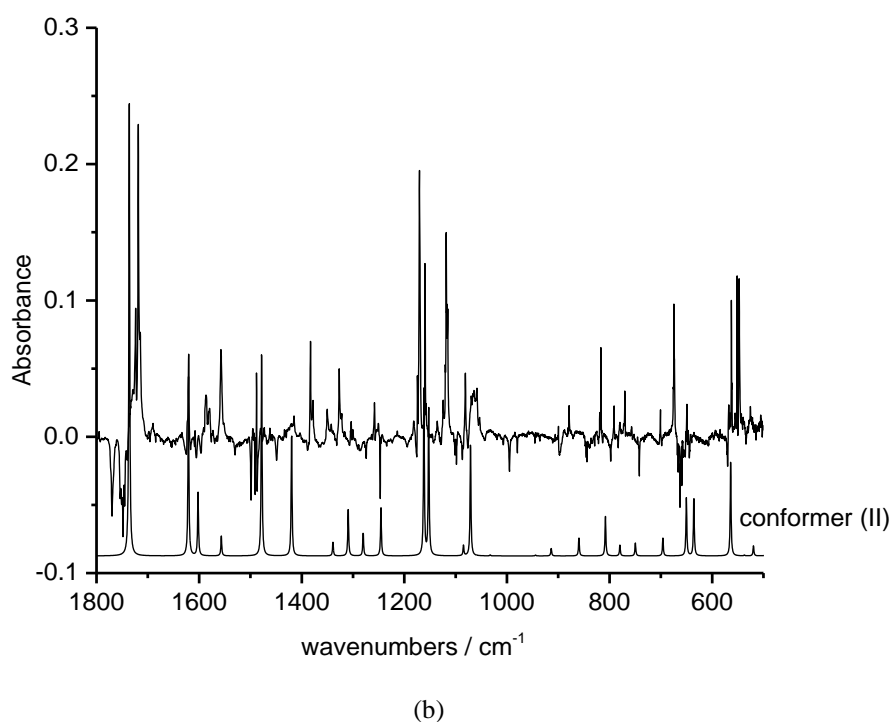
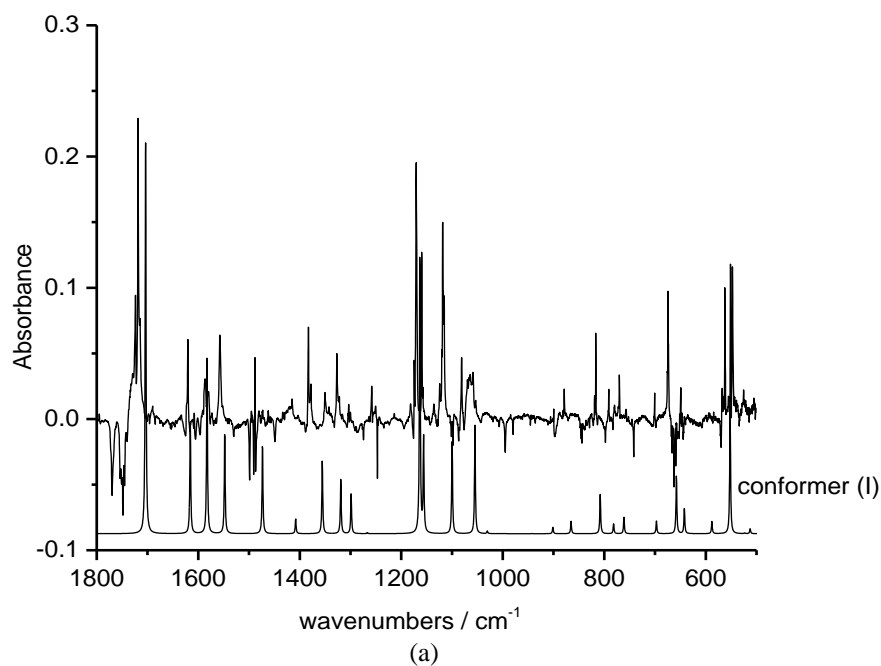
Experimental matrix isolation (deposited and UV-irradiated) spectra and calculated spectra (1800-1400 cm⁻¹ spectral region) are given in Table 2. In the table, only the spectral region with a high intensity was taken. It shows that all the conformers are trapped within the argon matrix at 15 K. As can be seen in Figure 5 and Table 2, the C=O region can be compared in detail.

Table 2 – Assignments of IR (UV-irradiated) and calculated spectra of ACIB + CO₂ (most intensity spectral region) using (scaled by 0.978) DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p).

ACIB		CO ₂		UV-irrad. To quartz	Assignment
calculated					
ν (cm ⁻¹)	I (km mol ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	I (km mol ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	
		2365	655	2345	ν CO ₂
1628	121.8			1624	δ NH ₂
1491	157.0			1496	ν CN, δ CH
1273	87.0			1291	δ CH

ν , stretching, δ , in-plane bending, see Figure 6 for ACIB and CO₂.

The most intense band of CO₂ was observed experimentally at 2345 cm⁻¹ and calculated computationally at 2365 cm⁻¹ (Table2, Figure 5). Calculated ACIB and CO₂ spectrum fits well with the experimentally observed one.



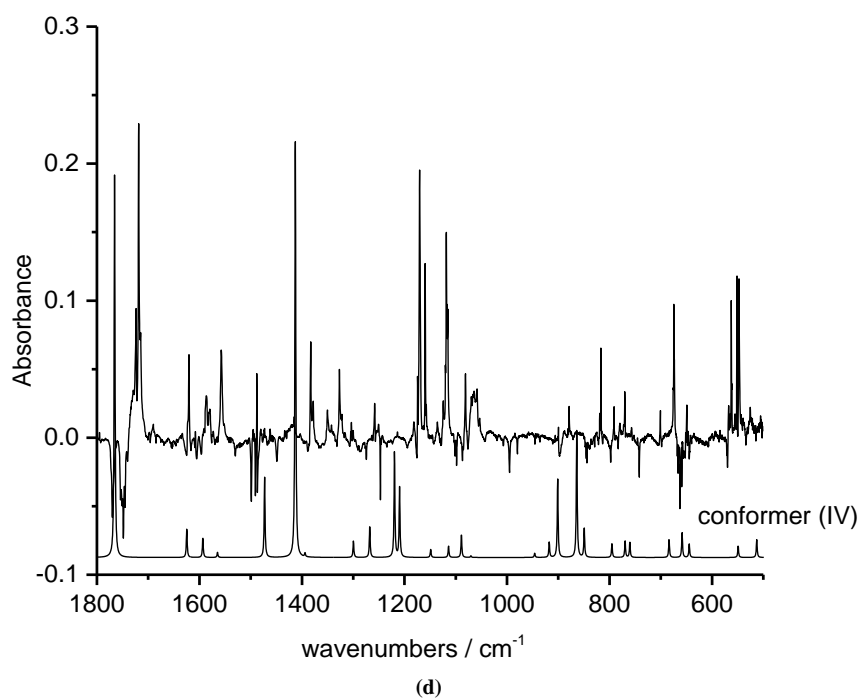
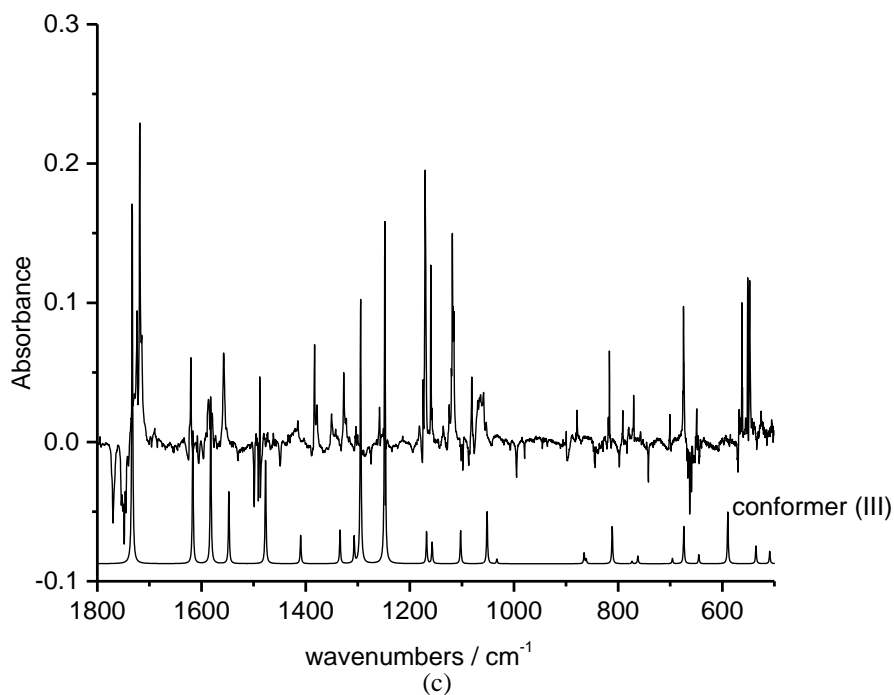


Figure 6. Difference spectra of experimental matrix isolated ACIBA in solid argon minus UV irradiated with $\lambda > 234$ nm (top), Calculated spectrum for all conformers at DFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) level (conformer I, II, III, IV).

Frequency analysis of the conformers were performed using the data obtained from the result of out file of the Gaussian Program. The results of the analysis are given in Table 2. Upon UV irradiation matrix-isolated compound has been shown directly to quartz, the started to decompose, with evolution of CO_2 and formation of 2-amino-5-chlorobenzene (Figure 7, Table 2) .

In our previous work, matrix isolated coumarin in argon was exposed to UV-irradiation ($\lambda > 200$ nm). Decarboxylation of the molecule was observed and products of benzocyclobutadiene and CO_2 [21]. However, in 3-acetamido-coumarin only the open-ring ketene and the decarboxylation reactions were shown in the matrix spectra, while Dewar isomer photoproduction was not occur [22]. Similar results were observed for 2-pyrone-3-carboxylate [23]. UV-irradiation ($\lambda > 234$ nm) of the matrix isolated 3-furaldehyde was analysed and resulted in conformational change. When compound was irradiated at higher energy directly to the quartz window, decarboxylation of the compound was observed with products of two C_3H_4 isomers (cyclopropene and propadiene), furan, and cyclopropene-3-carbaldehyde [24].

Calculated infrared spectrum by the B3LYP/6-311++G(d,p) for ACIB fit very well with the experimental UV irradiated matrix isolated compound, both concerning intensities and relative position of bands (Figure 6). Before UV irradiation experiments between $7000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, compound was irradiated with near infrared (NIR) light and overtone ($2\nu_{\text{O-H}}$) band appeared on the NIR spectra about 6100 cm^{-1} spectral region. The aim was to obtain other conformations of ACIBA by exciting the OH band. However, no changes in the spectrum was observed.

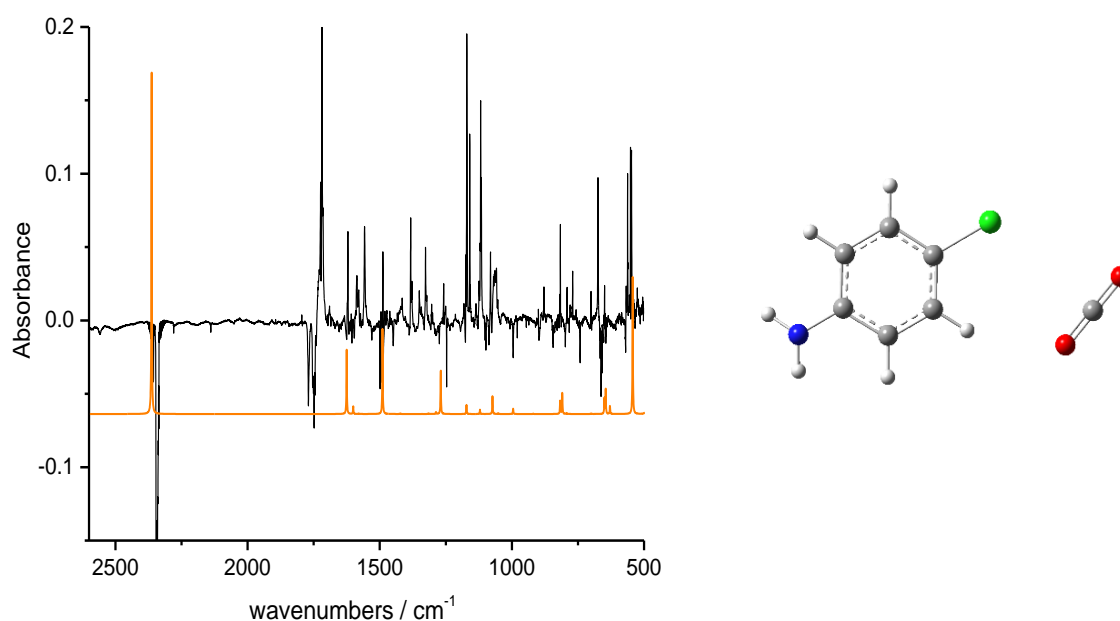


Figure 7. Left: Difference spectrum of deposited minus UV irradiated ACIBA (top) and decarboxylation of the compound, with production of CO_2 and 2-amino-5-chlorobenzene (ACIB; below). Right: Scheme of ACIB + CO_2

The Spectra with different intensities at different regions were observed after 3 min. in the matrix. Every step of UV irradiation time was increased by 3 minutes. Density functional theory calculations were carried out to evaluate the experimental and calculated data of photoproducts. New peaks appeared with decarboxilation in the spectrum when matrix isolated ACIBA was irradiated with UV light just for 3 minutes. The difference spectrum (matrix isolated spectra minus UV-irradiated spectra) of products (Figure 7) were compared with the calculated spectra of ACIB. In the calculated results, it was proved that strong CO_2 absorption bands between $2348\text{-}2336\text{ cm}^{-1}$ spectral region were in the same region at UV-induced matrix experiment (Figure 8).

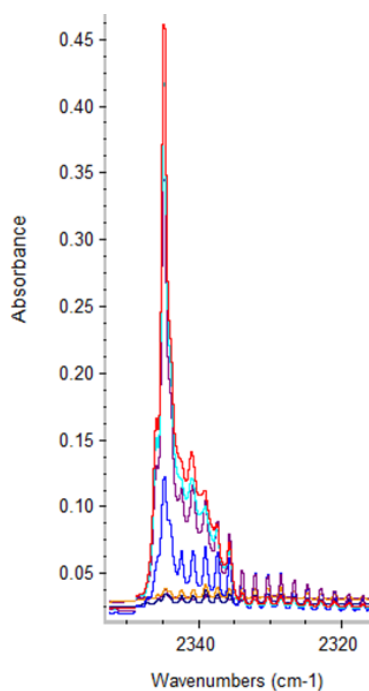


Figure 8. CO₂ absorption bands resulting from UV irradiation (increased by 3 minutes at each step).

III. CONCLUSIONS

In this work, experimental studies of ACIBA were performed by matrix isolation infrared spectroscopy in solid argon. The spectra of the four conformations were observed after the molecule was deposited in the solid argon. In order to obtain optimized molecule, *ab-initio* quantum chemical calculations were made on the computer using DFT method and B3LYP hybrid functional with 6-311++G(d,p) basis set. The minimum energies of the four conformers were found from the potential energy calculation results and their infrared spectra were plotted to compare with the experimental results. Four different conformers were observed using in situ UV irradiations ($\lambda > 234$ nm) in a low temperature (15 K) argon matrix spectra. As a result of the decarboxylation reaction, new photo product, ACIB and CO₂ were observed at the same time with conformers. The results of the experiment were well matched to the calculations. The experiment thought to be repeated in the future, using NIR light sources in the nitrogen or xenon matrices to investigate if different photoproducts can be formed.

ACKNOWLEDGMENT

I trully appreciate all the help of Prof. Dr. Rui Fausto also giving opportunity to do matrix isolation experiments in LMCB laboratory of Coimbra University.

REFERENCES

- [1] Mason G. F., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 27, pp. 613–614, 1905.
- [2] Stepanian S.G., Reva I. D., *Journal of Molecular Structure*, vol. 349 pp. 337-340, 1995.
- [3] Stepanian S.G., Reva I. D., Radchenko E.D., Sheina G. G., *Vibrational Spectroscopy*, vol 11, pp. 123-133, 1996.
- [4] Nishino S and Nakata M. *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, pp. 7041–7047, 2007.
- [5] Gerbig D. and Schreiner P. R., *J. Phys. Chem. B*, vol. 119 (3), pp 693–703, 2015.
- [6] Lin, C.Y., and Krantz, A., “Matrix preparation of cyclobutadiene” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 19, pp. 1316, 1972.
- [7] Chapman, O.L., McIntosh, C.L., and Pacansky, J., “Photochemical transformations. XLVII. Photochemistry of .alpha.-pyrone in argon at 8.deg.K” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, pp. 244-246, 1973.

- [8] Pong, R.G.S., and Shirk, J.S., "Photochemistry of α -pyrone in solid argon", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, pp. 248-249, 1973.
- [9] Breda, S., Reva, I., Lapinski, L., and Fausto, R., "Matrix Isolated FTIR and Theoretical Study of α -pyrone Photochemistry", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 929-937, 2004.
- [10] Kuş N., *Anadolu Univ. J. of Sci. and Technology A-Appl. Sci. and Eng.* vol. 18 (2) pp. 315-322, 2017.
- [11] Jarmelo S., Lapinski L., Nowak M. J., Carey P. R. , Fausto R., *J. Phys. Chem. A*, vol. 109 (25), pp. 5689-5707, 2005.
- [12] Jarmelo S., Fausto R., *J. Mol. Struct.*, vol. 786, pp. 175-181, 2006.
- [13] Kaczor A., Reva I. D., Proniewicz L. M., Fausto R., *J. Phys. Chem. A*, vol. 110 (7), pp. 2360-2370, 2006.
- [14] Mihaela A., Kuş N., Cozan V., and Fausto R., *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, pp. 9121-9132, 2015.
- [15] Frisch M. J. et al., Gaussian 09W (G09) computational chemistry program, *Gaussian Inc.*, Wallingford CT, 2016.
- [16] Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., and Pople J. A., "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions", *J. Chem. Phys.*, vol. 72, pp. 650-654, 1980.
- [17] McLean A. D. and Chandler G. S., "Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18", *J. Chem. Phys.*, vol. 72, pp. 5639-5648, 1980.
- [18] Becke A. D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [19] Lee C., Yang W., and Parr R. G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785, 1988.
- [20] Vosko S. H., Wilk L., and Nusair M., "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Can. J. Phys.* vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.
- [21] Kuş N., Breda S., Reva I., Tasal E., Oğretir C. and Fausto R., "FTIR Spectroscopic and Theoretical Study of the Photochemistry of Matrix-isolated Coumarin", *Photochem. Photobiol.*, vol. 83, pp. 1237-1253. Erratum: *ibidem*, vol. 83, pp.1541 2007.
- [22] Kuş, N., Breda, S., and Fausto, R., "In situ direct photoproduction of ketenes from substituted coumarins isolated in solid argon: The case of N-(2-oxo-2H-chromen-3-yl)acetamide", *J. Mol. Struct.*, vol. 81, pp. 924-926, 2009.
- [23] Reva, I.D., Nowak, M.J., Lapinski, L., and Fausto, R., "Photoinduced transformation of matrix-isolated methyl 2-pyrone-3-carboxylate into methyl 2-pyrone-5-carboxylate via intramolecular hydrogen shift in open-ring aldehyde-ketene", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 452, pp. 20-28, 2008.
- [24] Kuş N., Reva, I., and Fausto, R., "Photoisomerization and Photochemistry of Matrix-Isolated 3-Furaldehyde", *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 12427-12436, 2010.

Araştırma Makalesi/Research Article

L-Piroglutamik Asit Molekülünün TD-DFT ve NBO Analizleri

TD-DFT and NBO Analyses of L-P1yroglutamic Acid

Nihal Kuş^{1*}, Saliha Ilıcan²

Geliş / Received : 19/10/2018

Revize / Revised : 08/11/2018

Kabul / Accepted : 13/11/2018

Öz- Bu çalışmada, L-piroglutamik asit (L-PGA) molekülünün konformasyonları yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) B3LYP/6-311++G(d,p) seti yaklaşımı ile optimize edilmiş ve potansiyel enerji eğrilerinden bariyer enerjileri hesaplanmıştır. L-PGA, minimum enerjiye sahip kararlı durumda dört konformasyonu olup, I. konformasyonun en kararlı yapıda olduğu bulunmuştur. Molekülün II, III ve IV. konformasyonlarının bağlı elektronik enerjileri farkı, sırasıyla 3.5, 12.6 ve 25.6 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Doğal bağ orbital (NBO) analizi ile Gaussian programına entegre NBO 3.1 programı ile incelenmiştir. Schrödinger kuantum mekanik denklemleri ile L-PGA molekülünün dalga fonksiyonu çözümlenerek ve zamana-bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) kullanılarak, uyarılma durum enerjileri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler- L-piroglutamik Asit, NBO, TD-DFT.

Abstract- In this study, L-pyroglutamic acid (L-PGA) conformers were optimized at the density functional theory (DFT) by using B3LYP/6-311++G(d,p) level of approximation and also, barrier energy was calculated using potential energy curves. L-PGA has four conformers with minimum energies in stable form. Conformer I has the most stable form. Conformers II, III and IV are 3.5, 12.6 and 25.6 kJ mol⁻¹ with the relative electronic energy, respectively. Natural bond orbital (NBO) analysis was performed using NBO 3.1, as implemented in Gaussian Programme. The excited state energies of L-PGA were calculated solving the time-dependent Schrödinger equation for the wavefunction for L-PGA and calculations were done using time-dependent density functional theory (TD-DFT).

Keywords- L-pyroglutamic Acid, NBO, TD-DFT.

I. GİRİŞ

Glutamin, kanda en fazla miktarda bulunan metabolitlerden biri olup, bütün serbest amino asitlere kıyasla, %20 daha fazla konsantredir. Biyoenerjik özelliği olan glutamin, oksidatif strese karşı hücre savunmasının desteklenmesi ve enerji ve makromoleküllerin üretiminde glikoz metabolizmasının tamamlayıcısı olarak hemen hemen tüm temel metabolik fonksiyonlarda rol almaktadır. Bunların yanında, kan analizlerinin doğru olarak yapılabilmesi için bir biyomarker gibi görev yapar. Glutamin son zamanlarda hücre ve doku yenilenmesine katkısı, aynı zamanda hayvanlarda ve insanlarda fizyolojik rolü nedeniyle bilimsel ilgi odağı olmuştur [1-3].

L-piroglutamik asit (2-pirolidon-5-karboksilik asit; L-PGA), glutamik asidin omega karboksilik fonksiyonunun amin grubuna yoğunlaşmasına karşılık gelen bir amino asit kalıntısıdır. Diğer bir deyişle L-PGA, glutamik asidin ve g-glutamil döngüsünün bir parçasının siklik bir türevidir [2, 4]. Beyin, göz, plazma ve serebrospinal sıvılarda serbest formda bulunur. L-PGA ayrıca, çeşitli peptitlerin, örneğin tirotropinlifiye edici hormonun (TRH) bir terminal bileşenidir ve amino asit terminalinin bu pirolidonil modifikasyonu, tiroid hormonunun metabolizmasında önemli bir rol oynar [5, 6].

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: nkus@anadolu.edu.tr

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

²İletişim: salihailican@gmail.com

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

Merkezi sinir sisteminde L-PGA'nın sistemik uygulaması, davranışsal çalışmalarda yaşlı farelerde öğrenme ve belleği geliştirdiği rapor edilmiştir [7]. Issa ve ark., L-PGA molekülünü sentezleyerek kızılötesi (IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopik analizlerini yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada X-ışını kırınım deney sonuçlarından, bu molekülün kristal yapısının ortorombik olduğu, $P2_12_12_1$ uzay grubuna bağlı ve birim hücre boyutlarının $a=9,0080\text{Å}$, $b=13,4411\text{Å}$ ve $c=14,6521\text{Å}$ olduğu bulunmuştur. Teorik olarak molekül yapısının incelenmesi etanol çözücüsü içinde, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elektronik özellikleri belirlenmiştir [8].

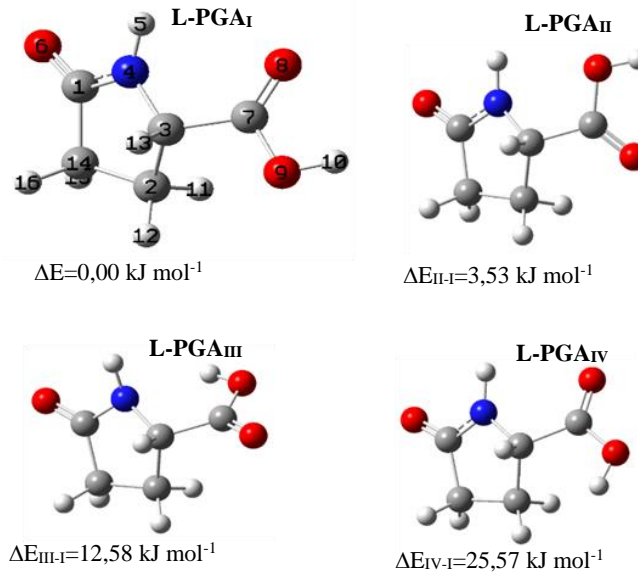
Bu çalışmada, L-PGA molekülü zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli ve doğal bağ orbital analizleri ile teorik olarak gaz fazında incelenmiştir. L-PGA molekülüne ait, kararlı durumda, dört farklı konformasyon bulunmuş ve konformasyonlar için donör akseptör etkileşimleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları, hibritleşme durumları, doğal atomik yükleri, doğal bağ orbital (NBO) analizi ile B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak Gaussian programına entegre NBO 3.1 programı ile incelenmiştir. Zamana-bağlı yoğunluk fonksiyon teorisi (TD-DFT) hesaplarında, L-PGA molekülünün dalga fonksiyonu Schrödinger kuantum mekanik denklemleri ile çözülerek, uyarılma durum enerjileri bulunmuş ve konformasyonlara ait moleküler elektrostatik potansiyel yüzey (MEP) haritaları belirlenmiştir.

II. TEORİK HESAPLAMALAR

L-PGA molekülüne ait kuantum kimyasal hesaplamalar Gaussian 09 programı [9] kullanılarak gaz fazında yapılmıştır. Molekülün kararlı durumdaki konformasyonların denge geometrileri, yoğunluk fonksiyon teorisinin (DFT) 6-311++G(d,p) metodu ve B3LYP fonksiyonu kullanılarak elde edilmiştir. Bu yaklaşım, molekülün yapısı ve konformasyonlarının analizi için çok güçlü bir tekniktir. Konformasyonların bağlı kararlı olma durumu, Weinhold ve çalışma grubunun geliştirdiği ve Gaussian 09 programında uygulanabilirliği olan, NBO analizi ile NBO 3.1 programı kullanılarak yapılmıştır [10]. Uyarılmış durumların enerjileri, TD-DFT metodu ve B3LYP/6-311++G(d,p) yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır [11, 12]. Konformasyonların pozitif ve negatif yüklerinin yerleşimlerine ait MEP yüzeyleri çizilerek analiz edilmiştir.

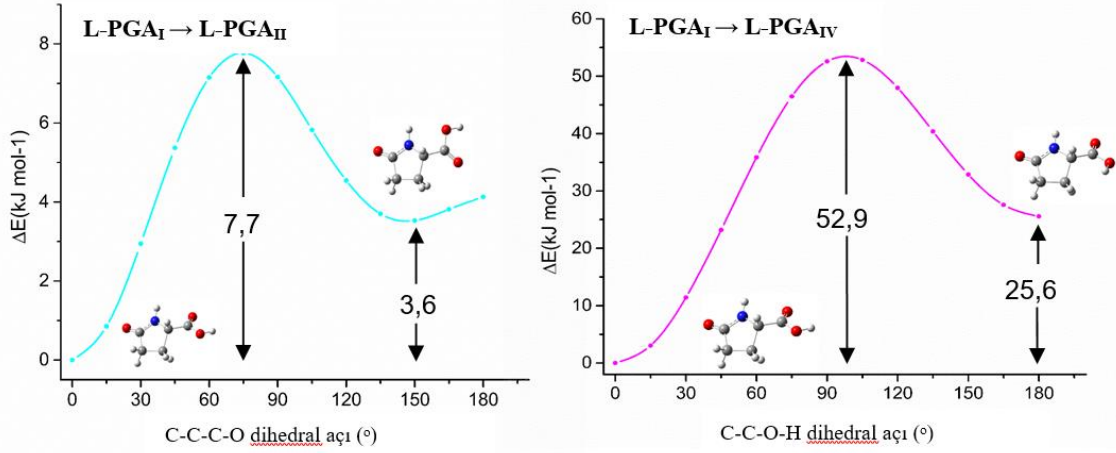
III. BULGULAR

Şekil 1'de L-PGA molekülünün B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş dört konformasyonunun geometrileri verilmiştir. Molekülün gaz fazı durumunda yapılan hesaplama sonuçlarına göre, konformasyonlara ait bağlı elektronik enerjileri (ΔE_{el}) sırasıyla 3,53, 12,58 ve 25,57 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur.



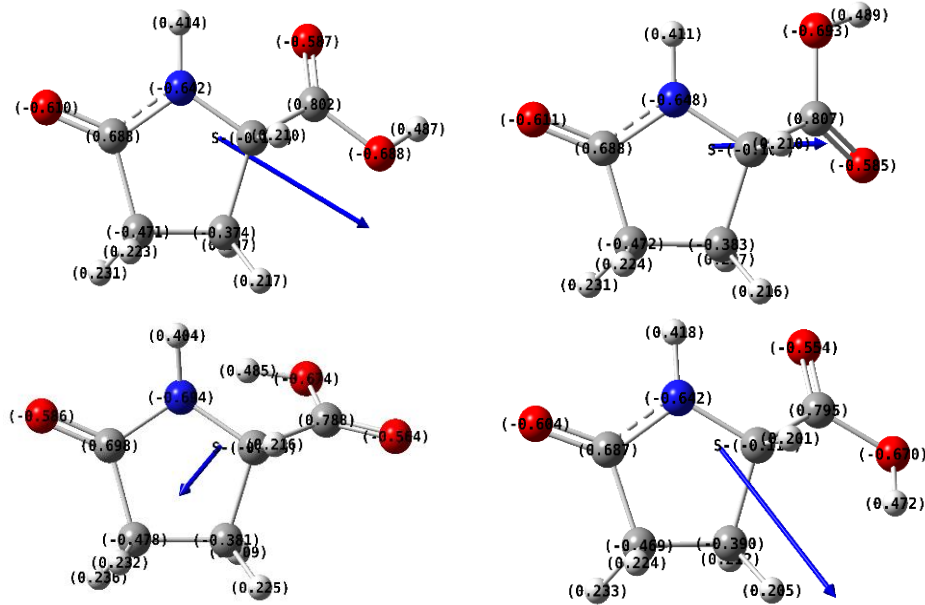
Şekil 1. L-PGA molekülünün optimize edilmiş konformasyonları (I, II, III, IV) ve bağlı elektronik enerjileri (Atomların numaralandırılmış hali L-PGA_I' de verilmiştir)

Moleküllerin minimum enerjilerinin oluşumu ile kararlı haldeki konformasyonları belirlemek için, C-O ve C-C bağları etrafında 15° açı ile dihedral dönmeler dikkate alınarak oluşan potansiyel enerji eğrileri Şekil 2’de verilmiştir. İkinci kararlı konformasyon olan L-PGA_{II}, C-C bağı etrafında dönme sonucu oluşmuş ve L-PGA_I→L-PGA_{II} için potansiyel kuyunun dibinden belirlenen enerji bariyeri $7,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($4,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ters işlem için), L-PGA_I→L-PGA_{IV} için ise $52,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($27,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ters işlem için) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak L-PGA molekülünün konformasyonları arasındaki bariyer enerjilerini gösteren potansiyel enerji grafikleri

Sıfır nokta düzeltilmiş enerjileri ile birlikte bağıl enerjileri ve Gibbs enerjileri Tablo 1’de verilmiştir. Sıcaklığın hesaba katılmasıyla (298K), bağıl Gibbs enerjilerine bağlı olarak konformasyonların popülasyon oranları da, minimum kararlılık durumlarına göre sıralanmıştır. Her bir konformasyonun dipol momentleri Tablo 1’de verilmiş olup, I. ve IV. konformasyona ait dipol momentlerin birbirlerine yakın değerinde ve diğer iki konformasyona göre daha büyük olduğu görülmüştür. Tüm konformasyonların yapıları C1 nokta grup simetrisinde bulunmuştur. L-PGA_I ve L-PGA_{II} konformasyonlarına ait dipol momentlerin birbirlerine yakın değerinde olduğu Tablo1’den görülmektedir. Bu durumun sebebi çift bağ yapan oksijenin halkadaki azota bağlı hidrojene yakın olma durumunda kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. L-PGA konformasyonlarının doğal atomik yükleri (e biriminde, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) ve dipol moment vektörlerinin yönelimleri (dipol moment vektörü $0,58$ çarpanı ile ölçeklendirilmiştir.)

Tablo 1. Konformasyonların hesaplanmış simetrisi, bağıl elektronik enerjileri (ΔE_{el}), sıfır nokta düzeltilmiş enerjileri ile birlikte (ΔE_0), ve oda sıcaklığındaki Gibbs enerjileri (ΔG_0) [dipol moment değerleri debye olarak, enerji değerleri kJ mol^{-1} olarak verilmiştir]

Konformasyon	Simetri	ΔE_{el}	ΔE_0	ΔG_0	Dipol moment
L-PGA _I	C1	0,00	0,00	0,00	5,0
L-PGA _{II}	C1	3,53	3,55	2,64	3,2
L-PGA _{III}	C1	12,58	13,96	15,85	2,1
L-PGA _{IV}	C1	25,57	24,64	24,61	5,6

Moleküllerde yük transferi, elektronik geçişler ve atomlar etkileşimleri incelemek için NBO yöntemi kullanılabilir. Bu yöntem kullanılarak hesaplanan L-PGA konformasyonlarının doğal atomik yükleri Tablo 2 ve Şekil 3'te verilmiştir. Tüm konformasyonlarda en yüksek pozitif doğal atomik yük değerleri C1 ve C7 atomlarında görülmektedir. Bunun nedeni, belirtilen her iki C atomu O atomuna çift bağ ile bağlanmıştır. En düşük negatif doğal atomik yük değerleri ise N4 ve O9 atomlarında görülmektedir. Bu durumda N4 ve O9 atomlarının H atomlarına bağlı oldukları görülmüştür.

Tablo 2. L-PGA konformasyonlarının B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen doğal atomik yükler (e biriminde, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$; Atomların numaralandırılmış hali Şekil 1'de verilmiştir)

Atom	L-PGA _I	L-PGA _{II}	L-PGA _{III}	L-PGA _{IV}
C1	0,68756	0,68770	0,69807	0,68724
C2	-0,37439	-0,38305	-0,38061	-0,38985
C3	-0,10548	-0,10149	-0,11621	-0,11822
N4	-0,64194	-0,64795	-0,69389	-0,64170
H5	0,41352	0,41113	0,40377	0,41812
O6	-0,61014	-0,61145	-0,58594	-0,60405
C7	0,80173	0,80698	0,78785	0,79479
O8	-0,58684	-0,58466	-0,56429	-0,55354
O9	-0,68812	-0,69260	-0,67354	-0,67028
H10	0,48750	0,48919	0,48527	0,47171
H11	0,20674	0,21712	0,20938	0,21238
H12	0,21686	0,21619	0,22513	0,20474
H13	0,21043	0,20979	0,21551	0,20121
C14	-0,47117	-0,47167	-0,47849	-0,46907
H15	0,23052	0,23094	0,23607	0,23264
H16	0,22321	0,22384	0,23194	0,22388

L-PGA molekülünün tüm konformasyonlarının NBO analizleri yapısal benzerlikleri gözönüne alınarak, B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, orbital etkileşimlerinin tanımlanması için Fock matrisinin ikinci derece pertürbasyon teorisi kullanılmış ve.

$$E(2) = \Delta E_{ij} - q_i \frac{F_{ij}^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (1)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Burada; F_{ij}^2 , i ve j NBO orbitalleri arasındaki Fock matris elemanı, ε_j ve ε_i akseptör ve donör NBO orbitalleri, q_i ise donör orbitalinin doluluk oranıdır [13]. Tablo 3 ve Tablo 4'te sırasıyla L-PGA_I ve L-PGA_{II} konformasyonlarına ait NBO çiftleri için hesaplanan stabilizasyon enerjileri verilmiştir. Tablo 2'de verilen ilk iki kararlı konformasyon için belirtilen doğal atomik yükler aynı zamanda NBO etkileşimlerinin analizlerinin yapılmasında büyük rol oynamaktadır. Seçilen konformasyonlara ait stabilizasyon enerjilerinin en büyük değerinin donör durumunda olan N4 orbitali (LP1) ve O9 orbitali (LP2) ile akseptör durumundaki C1-O6 ve C7-O8 antibağ orbitallerinin (π^*) geçiş enerjilerinde görülmesi, bu durumu

açıklamaktadır. Diğer bir deyişle, bu geçişler en yüksek pozitif ve en düşük negatif yüklere sahip atomlar arasında olduğu görülmektedir. Bu durum, geri-katki etkisi (back-donation effect) olarak bilinmektedir. 5-Hidroksikuinolin molekülünün NBO analizinde de bu etki aynı şekilde açıklanmıştır [14].

Tablo 3. L-PGA_I konformasyonu için NBO bazında, Fock matrisinin B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analizi ile seçilen NBO çiftleri için stabilizasyon enerjileri (%10 değerinden büyük olan stabilizasyon enerji değerleri dikkate alınmıştır; LP, bağ yapmamış değerlik elektron çift orbitali, RY*, Rydberg orbitali)

Donör NBO (i)	Akseptör NBO (j)	E(2) (kJmol ⁻¹)	E(j)-E(i) (a.u.)	F _{ij} (a.u.)
LP (1) N4	$\pi^*(C1 - O6)$	250,4	0,29	0,117
LP (1) O6	$RY^*(1) C1$	75,4	1,68	0,155
LP (2) O6	$\sigma^*(C1 - N4)$	110,3	0,70	0,124
LP (2) O6	$\sigma^*(C1 - C14)$	87,9	0,61	0,103
LP (1) O8	$RY^*(1) C7$	72,4	1,72	0,154
LP (2) O8	$\sigma^*(C3 - C7)$	78,2	0,64	0,100
LP (2) O8	$\sigma^*(C7 - O9)$	140,4	0,61	0,130
LP (2) O9	$\pi^*(C7 - O8)$	184,5	0,35	0,112

Tablo 4. L-PGA_{II} konformasyonu için NBO bazında, Fock matrisinin B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen ikinci mertebeden pertürbasyon teorisi analizi ile seçilen NBO çiftleri için stabilizasyon enerjileri (%10 değerinden büyük olan stabilizasyon enerji değerleri dikkate alınmıştır; LP, bağ yapmamış değerlik elektron çift orbitali, RY*, Rydberg orbitali)

Donör NBO (i)	Akseptör NBO (j)	E(2) kJmol ⁻¹	E(j)-E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
LP (1) N4	$\pi^*(C1 - O6)$	239,5	0,29	0,116
LP (1) O6	$RY^*(1) C1$	75,4	1,67	0,155
LP (2) O6	$\sigma^*(C1 - N4)$	110,8	0,70	0,124
LP (2) O6	$\sigma^*(C1 - C14)$	86,3	0,62	0,103
LP (1) O8	$RY^*(1) C7$	72,6	1,71	0,154
LP (2) O8	$\sigma^*(C3 - C7)$	77,1	0,64	0,099
LP (2) O8	$\sigma^*(C7 - O9)$	141,5	0,61	0,130
LP (2) O9	$\pi^*(C7 - O8)$	176,8	0,36	0,111

L-PGA_I ve L-PGA_{II} konformasyonlarına ait %10' dan büyük olan stabilizasyon enerjileri dikkate alınarak bağ orbitallerine ait doluluk oranı, atomlara ait NBO katsayıları ve hibritleşmeleri, sırasıyla Tablo 5 ve 6'da verilmektedir. Bu tablolar aynı zamanda, NBO orbitalleri için NBO polarizasyon katsayılarından çıkarılan, her atomdaki atomik orbitallerin bağ oluşturan yüzde oranını da gösterir. L-PGA_I ve L-PGA_{II} konformasyonları ile ilgili yapılan NBO analizlerinde akseptör durumunda olan C1 atomunun O6 atomu ile oluşturduğu bağ durumunda en yüksek polarizasyon değerleri gözlenmiştir. Tablo 5 ve Tablo 6'da verilen her iki konformasyon için akseptör durumundaki C1-O6 bağının π^* katkısı olduğu ve NBO stabilizasyon enerjilerinin yaklaşık %70'ini oluşturduğu görülmektedir.

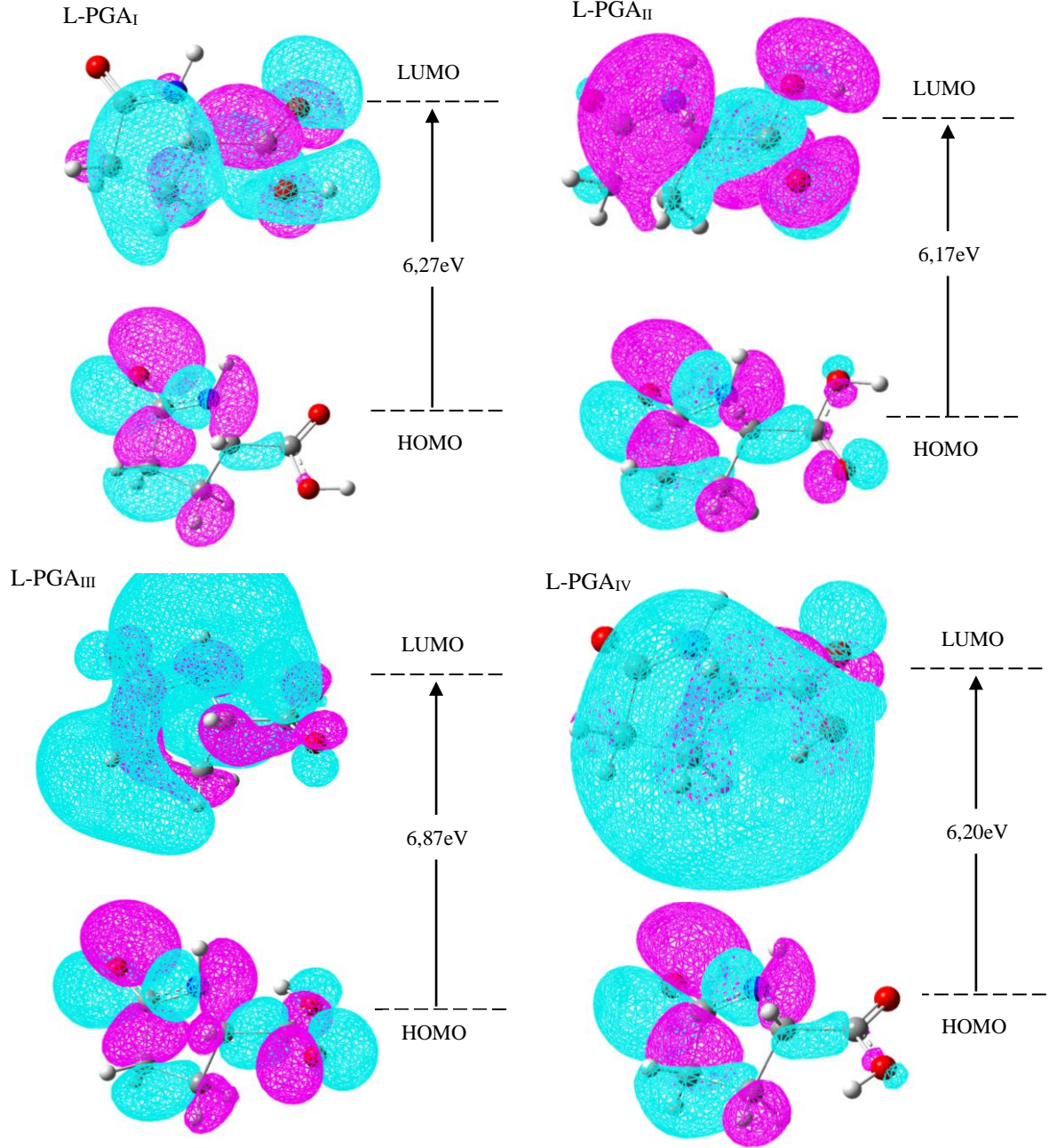
Tablo 5. Fock matrisinin B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen L-PGA_I konformasyonu için seçili NBO değerleri

NBO	Doluluk oranı	NBO Katsayısı (%)		Hibritleşme
		A	B	
LP(1)N4	1,71053			pd ^{1.06}
LP(1)O6	1,97826			sp ^{0.70}
LP(2)O6	1,85359			p
LP(1)O8	1,97892			sp ^{0.69}
LP(2)O8	1,84597			pd ^{2.70}
LP(2)O9	1,82682			p
RY*(1)C1	0,01603			sp ^{6.79} d ^{0.02}
RY*(1)C7	0,01876			sp ^{12.45} d ^{0.13}
σ*(C1–N4)	0,07957	63,06	36,94	0,7941sp ^{2.28} - 0,6077sp ^{1.75}
σ*(C1–C14)	0,07113	51,68	48,32	0,7189sp ^{1.86} - 0,6952sp ^{3.01}
σ*(C3–C7)	0,07572	48,47	51,53	0,6962sp ^{2.83} - 0,7178sp ^{1.62}
σ*(C7–O9)	0,09784	68,15	31,85	0,8255sp ^{2.64} d ^{0.01} - 0,5643sp ^{1.99}
π*(C1–O6)	0,27145	70,44	29,56	0,8393p - 0,5437p
π*(C7–O8)	0,20279	69,76	30,24	0,8352pd ^{0.01} - 0,5499p

Tablo 6. Fock matrisinin B3LYP/6-311++G(d,p) hesaplarından elde edilen L-PGA_{II} konformasyonu için seçili NBO değerleri

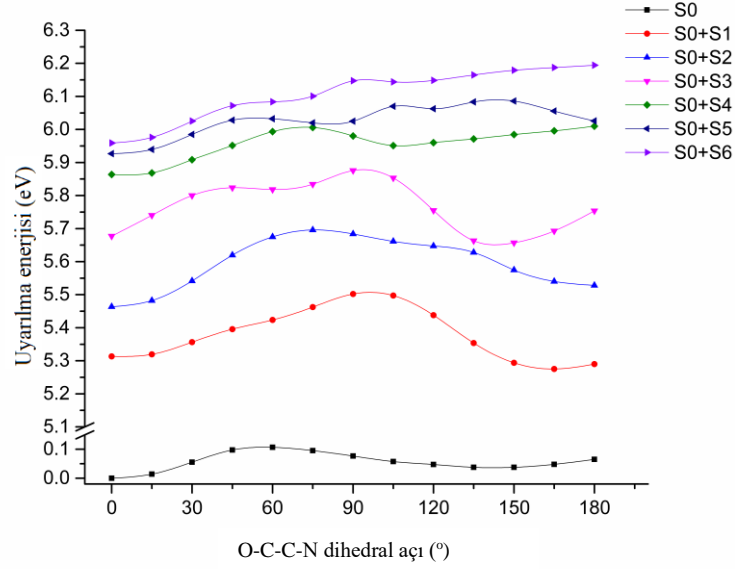
NBO	Doluluk oranı	NBO Katsayısı (%)		Hibritleşme
		A	B	
LP(1)N4	1,71823			spd ^{0.02}
LP(1)O6	1,97820			sp ^{0.70}
LP(2)O6	1,85388			p
LP(1)O8	1,97903			sp ^{0.69}
LP(2)O8	1,84565			spd ^{2.45}
LP(2)O9	1,82490			p
RY*(1)C1	0,01609			sp ^{6.77} d ^{0.02}
RY*(1)C7	0,01867			spd ^{0.09}
σ*(C1–N4)	0,08023	63,11	36,89	0,7944sp ^{2.30} - 0,6074sp ^{1.75}
σ*(C1–C14)	0,06982	51,52	48,48	0,7178sp ^{1.84} - 0,6963sp ^{3.01}
σ*(C3–C7)	0,07423	48,55	51,45	0,6967sp ^{2.84} - 0,7173sp ^{1.62}
σ*(C7–O9)	0,09997	68,26	31,74	0,8262sp ^{2.67} d ^{0.01} - 0,56343sp ^{1.99}
π*(C1–O6)	0,26952	70,49	29,51	0,8396spd ^{7.95} - 0,5433spd ^{2.13}
π*(C7–O8)	0,19409	69,65	30,35	0,8346spd ^{1.25} - 0,5509spd ^{0.21}

Kovalent bağlı moleküllerin elektronları, atomların orbitalleri tarafından oluşturulan, moleküler orbitallerde bulunduğu varsayılır. Bu orbitallerin her biri farklı kararlı durum enerjilerine sahiptir. Dolu orbitaller donör, boş orbitaller akseptörlerdir. Dolu veya yarı dolu olan en yüksek enerjiye sahip orbital HOMO, boş durumda olan en düşük enerjiye sahip orbital LUMO' dur. L-PGA molekülünün tüm konformasyonlarına ait HOMO-LUMO enerji farkı diyagramları Şekil 4'te verilmiştir ve bu enerji değerleri sırasıyla 6,27, 6,17, 6,87 ve 6,20 eV olarak bulunmuştur. Issa ve ark. [8] aynı hesaplama yöntemi ile en kararlı durumdaki moleküle ait (konformasyon I) HOMO-LUMO enerji farkı değerini etanol çözücüsü içinde 6,80 eV olarak bulmuşlardır. L-PGA_I, L-PGA_{II} ve L-PGA_{IV} konformasyonlarına ait HOMO orbitalleri daha çok halka yapısı ve halkaya bağlı oksijen üzerinde yoğunlaşmış olup, LUMO orbitalleri ise, karboksil ve ona bağlı C-H grubu üzerinde yoğunlaşmıştır. L-PGA_{III} konformasyonu için, HOMO orbitalleri tüm molekül üzerinde, LUMO orbitalleri ise halka üzerinde yoğunlaşmıştır.



Şekil 4. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan L-PGA konformasyonlarına ait HOMO-LUMO enerji farkı diyagramları.

L-PGA_I ve L-PGA_{II} konformasyonlarına ait uyarılmış düzeyler için B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan potansiyel enerji grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Karboksil grubuna bağlı C-C bağının dönmesi ile oluşan grafikte, O8-C7-C3-N dihedral açısının dönmesi ile L-PGA_I ve L-PGA_{II} konformasyonları elde edilmiştir. S4 durumunda karboksil grubunun iç dönmesi ile oluşan TD/DFT grafiği S0 temel durumdaki grafik ile benzer durumda olması ilginçtir. Dolayısıyla, L-PGA molekülünün konformasyonel izomerizasyonun S4 durumunda, yapısal içerikleri açısından S0 durumuna benzediği söylenebilir.



Şekil 5. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak, O-C-C-N dihedral açısının dönmesi ile hesaplanan L-PGA molekülünün singlet durum enerjilerinin TD/DFT grafiği (y ekseninde 0,15-5,1eV değerleri arası verilmemiştir.)

Kuantum kimyasında TD-DFT teorisi kullanılarak moleküllere ait absorpsiyon olasılıklarını açıklayan osilatör güçleri, uyarılma enerjileri, absorpsiyon enerjileri gibi elektronik parametreler hesaplanabilir. L-PGA_I ve L-PGA_{II} için B3LYP/6-311++G(d,p) kullanılarak hesaplanan elektronik parametreler sırasıyla Tablo 7 ve Tablo 8’de verilmiştir. L-PGA_I için yapılan hesaplamalar sonucunda, en yüksek osilatör oranına sahip geçişler S2 ve S4 uyarılmış durumlarında görülmektedir. S2 uyarılmış durumunda, geçişler içerisinde en yüksek orana sahip olan (%38 değerinde) HOMO seviyesinden delokalize olmuş LUMO+4 seviyesine yüksek bir osilatör gücü (0,0029) ile geçiş sağlanmaktadır. S4 uyarılmış durumunda, geçişler içerisinde en yüksek orana sahip olan (%57 değerinde) HOMO-2 seviyesinden delokalize olmuş LUMO seviyesine yüksek bir osilatör gücü (0,0029) ile geçiş sağlanmaktadır. Bunun tersi olarak, S3 uyarılmış durumunda ise, geçişler içerisinde en yüksek orana sahip olan (%42 değerinde) HOMO-1 seviyesinden LUMO seviyesine, düşük osilatör değerine sahip (0,0014), yük-transfer geçişi olmaktadır. S0→S1 geçişi durumunda, HOMO-LUMO geçişinin %59 oranı kadar bir değer, 223 nm dalgaboyu değerindeki elektronik geçişe karşılık gelmektedir. Literatürde, I. Konformasyon için aynı metod kullanılarak etanol çözücüsü içinde yapılan hesaplamalarda, daha yüksek uyarılma enerjili geçişlerin olduğu rapor edilmiştir [8].

Tablo 7. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak L-PGA_I için hesaplanan uyarılma enerjisi, osilatör gücü, absorpsiyon dalgaboyu ve en yüksek oranlı geçiş katkıları

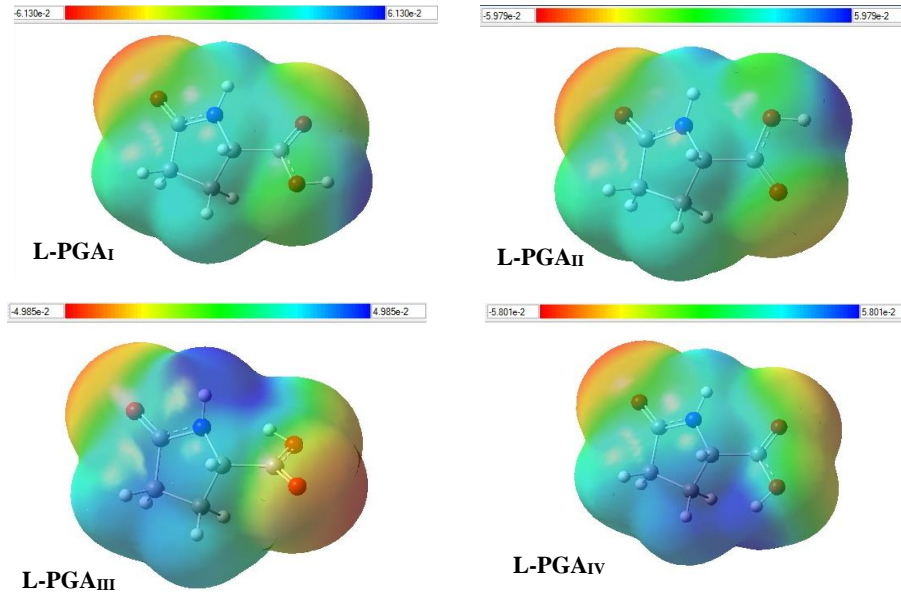
	ΔE (eV)	f	λ (nm)	En yüksek oranlı geçişler
S1	5,56	0,0021	223	HOMO→LUMO (%59)
S2	5,61	0,0029	221	HOMO→LUMO+4 (%38)
S3	5,63	0,0014	220	HOMO-1→LUMO (%42) HOMO→LUMO (%35) HOMO→LUMO+4 (%26) HOMO-2→LUMO (%19)
S4	5,89	0,0029	211	HOMO-2→LUMO (%57)
S5	6,03	0,0028	206	HOMO→LUMO+1 (%64) HOMO→LUMO+2 (%21) HOMO→LUMO+4 (%12)
S6	6,05	0,0020	205	HOMO-1→LUMO+1 (%65) HOMO-1→LUMO+2 (%20) HOMO-1→LUMO (%10)

Tablo 8. B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak L-PGA_{II} için hesaplanan uyarılma enerjisi, osilatör gücü, absorpsiyon dalgaboyu ve en yüksek oranlı geçiş katkıları

	ΔE (eV)	f	λ (nm)	En yüksek oranlı geçişler
S1	5,24	0,0031	237	HOMO→LUMO (%49)
S2	5,51	0,0026	225	HOMO-1→LUMO (%43) HOMO→LUMO (%39) HOMO→LUMO+4 (%15) HOMO→LUMO+2 (%11)
S3	5,63	0,0020	220	HOMO→LUMO+3 (%40) HOMO→LUMO (%30) HOMO-1→LUMO (%23) HOMO→LUMO+5 (%11) HOMO-1→LUMO+3 (%10)
S4	5,95	0,0019	208	HOMO→LUMO+1 (%52) HOMO-1→LUMO (%20)
S5	6,04	0,0029	205	HOMO→LUMO+1 (%44) HOMO-2→LUMO (%37) HOMO-1→LUMO+1 (%31) HOMO-2→LUMO+1 (%12)
S6	6,14	0,0076	202	HOMO-1→LUMO+1 (%53) HOMO→LUMO+2 (%16)

L-PGA_{II} için yapılan hesaplamalar sonucunda, S6 uyarılmış durumunda, geçişler içerisinde en yüksek orana sahip olan (%53 değerinde) HOMO-1 seviyesinden delocalize olmuş LUMO+1 seviyesine yüksek bir osilatör gücü (0,0076) ile geçiş sağlanmaktadır. Bunun tersi olarak, S4 uyarılmış durumunda ise, geçişler içerisinde en yüksek orana sahip olan (%52 değerinde) HOMO seviyesinden LUMO+1 seviyesine, düşük osilatör değerine sahip (0,0019), yük-transfer geçişi olmaktadır. S0→S1 geçişi durumunda, HOMO-LUMO geçişinin %49 oranı kadar bir değer, 237 nm dalgaboyu değerindeki elektronik geçişe karşılık gelmektedir.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzey haritası 3-boyutlu olarak moleküllerin yük dağılımlarını ve toplam yük dağılımını gösterir. Aynı zamanda dipol momenti, elektronegatiflik, kısmi yükler ve molekülün kimyasal reaktivitesini açıklar.

**Şekil 6.** B3LYP/6-311++G(d,p) metodu ile hesaplanan L-PGA konformasyonları için moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları (Atomların numaralandırılmış hali Şekil 1'de verilmiştir)

Şekil 6'da L-PGA konformasyonlarına ait MEP yüzey haritaları gösterilmiştir. Elektrostatik potansiyelin farklı değerleri, değişik renklerle belirtilmiştir. Çekici potansiyel bölgeleri kırmızı, itici potansiyel bölgeleri ise mavi renkler seçilerek gösterilmiştir. Negatif elektrostatik potansiyel moleküllerdeki elektron yoğunluğu ile protonların çekimine karşılık gelir. Negatif potansiyeller en fazla L-PGA_I, L-PGA_{II}, ve L-PGA_{IV}, konformasyonlarında O6 üzerinde yoğunlaşırken, L-PGA_{III} konformasyonunda en fazla O8 üzerinde yoğunlaşmıştır. Pozitif potansiyellerde, L-PGA_I, L-PGA_{II}, ve L-PGA_{IV}, konformasyonlarında en fazla H6 atomunun çevresinde, L-PGA_{III} konformasyonunda ise en fazla H5 atomunun çevresinde yoğunlaştığı gözlenmektedir.

IV. SONUÇ

L-PGA molekülüne ait kararlı halde bulunan dört konformasyon için kuantum kimyasal analizleri DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak gaz fazında yapılmıştır. Minimum enerjili en kararlı yapıdaki formun L-PGA_I konformasyonu olduğu bulunmuş ve bağıl elektronik enerji farklarının $\Delta E_{II-I}=3,53 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_{III-I}=12,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $\Delta E_{IV-I}=25,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Konformasyonların bariyer enerjileri potansiyel enerji yüzey grafiklerinden hesaplanmış ve ters durum enerjileri de dikkate alınmıştır. Tüm konformasyonlara ait bağıl stabilizasyonlar NBO yöntemi kullanılarak açıklanmış ve NBO orbitallerine ait en yüksek stabilizasyon enerjilerinin hibritleşme durumları ve miktarları yüzde olarak hesaplanmıştır. NBO analizi sonucunda L-PGA molekülün stabilitesinin, bağ yapmamış çiftler (LP) ile antibağ orbitalleri (σ^* ve π^*) arasındaki etkileşimler ile arttığı belirlenmiştir. Tüm konformasyonlara ait HOMO-LUMO enerji farkları hesaplanarak orbital dağılımları çizilmiştir. Hesaplanan MEP haritası ile toplam yük dağılım bölgeleri de gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Van Der werf, P., Meister, A. "The metabolic formation and utilization of 5-oxo-L-proline (L-pyroglutamate, L-pyrrolidone carboxylate)," in: *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, vol. 43, (Ed. Meister, A.), pp. 519–566, 1975, John Wiley & Sons, Inc, USA.
- [2] Lacey, J. M., Wilmore, D. W. "Is Glutamine a Conditionally Essential Amino Acid?" *Nutrition Reviews*, vol. 48, pp. 297–309, 1990.
- [3] Oono, S., Kurimoto, T., Nakazawa, T., Miyoshi, T., Okamoto, N., Kashimoto, R., Tagami, Y., Ito, Y., Mimura, O. "Pyroglutamic Acid Promotes Survival of Retinal Ganglion Cells after Optic Nerve Injury", *Current Eye Research*, vol. 34, pp. 598–605, 2009.
- [4] Wegmuller, M., Von der Weid, J. P., Oberson, P., Gisin, N. "Synthesis of pyroglutamic acid fatty esters through lipase-catalyzed esterification with medium chains alcohols," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 33, pp. 79–84, 2003.
- [5] Abraham, G. N., Podell, D. N. "Pyroglutamic acid non-metabolic formation, function in proteins and peptides, and characteristics of the enzymes effecting its removal," *Mol. Cell Biochem.*, vol. 38, pp. 181–190, 1981.
- [6] Bauer, K., Schomburg, L., Heuer, H., Schafer, M.K. "Thyrotropinreleasing hormone (TRH), the TRH-receptor and the TRHdegrading ectoenzyme; three elements of a peptidergic signaling system", *Results Prob. Cell Differ.*, vol. 26, pp. 13–42, 1999.
- [7] Drago, F., Continella, G., Valerio, C., D'Agata, V., Astuto, C., Spadaro, F., Continella, G., Scapagnini, U. "Pyroglutamic acid improves learning and memory capacities in old rats," *Funct. Neurol.*, vol. 3, pp. 137–143, 1988.
- [8] Issa, T. B., Sayari, F., Ghalla, H., Benhamada, L. "Synthesis, crystal structure, DFT calculations and molecular docking of L-pyroglutamic acid," *Journal of Molecular Structure*, in press, 10.1016/j.molstruc.2018.10.033, 2018.
- [9] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J.,

Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Peralta Jr, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., Gaussian 09, Revision A.0.2, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [10] Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint", *Chem. Rev.*, vol. 88, pp. 899–926, 1988.
- [11] Bauernschmitt, R., Ahlrichs, R. "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 256, pp. 454–464, 1996.
- [12] Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., Frisch, M. J. "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 8218–8224, 1998.
- [13] Weinhold, F., Landis, C. R. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press: New York, 2005.
- [14] Kuş, N., Sagdinc, S., Fausto, R. "Infrared spectrum and UV-induced photochemistry of matrix isolated 5-Hydroxyquinoline," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, pp. 6296-6308, 2015.

Araştırma Makalesi/Research Article

Farklı Çimento Tipinin Silindirle Sıkıştırılmış Betonun Basınç Dayanımı Üzerindeki Etkisinin Araştırılması

Investigation of the Effect of Different Cement Types on Compressive Strength of roller compacted Concrete

Hasan POLAT ^{1*}

Geliş / Received : 05/04/2018

Revize / Revised : 28/09/2018

Kabul / Accepted : 04/10/2018

Öz- Geleneksel beton su, çimento, agrega ve belli oranlarda katkı maddeleri katılarak elde edilen kompozit bir yapı malzemesidir. Geleneksel betonların bazı durumlarda istenilen özellikleri sağlayamaması özel betonların kullanımı zorunlu kılmuştur. Bu çalışmada özel betonlardan biri olan silindirle sıkıştırılmış betonun (SSB) bazı özellikleri incelenmiştir. Silindirle sıkıştırılmış beton (SSB) sıkıştırılmasında vibrasyonlu silindirlerin kullanıldığı beton tipidir.

Bu çalışmada farklı çimento tipinin SSB'nin basınç dayanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. CEM I 42,5 R ve CEM II B-M (V-L) 42.5 R olmak üzere iki farklı çimento tipi, farklı dozajlarda kullanılarak silindir numuneler üretilmiştir. SSB numuneler üzerinde B.HA, VeBe deneyi ve basınç dayanımı (7- 28 günlük) deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda her iki çimento tipinde de çimento dozajının artmasıyla silindirle sıkıştırılmış beton numunelerin basınç dayanımı değerlerinin arttığı ve CEM I 42,5 R tipi çimentonun basınç dayanımı değerlerinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Silindirle Sıkıştırılmış Beton, Özel Betonlar, Çimento Tipi, Basınç Dayanımı

Abstract- Conventional concrete is a composite building material which is obtained by adding traditional concrete water, cement, aggregate and additives in certain proportions. Because of that the conventional concrete can not provide desired properties in some cases, makes the use of special concrete types compulsory. In this study, some properties of roller compacted concrete (RCC – SSB) which is a type of special concretes is studied. Roller compacted concrete is a kind of concrete that be used vibrating cylinder compactors to produce.

In this study, the effect of different cement types on compression strength of RCC is examined. . Two different cement types, CEM I 42.5 R and CEM II B-M (V-L) 42.5 R, were used in different dosages to produce cylinder samples. Density tests, VeBe tests and compressibility tests (7- 28 days) are performed on the RCC samples. As a result of the experiments, it was concluded that compression strength of RCC samples are increased with increase of cement dosage for two of the cement types. But CEM I 42,5 R type cement is provided better compression strength values.

Keywords: Roller Compacted Concrete, Special Concrete, Cement Type, Compression Strength

I. GİRİŞ

Özel betonlar, tasarım ve uygulama alanları yönünden geleneksel betonlardan birçok farklı özelliklere sahip betonlar olarak adlandırılabilir. Özel betonları, katkı maddeleri ve farklı özellikte agrega kullanarak beton bileşenlerini ve bileşen oranlarını değiştirip, üretim tekniklerinde değişiklik yaparak üretebilmek mümkündür [1].

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: [hpolat @ bingol.edu.tr](mailto:hpolat@bingol.edu.tr)

Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Teknik Bilimler MYO, Bingöl üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Özel kullanımlar alanları için tasarlanmış olan farklı tip özel betonlar bulunmaktadır. Genelde, Portland çimentosu bileşenleri bir şekilde değişime uğratarak bazı beton özelliklerin değiştirilmesi ve betona yeni özellikler kazandırılmak mümkündür. Bu özel tip betonların bazıları çok uzun zamanlardan beri inşaat alanında kullanılmalarına rağmen, bazıları ise beton dünyasında yeni kullanılmaktadır [2].

Özel beton türlerinden biri olan silindire sıkıştırılmış beton, sıkıştırılmasında vibrasyonlu silindirlerin kullanıldığı beton tipidir. Yaygın olarak yol kaplaması ve beton barajların yapımında kullanılan silindire sıkıştırılmış beton (SSB), geleneksel betona göre su miktarı daha az ve kuru kıvamda (sıfır slump değeri) bir betondur [3-4-5].

Çeşitli sınıflarda gruplandırılmış ince ve kaba agrega, uçucu kül, çimento ve bazı katkıların uygun miktarda su ile karıştırılıp iş makineleri vasıtasıyla serilmesi ve titreşimli silindire uygun oranda sıkıştırılmasından oluşan beton cinsidir. SSB'nin bütün özellikleri geleneksel betonlarla aynıdır. Ancak kütle betonlarında yerleştirme kolaylığından dolayı geleneksel betonlara göre birçok avantajı vardır. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz: (1) Düşük su içeriği nedeniyle birim ağırlığı daha yüksek beton oluşur; (2) Düşük su içeriği nedeniyle daha az çimento içerir; (3) Hidratasyon ısısı geleneksel betonlara göre daha düşüktür; (4) Geniş alanlarda çok hızlı ve büyük hacimde yerleştirme imkânı sağlar. Bütün bu özellikleri bakımından geleneksel betonlara göre daha ekonomiktir.

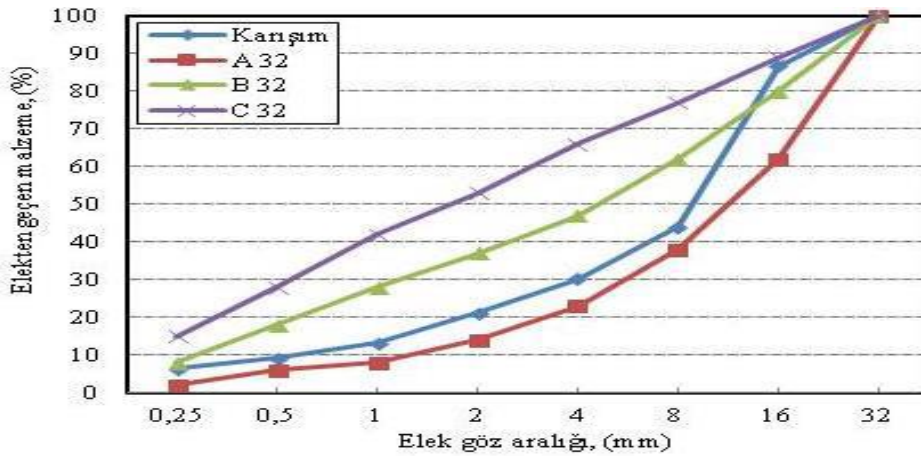
SSB uygulaması 1940'lı yıllarda Washington'da bir havaalanı pistinde kullanılmıştır [6]. Ülkemizde ise SSB ilk defa 1982-1983 yıllarında Karakaya Barajı mansap batardosunda kullanılmıştır [7]. Daha sonra Çine Suçatı, ve Cindere barajlarında da gövde kısmında kullanılmıştır [8]. Silindire sıkıştırılmış betonlarda çimento dozajı genellikle 100-200 kg/m³ olarak kullanılmakta olup yol ve zemin kaplamaları gibi özel durumlarda SSB'lerde çimento dozaj 350 kg/m³'e kadar artabilmektedir [9-10].

Birçok farklı çalışmada değişik tip çimentoların betonda etkileri için araştırmalar yapılmıştır [11-12-13]. Çalışmaların çoğu farklı çimento türlerinin betonun durabilite sorunları karşısındaki davranışlarını incelemeye yöneliktir. Fakat çimento tiplerinin SSB etkisinin kıyaslandığı bir çalışmaya olmadığından, bu çalışmada Ülkemiz'de üretilen değişik tipteki (CEM I 42.5 R ve CEM II A-W 42.5 R) çimentolar ile üretilen SSB 'nun basınç dayanımı etkisi incelenmiş ve birbirleriyle kıyaslanmıştır.

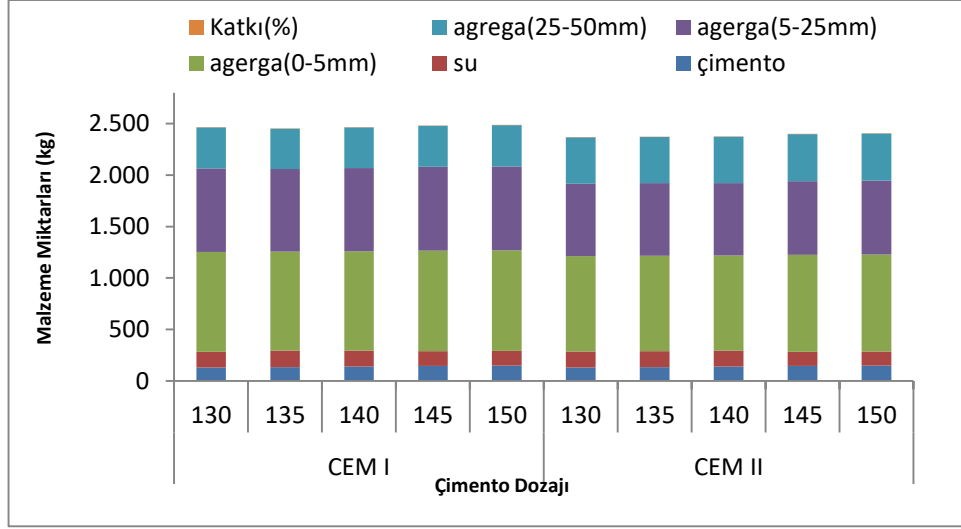
II.MALZEME VE METOT

A. Malzeme

Bu çalışmada bağlayıcı malzeme olarak TS EN 197-1'e [14] uygun CEM I 42,5 R ve CEM II A-W 42.5 R olmak üzere iki farklı tip çimento kullanılmıştır. SSB üretiminde 0-5mm, 5-25mm ve 25-50mm olmak üzere üç çeşit bazalt kökenli kırma taş agregası kullanılmış olup yapılan elek analizi sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. TS EN 934-2 [15] uygun olarak akışkanlaştırıcı katkı maddesi (Sikament -MR 72S) kullanılmış olup SSB üretiminde kullanılan malzeme miktarları Şekil 2'de ve, katkı maddelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1'de kullanılan çimentoların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2 'de verilmiştir.



Şekil 1. Elek analizi sonuçları



Şekil 2. Kullanılan Malzeme Miktarları

Tablo 1. Sikament –MR 72S Teknik Özellikleri

Malzeme Yapısı	Modifiye polimer esaslı sıvı
Renk	Kahverengi homojen sıvı
Yoğunluk	1,085 – 1,125 kg/l, 20°C’de
Klor içeriği %	En fazla % 1
Donma Noktası	9 C ⁰
Ph değeri	5–9

Tablo 2. Çimentoların Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Özellikler	CEM I 42.R	CEM II A-W 42.5 R	Özellikler	CEM I 42.R	CEM II A-W 42.5 R
2 Günlük Basınç Dayanımı (Mpa)	28.7	31.0	Çözünmeyen Kalıntı (%)	0.2	-
7 Günlük Basınç Dayanımı (Mpa)	44.4	46.7	Özgül yüzey (cm ² /g)	3650	3765
28 Günlük Basınç Dayanımı (Mpa)	59.9	56.1	Priz Başlangıcı (dakika)	145	135
SO ₃ (%)	2.8	2.65	Priz Sonu (saat)	03.55	220
MgO (%)	1.1	1.07	Hacim Sabitliği (mm)	0.5	0.5
Cl (%)	0.009	0.012	Serbest Kireç (%)	1.4	1.7
Kızdırma Kaybı (%)	2.7	2.95	Eşdeğer Alkali (Na ₂ O+0,658K ₂ O) (%)	1.01	1.13

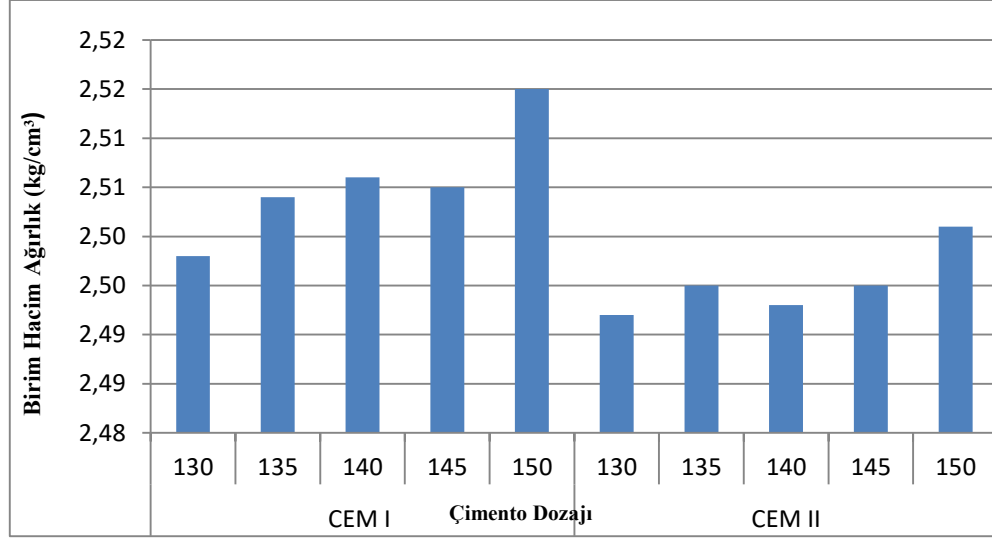
B. Metod

SSB'nin üretim aşamasının geleneksel betonda olduğu gibi silindir (10cmx30cm) beton test örnekleri hazırlanmıştır. SSB'nin test örnekleri hazırlanırken sahadaki uygulamaya en yakın ve benzer şekilde oluşturulmasına dikkat edilmelidir. Gerçekte ağır iş makineleri yapılan işlem her ne kadar laboratuvar şartlarında yakalamak zor olsa da buna en yakın homojen ve sıkışmış test örnekleri hazırlanmıştır. Silindirle sıkıştırılmış beton numunelerim hazırlanmasında titreşimli tokmak yöntemi (ASTM C 1435) [16] ve enerjili numune yayması için özel bastırma plakası kullanılmıştır. SSB numuneleri silindir kalıplara üç aşamada dökülmüş olup her aşamada sıkıştırma yöntemi uygulanmıştır.

III. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLERİNDİRİLMESİ

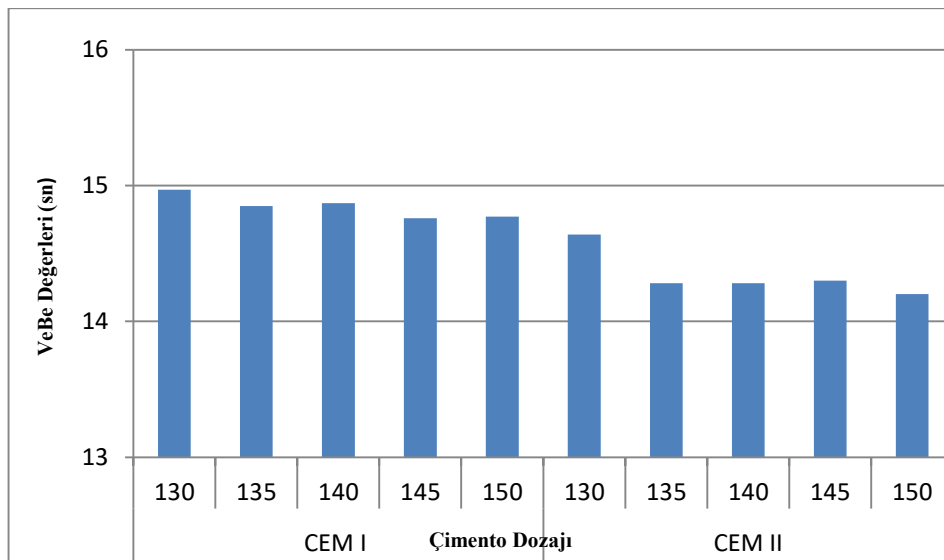
A. VeBe ve Birim Ağırlık Deney Sonuçları

TS EN 12350-6 [17]'e göre elde edilen birim ağırlık değerleri Şekil 3'de ve ASTM C 143 [18] ve TS EN 12350-3 [19]'göre elde edilen VeBe deney sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü gibi birim ağırlık değerlerinde her iki tip çimento türünde de, çimento dozajının artmasına bağlı olarak birim hacim ağırlık değerlerinde artma meydana gelmiştir.



Şekil 3. Birim hacim ağırlık verileri

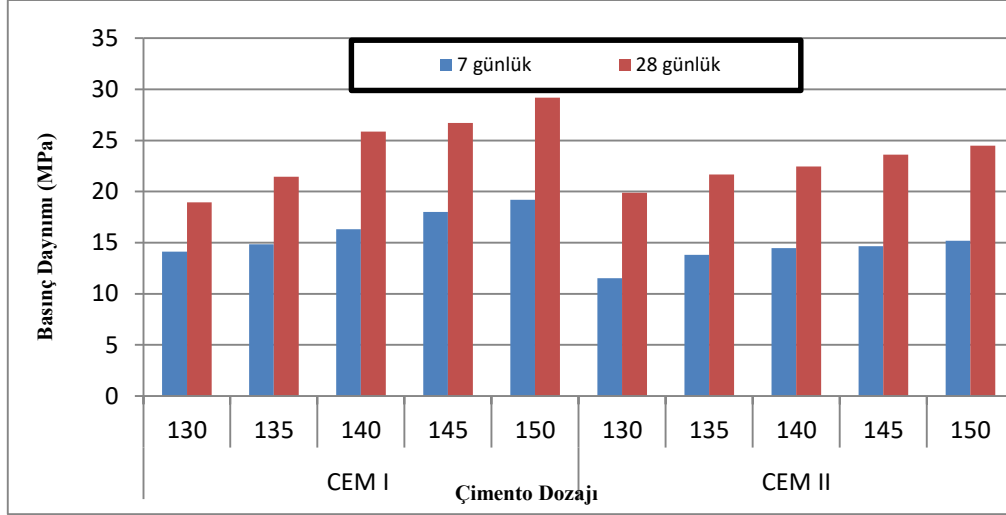
Şekil 4'te gösterilen VeBe verileri incelendiğinde ise, her iki çimento tipinde de çimento dozajı arttıkça klinker oranının artmasına bağlı olarak işlenebilirlik artmış ve buna bağlı olarak VeBe süresinde azalma meydana gelmiştir. İki çimento tipi karşılaştırıldığında ise CEM II çimentosu puzolan malzeme (Uçucu kül) içerdiğinden dolayı VeBe süresinin CEM I 're göre daha kısa olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. Vebe verileri (sn)

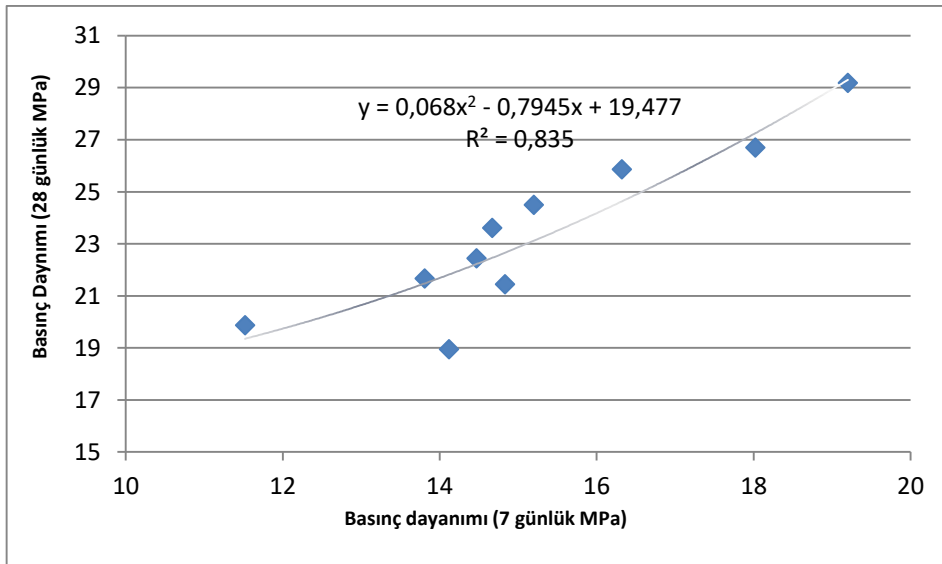
B. Basınç dayanımı deney sonuçları

TS EN 12390-3' [20] ye göre yapılan basınç dayanımı deney sonuçları Şekil 4'te verilmiş olup çimento dozajının artmasıyla basınç dayanımı değerlerinde (7-28 günlük) artma meydana gelmiştir. 7 günlük basınç dayanımları incelendiğinde, basınç dayanımı değerlerinde CEM II A-W 42.R tipi çimentonun içeriğindeki puzolan malzemeden (Uçucu kül) dolayı CEM I 42.5 R tipi çimentoya göre daha düşük değerler verdiği sonucuna varılmış olup, en yüksek basınç dayanımı değerinin CEM I 42.5 R tipi çimentonun 150 dozaj kullanılarak üretilen silindir numuneden elde edilmiştir.



Şekil 5. Basınç Dayanımı Deney Sonuçları

Şekil 5'de verilen 28 günlük basınç dayanımı değerleri incelendiğinde, erken yaş dayanımı (7 günlük) benzer bir değişim gösterdiği ve en yüksek basınç dayanımı değerinin her iki çimento türünde de en yüksek çimento dozajı oranından (150 Dz) elde edilmiştir. 7 ve 28 günlük basınç dayanımı değerleri arasında yüksek bir ilişki olduğu ($R^2 = 0,835$) belirlenmiş olup bu ilişki Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Basınç dayanımı (7-28 günlük) ilişkisi

IV.SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada farklı farklı çimento tipinin silindirle sıkıştırılmış betonun basınç dayanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. CEM I 42.5 - R ve CEM II A-W 42.5 - R olmak üzere iki farklı çimento tipi beş farklı dozaj oranlarında (130, 135, 140, 145 ve 150) kullanılarak silindir numuneler üretilmiştir. Üretilen numuneler üzerinde taze beton deneyleri olarak B.HA ve VeBe sertleşmiş beton deneyleri olarak ve basınç dayanımı (7- 28) yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

Deney sonuçları incelendiğinde üretilen SSB betonun birim hacim ağırlık değerlerinde çimento dozajının artmasıyla birim hacim ağırlık değerlerinde artma meydana gelmektedir. Meydana gelen artma belli bir oran şeklinde meydana gelmektedir. Yine klinker oranı bakımından zengin olan CEM I 42.5 - R tipi çimento kullanılarak üretilen beton numunelerinin birim ağırlıklarının diğer numunelere (% 0.24- % 0.55) göre değişen oranlarda artış gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek artış miktarı en yüksek çimento dozajı (150 Dz) oranından elde edilmiş olup, artış miktarı % 0.55 oranındadır. Bu artış miktarının klinker oranının fazla olması, hidrasyon ürünlerinin fazla olmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Basınç dayanımı deney sonuçları incelendiğinde, B.H.A deney sonuçlarında olduğu gibi kullanılan çimento dozajının artmasıyla 7 günlük ve 28 günlük basınç dayanımı değerlerinde artma meydana gelmiştir.

Kullanılan çimento tiplerinden en yüksek dayanımı CEM I 42.5 - R kullanılarak üretilen 150 dozajlı SSB serilerinde, en düşük basınç dayanımı değerleri CEM II A-W 42.5-R kullanılarak üretilen SSB serilerinden elde edilmiş olup 7 ve 28 günlük basınç dayanımı verileri arasında yüksek bir ilişki olduğu ($R^2 = 0,835$) belirlenmiştir. Sonuçları incelendiğinde SSB'nin geleneksel betondan farklı özellikler istenilen durumlar ve alanlarda (barajlar, yol, zemin kaplaması vb.) kullanılması uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Türel, S., “Özel betonlar, Hafif Beton” İMO İzmir Şubesi Bülteni., vol. 135, 2007.
- [2] Özturan , T., “ Özel Betonlar “ Boğaziçi Üniversitesi İstanbul, 20007.
- [3] Karakurt., C, Pektaş., R.M., “Uçucu Kül ve Yüksek Fırın Cürufu Katkılı Silindirle Sıkıştırılmış Betonların Özellikleri” Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, vol. 2(2), 2015.
- [4] Atış., D.C, Uçucu Kül İçeren Silindirle Sıkıştırılmış Betonların Özellikleri, Turk J Engin Environ Sci., vol. 25, pp:503 – 515, 2001.
- [5] Andriolo R.F.,"The Use of Roller Compacted Concrete"Past-Press, ISSMFE,SaoPaulo, Brazil, vol. 554 pp: 1998.
- [6] Harrington, D., Abdo, F., Adaska, W., Hazaree, C., “Guide for Roller Compacted Concrete Pavements”, National Concrete Pavement Technology Center, Institute for Transportation, Iowa State University, 2010.
- [7] Öztürk, A., Yıldız, D., “Silindirle Sıkıştırılmış Beton Baraj Teknolojisi ve Türkiye’deki Uygulamaları”, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, Türkiye Mühendislik Haberleri, Vol. 393, pp: 39-46, 1998.
- [8] Özcan, S., Silindirle Sıkıştırılmış Betonun Farklı Yastık Karışımları ile Yapışma Verimliliği, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2008.
- [9] Yazıcı., Ş, Silindirle Sıkıştırılmış Beton (SSB), İMO, İzmir Şubesi- Ocak, Vol. 138, 2008.
- [10] Yazıcıoğlu, S., Demirel, B., Gönen, T., Özer, Ş., “Farklı Tip Çimentoların Betonun Karbonatlaşmasına Etkisi”, Sdu International Journal of Technological Science, Vol. 4(3), 2014.
- [11] Karaduman, N., “Farklı Tip Çimentoların Yüksek Sıcaklıklara Direnci”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 2008.,
- [12] Türkel S., Alabaş V., “İki Farklı Çimento ile Üretilen Betonların Basınç Dayanımına Değişik Buhar Kürü Uygulama Sürelerinin Etkileri”, ECAS2002 Uluslararası Yapı ve Deprem Mühendisliği Sempozyumu, 2012.

- [13] Güneyisi E., Özturan T., Gesoğlu M.,”Farklı Çimento Tipi Kullanımının Betonun Durabilite Özellikleri Üzerine Etkileri”, Bildiriler Kitabı 17. Teknik Kongre, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, İstanbul., pp: 460-463, 2004.
- [14] TS EN 197-1, Çimento - Bölüm 1: Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2002.
- [15] TS EN 934-2, “Beton, Harç ve Şerbet için Kimyasal Katkılar,” Türk Standartları Enstitüsü, Mart 2002.
- [16] ASTM C 1435, Standard Practice For Molding Roller Compacted Concrete in Cylinder Molds Using a Vibrating Hammer, Annual Book of ASTM Standards,
- [17] TS EN 12350-6, Beton- Taze Beton Deneyleri- Bölüm 6: Yoğunluk. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2002.,
- [18] ASTM C 143, Standard Test Method for Slump of Hydraulic Cement Concrete. Annual Book of ASTM Standards, 3p. USA, 2000.
- [19] TS EN 12350-3, Beton- Taze Beton Deneyleri- Bölüm 2: Vebe Deneyi. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2002.
- [20] TS EN 12390-3, Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri-Bölüm 3: Deney Numunelerinde Basınç Dayanımının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2010.

Araştırma Makalesi/Research Article

Metal Enjeksiyon Kalıplama Yönteminde Dijital Radyografinin Önemi

The Importance of Digital Radiography in Metal Injection Molding Method

Levent URTEKİN^{1*} ve Yusuf USTA²

Geliş / Received : 12/ 04/2018

Revize / Revised : 15/10/2018

Kabul / Accepted : 17/10/2018

Öz- Bu çalışmada ortopedik kilitleme plakalarının (Ti alaşım) toz enjeksiyon kalıplama (TEK) yöntemiyle kusursuz üretim parametreleri için ara ve son kontrolün sağlanması amaçlanmıştır. TEK yönteminde reoloji, kalıplama, bağlayıcı giderme ve sinterleme aşamaları için birden çok parametrenin belirlenmesi uzun zaman, enerji ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Metal enjeksiyon kalıplamada besleme stok davranışı özellikle viskozite değerleri kalıp dolumu sırasında en önemi verilerden biridir. Bu kapsamda reoloji çalışması tamamlanmış bir besleme stoku için akış analizleri yapılarak kalıp içerisindeki davranışı hakkında önemli bilgilere ulaşılmaktadır. Akış analizleri neticesinde elde edilen kalıplama parametreleri gerçek uygulamada kullanılmaktadır. Kalıplama sonrası ise ham parçaların içyapı analizi yapılması oldukça zordur. Ham parçada meydana gelen kusurlar (iç çatlak, mikro gözenek, jetting vb) sinterleme sonrası tahribatlı muayene ile ortaya çıkmaktadır. Yöntemin bu aşamasında dijital radyografi (tahribatsız muayene) cihazı ile bağlayıcı giderme ve sinterleme aşamasına geçmeden öncesi ham parçanın içyapı analizinin belirlenmesi sağlanacaktır. Yönteme dijital radyografi entegrasyonu ile bağlayıcı giderilmiş ve sinterlenmiş parçaların denetimi de sağlanacaktır. TEK ile üretilen parçalarda kusurlar bazen o derece fazla olabilmektedir ki reoloji çalışmasına kadar dönülen durumlar meydana gelebilmektedir. Yapılan çalışma ile tıbbi uygulamalarda kullanılan ortopedik kilitleme plakası hatasız üretimi için bir yol haritası belirlenmiş olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Metal Enjeksiyon Kalıplama, Dijital Radyografi, Ortopedik Kilitleme Plakası

Abstract - In this study, it is aimed to provide intermediate and final control for perfect production parameters by powder injection molding (PIM) method of orthopedic locking plates (Ti alloy). Determination of multiple parameters for rheology, molding, binder removal and sintering steps in the PIM method requires long time, energy and high cost. In metal injection molding, feedstock behavior, especially viscosity values are one of the most important data during mold filling. In this context, flow analysis is performed for a feedstock that has completed its rheology study and important information about the behavior of the mold is reached. The molding parameters obtained as a result of flow analysis are used in real applications. After molding, it is very difficult to analyze the internal structure of the green parts. At this stage of the method, a digital radiography (non-destructive) device will be used to determine the internal structure analysis of the green part before it goes through the binder removal and sintering step. Defects in the parts produced with PIM can sometimes be so high that the conditions that have been returned until the rheology work can come into play. A procedure for the production of orthopedic locking plate used in medical applications will be determined.

Key words: Metal Injection Molding, Digital Radiography, Orthopedic Locking Plate

I. GİRİŞ

Toz metalürjisi ile üretim sürecinde ham parçaları (green part) incelemek için etkili bir yöntemin olmadığı, olan yöntemlerin ise yetersiz kaldığı bilinmektedir. Özellikle toz enjeksiyon kalıplama (TEK)

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: levent.urtekin@ahievran.edu.tr

Makina Mühendisliği, Mühendislik.-Mimarlık Fakültesi, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye.

² İletişim: yusta@gazi.edu.tr.

Makina Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

yöntemiyle ham parçaların üretilmesi sırasındaki gözenek ve mikro-çatlak tayini gibi kusurların belirlenmesindeki güçlükler nedeniyle sinterleme sonrasında tahribatlı muayene (çekme, eğme, SEM) yöntemleriyle belirlenmeye çalışılmaktadır. Bu da Sinterleme sonrası hataların giderilmesi mümkün olmadığından dolayı birden çok parametrenin eş zamanlı uygulandığı TEK yönteminde ciddi zaman, enerji ve malzeme kaybına neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı sinterleme öncesinde TEK ile şekillenmiş ham parçaların yüksek seviyede kalite, malzeme, zaman ve enerji tasarrufu sağlayan bir kontrol sürecine ihtiyaç duyulmaktadır.

Toz metalurjisi birçok sanayi sektörünün ana üretim sürecini oluşturmaktadır. Otomotiv için şanzıman ve dişli kutusu çelik parçaları, metal, ahşap veya taş işleme, mıknatıslar ve yumuşak manyetik malzemeler, ince seramik, refrakter metaller, rulmanlar, çimentolu karbürler ve yüksek hız çelikleri gibi geniş bir yelpazede, bu üretim prosedürü giderek daha etkin hale gelmektedir. TEK ile üretilen kusurlu ham parçaların tekrar kullanımı ya da geri dönüşümü, besleme stokunun termoplastik bağlayıcıdan oluşması sebebiyle preslenmiş parçalara göre çok daha kolay olacaktır.

TEK ile elde edilmiş ham parçaların geleneksel içyapı incelemesi (taramalı elektron ve optik mikroskop) için numune hazırlanması kesme ve parlatma gibi işlemler gerektirir. Bu süreçte numunede birçok hata oluşmaktadır. Ayrıca ham numunelerin mukavemetinin düşük olmasından dolayı iç yapı analizi oldukça zor gerçekleşmektedir. Bu yüzden geleneksel yöntemler ham parça incelemesi için uygun değildir [1]. Yüksek çözünürlükten dolayı günümüzde X-Ray tomografi bir çok malzeme bilimi alanında tahribatsız muayene olarak kullanılmaktadır [2-6]. TEK ile çalışan araştırmacıların bazıları ham parça içindeki toz büyüklüğü ve dağılımı üzerine araştırmalar yapmıştır [7-8]. Ayrıca ham parçaların X-Ray tomografi ile incelenmesi sonucu en uygun enjeksiyon parametrelerinin belirlenmesinde pratik ve hızlı bir yöntem olarak kullanılmıştır [9].

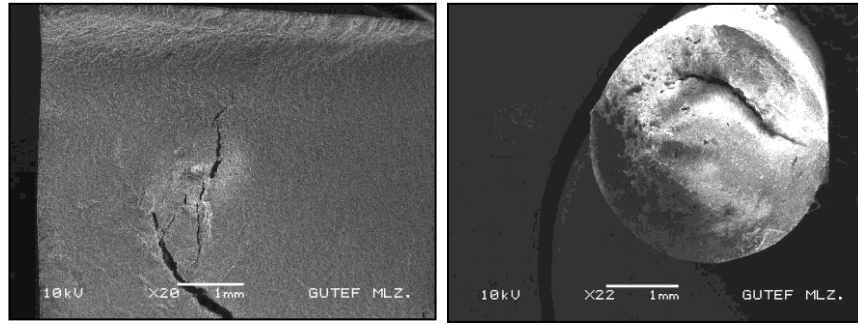
Avrupa Toz Metal KOBİ'leri, özellikle daha zorlu mekanik özelliklere ve daha büyük üretim ölçeklerine sahip (örneğin havacılık ve tıbbi endüstriler) büyüyen sektör uygulamaları için hafif, yüksek kaliteli, düşük maliyetli parçalar üretmekte zorlanmaktadır. Toz metalurjisinin temel dezavantajı, toz şekillendirilmesinin ardından mikroyapıda gözeneklilik ve çatlaklar olabileceğidir. Bu dezavantaj imalat yönteminin kullanımını sınırlayan güvenilmez özelliklere (düşük mekanik özellik) neden olabilir. Sinterleme esnasında malzeme gözenekliliği değişmez ve bu nedenle gereğinden fazla sinterlemeyi önlemek için 'ham parça' gözenekliliğinin ve mikro çatlakların belirlenmesi, böylece malzeme, enerji ve zamandan tasarruf edilmesi çalışmanın çıkış noktasını oluşturmaktadır.

Ortopedik kilitleme plakalarının TEK yöntemi ile üretimine sebep olan etken titanyum alaşımının işlenmesindeki zorluklardır. Titanyum alaşımlarının işlenmesinde gerekli olan kesme kuvveti, çeliklerinin ihtiyaç duyduğu kesme kuvvetinden daha yüksektir. Eşit sertliklere sahip olmasına rağmen bu alaşımların sahip olduğu metalurjik özellikler titanyum alaşımlarını işlemede güçlük çıkarmaktadır. İşleme şartları özellikle özel bir alaşım kompozisyonu ve işleme sırası için seçilirse işlenebilirliğin gerçekçi üretim oranları kabul edilebilir maliyet düzeyinde elde edilebilir. Özellikle taşlama sırasında, yüzey bütünlüğündeki düzensizlikleri engellemek için gerekli çalışmaların yapılması titanyum alaşımları için gerekmektedir. Aksi takdirde yorulma gibi mekanik davranışlarda dramatik kayıplar oluşabilmektedir. Bugüne kadar yüksek hızda işleme gibi tekniklerle titanyum işlemede gözle görülebilir gelişmeler olmamıştır. Yeni takım malzemelerinin geliştirilmesinin gerekliliği ortaya çıkmıştır [10-12]. Titanyum, çeliğe göre nispeten daha düşük elastikiyet modülüne sahiptir ve dolayısıyla esnekliği çeliğe göre daha azdır. Ağır talaş kaldırma işlemleri için daha güçlü takımlara ihtiyaç duymaktadır. Takımdaki basınç nedeniyle, takımda sürtünme, tırlama ve tolerans gibi problemler yaşanmaktadır. Yukarıda belirtilen durumlar titanyum alaşımlarını işlenebilirliği güç malzemeler sınıfına sokmaktadır. Ti-6Al-4V ortopedik kilitleme plakalarının işlenmesindeki zorluklar, bunun yanında hem kalçada hem de bilekte yoğun olarak kullanılması bu parçanın seri üretimini gerektirmektedir. Titanyum alaşımları, 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr-Mo alaşımları ile karşılaştırıldığında yüksek korozyon direncine sahiptir. Ti6-Al-4V alaşımı ve saf titanyumu yüzeyde oluşan pasif oksit tabaka korumaktadır. Bu stabil ve yapışık pasif oksit film, implantı çukurlaşma korozyonu ve taneler arası korozyona karşı korumakta ve biyo-uyumluluk kazandırmaktadır. Aynı zamanda Ti alaşımlarının mekanik özellikleri kemiğin mekanik özelliklerine yakın olduğu için yaygın kullanım alanı bulmuştur [13-15]. Genel olarak metalik biyo-malzemelerin sertliği kemiğe göre daha fazladır. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metalik biyo-malzemelerden Ti-6Al-4V, paslanmaz çelikten ve Co-Cr tipi alaşımlardan daha yumuşaktır. Ancak, Ti-6Al-4V kemikten daha serttir. Bundan dolayı, Amerika Birleşik Devletlerinde düşük sertliğe sahip titanyum alaşımlarının araştırılması ve geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır [16]. Ti-6Al-4V kemik implantlarına alternatif olarak 316L paslanmaz çelik kullanılsa da korozyon direnci ve biyo-uyumluluk konusunda üstünlüklerinden dolayı Ti-6Al-4V ortopedik kilitleme plakaları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada dijital radyografi teknolojisine dayanan yeni bir denetim aracı geliştirilecektir. Bu teknoloji ile yüzey ve içyapı kusurlarını tespit etmek mümkün olacaktır. Üretimi hedeflenen ortopedik kilitleme plakasının enjeksiyon kalıplanması ve ham parçanın koruyucu bir atmosferli fırında sinterlenmesi ile üretilen plakada; yeni bir kalıp tasarımı ve üretimi, artı maliyetler (ilk takım maliyetlerinin% 50'sine kadar) ve gecikmeler (birkaç hafta veya ay) deneme yanılma yöntemiyle yapılmaktadır. Ayrıca, malzemenin incelenmesi için hızlı ve sistematik sistem araçları ve prosedürlerinin bulunmaması nedeniyle sürecin optimizasyonu çok zaman almaktadır. Toz Enjeksiyon kalıplanmada maliyetlerin yanı sıra parçalarda öngörülemez kusur oluşumu meydana gelmektedir. Yüzey çatlakları genellikle tahribatlı muayene yöntemleri ile saptanabilirken iç kusurların tespit edilmesi oldukça zordur. Günümüzde ham parçaların incelemek ve iç kusurları tespit etmek için güvenilir bir yöntem bulunmamaktadır. Girdap akımı ve manyetik köprü testi, manyetik parçacık denetimi, gaz geçirgenlik testi ve gama ışını yoğunluğu tayini gibi test denetim sistemleri ham parçalarda sağlıklı sonuç vermemektedir. Öte yandan, diğer rekabet teknolojileri (çoğunlukla döküm) tarafından üretilen parçalar yerine toz metalürjisi parçalarının yaygın olarak kullanılmaya başlaması Dijital Radyografi (DR)'ye olan ihtiyacı artırmıştır [17]. Kusurları tespit etmek için güvenilir bir denetim aracının bulunması parçaların üretimi ve kontrolü ile ilgili indirgeme maliyetleri göz önüne alındığında toz enjeksiyon yöntemi için önemli tasarruflara neden olacaktır.

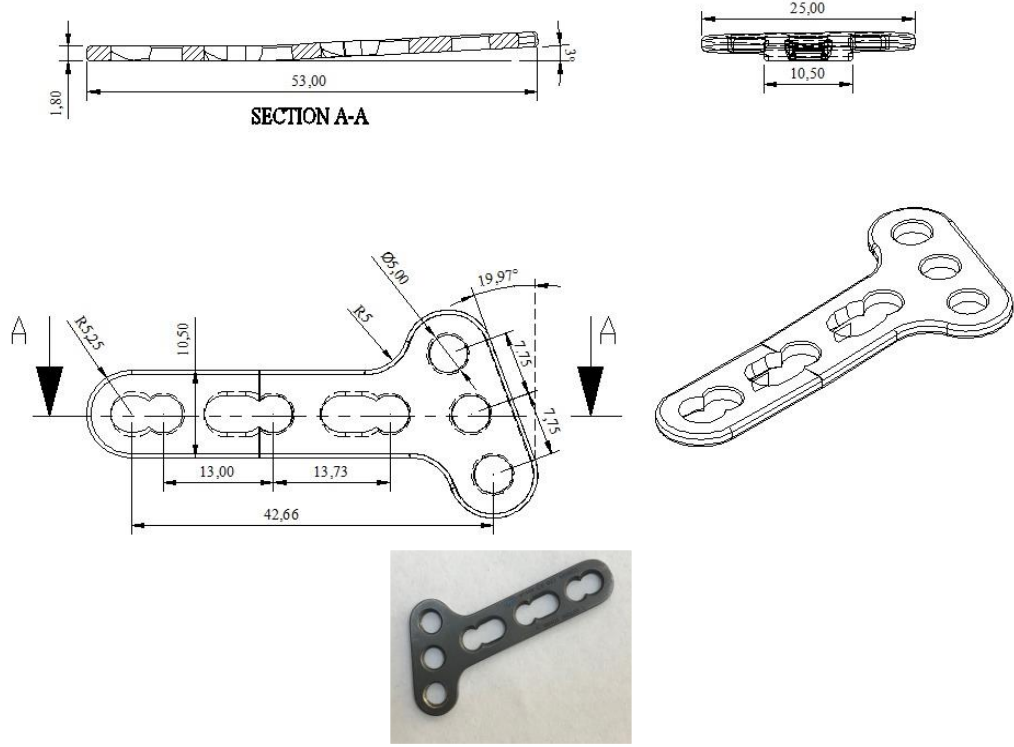
II. YÖNTEM

Modern toz metal endüstrisinde, demir ve demir dışı ham parçaların gözenekliliğini belirleyebilen hızlı, yaygın kullanımı olan bir enstrümana ihtiyaç vardır. Endüstride, sinterlenmiş ya da ham parçanın kusurlarını tespit edebilen hızlı, tahribatsız muayene mekanizması bulunmamaktadır. TEK ile üretilen "ham parçaların" gözenekliliğini izlemek ve mikroskobik çatlakları belirlemek için DR cihazı kullanılarak ileri bir imalat yöntemi olan metal enjeksiyon kalıplanma yöntemine bir yaklaşım getirilmiş olacaktır. Kusurların boyut ve yerini belirten bileşen için yoğunluk haritası bir veri tabanında saklanmakta ve TEK için kalıp ve kalıp tasarımlarını optimize etmek için iyileştirmeyi ve kolaylaştırmayı sağlayacaktır. "Ham Parça" kusurlarının sinterlemeden önce tespit edilmesi, güvenilir ve erişilebilir bir denetim aracının bulunmasını sağlayacaktır. Bu özgün katkı toz metal firmalarının rekabet gücünü önemli ölçüde artıracaktır. Parçaların üretimi ve kontrolü ile ilgili maliyetleri azaltma ve toz enjeksiyon parçalarının daha üstün özelliklerde imalatını sağlayacaktır [17]. Şekil 1'de literatür çalışmasında [18] enerji ve zaman kaybına neden olan ve sinterleme sonrası başarısız olan numune görüntüleri verilmiştir.



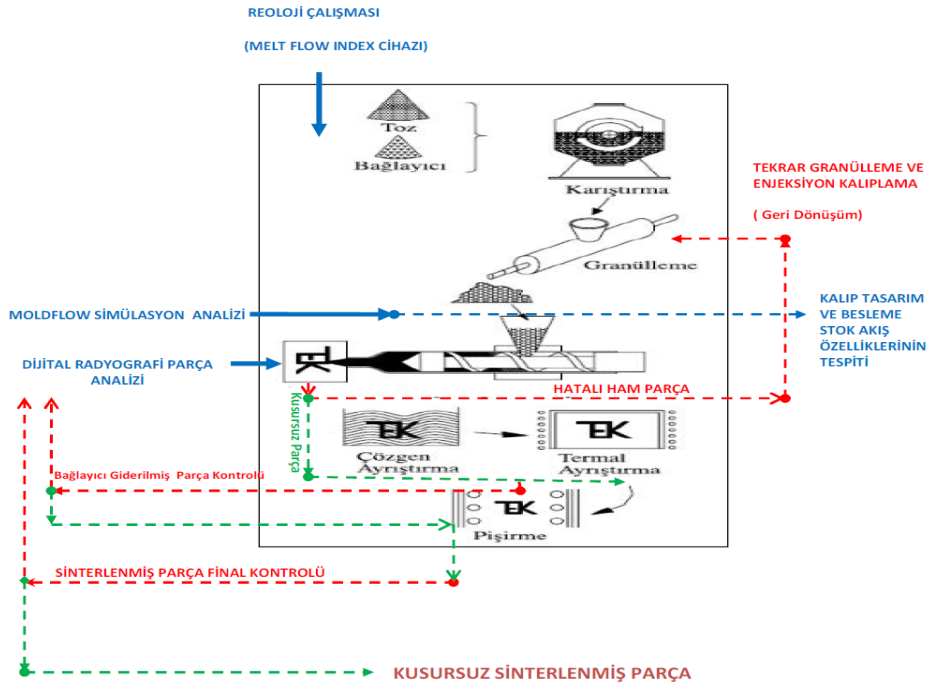
Şekil 1. Sinterleme sonrası iç kusur tespit edilen parça görüntüleri [18]

Klasik yöntemde Şekil 1'de gösterilen örneklerin ham haldeki içyapı analizleri yapılamamaktadır. Sinterleme sonrası ise meydana gelen kusurları gidermek mümkün değildir. Önerilen yöntem ile radyografi yardımıyla zamanında inceleme yapılarak ham halde hataların belirlenmesi ve geri dönüşümünün sağlanması hedeflenmektedir. Yöntemin uygulanması ile TEK parçalarının güvenilirliğini arttıracaktır. Böylece alternatif yöntemlerle üretilen parçalarda rekabet gücünü sağlayacaktır. Yöntem; kontrol edilen ve üstün mekanik özelliklere sahip makine parçaları için yeni pazarların açılmasına katkıda bulunacaktır. Yöntemin anlaşılır olmasını sağlama açısından tasarlanmış bir ortopedik kilitleme plakası Şekil 2'de gösterilmiştir.



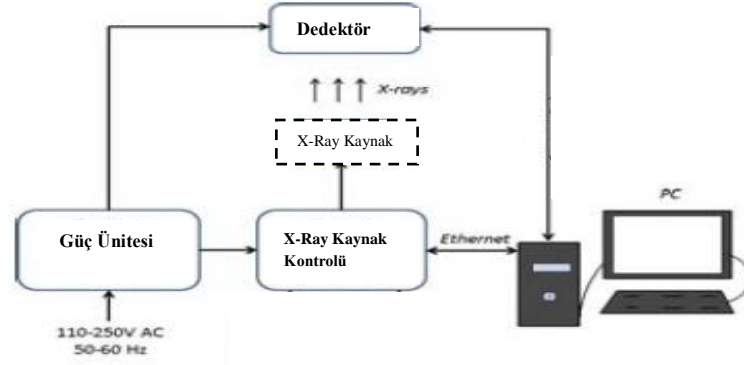
Şekil 2. Ti-6Al-4V ortopedik kilitleme plakası

Şekil 3’de klasik TEK yöntemine ilave edilen süreçler şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3’de hatasız parça üretimi için enjeksiyon kalıplama sırasında akış analizi ve DR olmak üzere ara ve son kontrol mekanizması ilave edilmiştir. Akış analizi ile kalıp tasarımı, kalıplama parametreleri ve besleme stok özellikleri belirlenirken, dijital radyografi ile özellikle ham parça kontrolü yapılarak sinterleme öncesi adım atılmış olacaktır.



Şekil 3. DR kontrolü ile geliştirilmiş toz enjeksiyon kalıplama imalat süreci

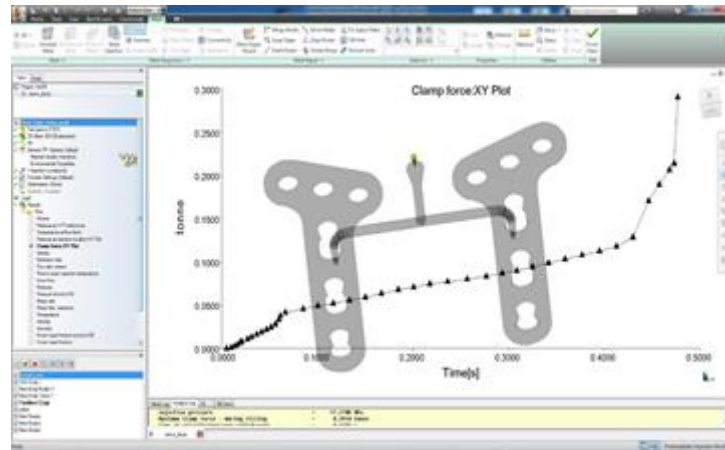
Toz Metalurjisi birçok sanayi sektörünün ana üretim sürecini oluşturmaktadır. DR cihazı titanyum enjeksiyon kalıplanacak ortopedik kilitleme plakasının ham parça için (green part); gözenek tayini ve mikro çatlak tayinin belirlenmesinde kullanılacaktır. Şekil 4'te dijital radyografi cihazı çalışma prensibi gösterilmiştir. Ti-6Al-4V ortopedik kilitleme plakası kalıplandıktan sonra ham numuneler başta olmak üzere DR cihazı ile tahribatsız muayene edilecektir. Kusursuz numuneler bağlayıcı giderme işlemine ve sinterleme işlemine tabi tutulurken hatalı parçalar tekrar granülleme ile (geri dönüşüm) farklı enjeksiyon parametrelerinde (basınç, sıcaklık, akış hızı) kalıplama yapılacaktır.



Şekil 4. Dijital radyografi cihazı çalışma prensibi [17]

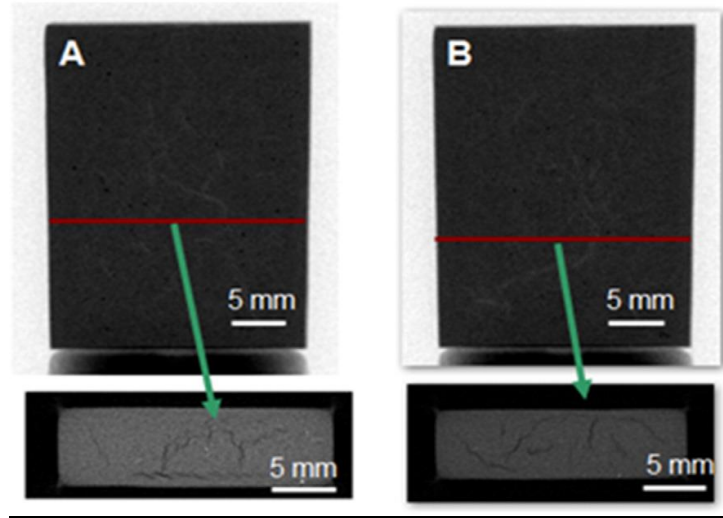
III. AKIŞ VE DİJİTAL RADYOGRAFİ ANALİZİ

TEK çalışmalarında hatalar sadece bağlayıcı giderme ile değil, homojen olmayan karışım ya da kalıp dolumu ile de oluşmaktadır. Dolayısıyla akış analiz simülasyonunun üretime geçmeden önce yapılacak olması birçok hatanın (kalıp tasarım ve imalatı, ortopedik kilitleme plakası özellikleri) önlenmesine neden olacaktır. Bunu sağlamak için besleme stoklarının reolojik özelliklerinin kullanılacak analiz programına doğru ve sağlıklı aktarılmasıyla mümkün olacaktır [19]. Deneysel verilerle elde edilmiş reolojik veriler analiz programının daha sağlıklı çalışmasını sağlayacaktır. Autodesk Moldflow Simulation programı ile en uygun besleme stoğu (TGA, DTA ve PVT analizleri akış simülasyonunda etkili olacaktır) belirlenecektir. Dolayısıyla besleme stokundaki toz/bağlayıcı oranı termal ve fiziksel özellikleri değiştireceği için akış simülasyonu yapılacak ve yorumlanacaktır. Program sayesinde hatalı kalıp üretimi ve kalıplanan parçadaki gözenek, çatlak oluşumu, eğilme ve çarpılma hataları ortadan kaldırılacaktır. Optimum enjeksiyon kalıplama parametreleri belirlenmiş olacaktır. Şekil 5'de ortopedik bir kilitleme plakası için akış simülasyon2 örneği verilmiştir.



Şekil 5. Ortopedik bir kilitleme plakası için akış simülasyon analizi [20]

Şekil 6'da X-ışını tomografik ile incelemesi yapılmış ham numuneler üzerinde hatalar gösterilmiştir. Örnek olarak 100 MPa'lık bir enjeksiyon basıncı, 50 cm³/s'lik bir hız ve 165 °C'lik bir sıcaklık kullanılarak elde edilen numuneler için X-ışını tomografik taraması yapılmak üzere denemeler yapılmıştır.



Şekil 6. X-ray tomografi ile yapılan ham parça analizleri [21]

Dijital radyografi yardımı ile enjeksiyon parametrelerinin değişimi ile (basınç, hız ve sıcaklık) ham parçada meydana gelen farklılıklar literatürde kullanılan X-ışını cihazına göre daha sistematik olarak elde edilecektir. Dijital radyografi olmadan yapılacak enjeksiyon kalıplama işlerinde basınç, hız ve sıcaklık değişkenleri deneme yanılma yöntemi ile gerçekleştirilecek ve sinterleme sonrası uygun parametreler belirlenmiş olacaktır. Düşük sıcaklıklar da büyük gözenek ve çatlak ortaya çıktığı, hızın düşmesiyle gözenek miktarının arttığı, yüksek basınçlarda ise jetting' den (püskürme) dolayı kalıp dolumu sırasında hatalar meydana gelmektedir. Tüm bu kusurların çalışmada önerilen yöntem ile giderilmesi hedeflenmektedir. Hem akış analizleri hem de tahribatsız muayene ile sinterleme öncesi kusursuz numuneler üretmek için önemli bir adım atılmış olacaktır.

IV. SONUÇ

Çalışma kapsamında toz enjeksiyon ile kalıplanabilecek tüm makine parçaları için Dijital Radyografi yardımıyla bir kontrol sürecinden geçirilmiş olacaktır. Toz Enjeksiyon ile kalıplanmış 'ham Titanyum alaşımlarının (ortopedik kilitleme plakası)', Tahribatsız Muayene yöntemiyle gözenekliliğini izlemek ve mikroskobik çatlakları belirlemek suretiyle sinterlenmiş parçaların mekanik özellikleri açısından daha güvenli olmasını sağlayacaktır. Yöntemin bir diğer avantajı her türlü TEK parçasına uygulanabilmesidir. Endüstriyel uygulamalarda sistem doğrudan üretim hattına entegre edileceğinden hatalı parçaları gerçek zamanlı olarak tespit etmek mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Hangai Y., Takahashi K., Yamaguchi R., Utsunomiya T., Kitahara S., Kuwazuru O., N.Yoshikawa , "Nondestructive observation of pore structure deformation behavior of functionally graded aluminum foam by X-ray computed tomography", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 556, pp. 678-684, 2012.
- [2] Landis E.N. Keane, D.T., "X-ray microtomography", *Mater. Charact.*, vol. 61, pp. 1305-1316, 2010.
- [3] Tsarouchas D. , Markaki A.E. , "Extraction of fibre network architecture by X-ray tomography and prediction of elastic properties using an affine analytical model", *Acta Mater.*, vol. 59, pp: 6989-7002, 2011.

- [4] Isaac A. , Sket F. , Reimers W. , Camin B. , Sauthoff G., Pyzalla A.R. , “In situ 3D quantification of the evolution of creep cavity size, shape, and spatial orientation using synchrotron X-ray tomography”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 478, pp. 108-118, 2008.
- [5] Kastner J., Harrer B., Degischer H.P., “High resolution cone beam X-ray computed tomography of 3D-microstructures of cast Al-alloys”, *Mater. Charact.*, vol. 62, pp. 99-107, 2011.
- [6] Olmos L., Bouvard D., Salvo L., Bellet D., Michiel M.D., ”Characterization of the swelling during sintering of uniaxially pressed copper powders by in situ X-ray microtomography”, *J. Mater. Sci.*, vol. 49, pp. 4225-4235, 2014.
- [7] Weber O., Rack A., Redenbach C., Schulz M., Wirjadi O., “Micropowder injection molding: investigation of powder-binder separation using synchrotron-based microtomography and 3D image analysis”, *J. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 3568-3573, 2011
- [8] Heldele R., Rath S., Merz L., Butzbach R., Hagelstein M., Haußlt J., “X-ray tomography of powder injection moulded micro parts using synchrotron radiation”, *Nucl. Instrum. Methods B*, vol. 246, pp. 211-216, 2006.
- [9] Fang W., He X.B., Zhang R.J., Yang S.D., Qu X.H., “The effects of filling patterns on the powder–binder separation in powder injection molding”, *Powder Technol.*, vol. 256, pp. 367-376, 2014.
- [10] Zoya, Z.A., Krishnamurthy, R., "The Performance Of Cbn Tools In The Machining Of Titanium Alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 100, pp. 80-86, 2000.
- [11] Rahman, M., Wang, Z.G., Wong, Y.S., "A Review On High-Speed Machining Of Titanium Alloys", *JSME International Journal Series C*, vol. 49 (1), pp. 11-19, 2006.
- [12] Motorcu, A. R., "Nikel Esaslı Süper Alaşımların Ve Titanyum Alaşımlarının İslenebilirliği", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 25(1-2), pp. 302-330, 2009.
- [13] Yaszemski MJ, Trantolo DJ, Lewndrowski KU, Hasircı V, Altobelli DE, Wise DL., "Biomaterials In Orthopedics", Marcel Dekker, New York, 2004.
- [14] Hsu RWW, Yang CC, Huang CA, Chen YS., "Electrochemical Corrosion Properties Of Ti-6al-4v Implant Alloy İn Biological Environment" *Materials Science and Engineering: A*, vol. 380(1–2), pp. 100–109, 2004.
- [15] Reclaru L, Lurf R, Eschler PY, Meyer JM., "Corrosion Behavior Of A Welded Stainless-Steel Orthopedic Implant", *Biomaterials* vol. 22, pp. 269-279, 2001.
- [16] Niinomi, M., Hattori, T., Niwa, S. "Material Characteristics and Biocompatibility of Low Rigidity Titanium Alloys for Biomedical Applications", Marcel Dekker, Biomaterials in Orthopedics, 2004.
- [17] Dira-Green, X-Ray Control Technology: İnternet adresi: <https://www.brunel.ac.uk/research/Institutes/Institute-of-Materials-and-Manufacturing/Structural-Integrity/Brunel-Innovation-Centre/Staff-CVs/Projects/DIRA-GREEN/> , 2018.
- [18] Urtekin L., “Toz Enjeksiyon Kalıplanmış Steatit Seramiklerin Özelliklerine Kalıplama Ve Sinterleme Parametrelerinin Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [19] Katea K.H., Ennetib R.K., Onbattuellic V.P. "Feedstock Properties And Injection Molding Simulations Of Bimodal Mixtures Of Nano Scale And Micro Scale Aluminum Nitride", *Ceramics International*, vol. 39(6), pp. 6887-6897, 2013.
- [20] Urtekin L., “Titanyum Esaslı Kitleme Plakalarının Toz Enjeksiyon Kalıplama Süreci”, Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi., vol. 31, pp. 1-8, 2016.
- [21] Yang S., "Optimization and evaluation of metal injection molding by using X-ray tomography", *Materials Charecterization*, vol. 104, pp. 107-115, 2015.

Araştırma Makalesi/Research Article

Atık Tavuk Tüyünün Zemin İyileştirmesinde Değerlendirilmesi

Evaluation of Waste Chicken Feather in Soil Improvement

Burak GÖRGÜN^{1*}, Ertuş BOZKURT², Duygu GÖKDAĞ³, Alev AKPINAR BORAZAN⁴,
Nazile URAL⁵

Geliş / Received : 29/11/2018

Revize / Revised : 14/12/2018

Kabul / Accepted : 14/12/2018

Öz- Bu çalışmanın amacı, tavuk kesim tesislerinde ortaya çıkan atık tavuk tüyünün siltli zeminlerin iyileştirilmesinde katkı malzemesi olarak kullanılıp kullanılmayacağını araştırmaktır. Zayıf temel zeminlerinde karşılaşılan yetersiz taşıma gücü ve yüksek deformasyon sorunları temel zeminini iyileştirme konusunda yeni yöntemlerin geliştirilmesini ve uygulamasını gerekli kılmaktadır. Mekanik iyileştirmenin yeterli olmadığı veya kullanılmadığı durumlarda kimyasal iyileştirme veya atıkların kullanılması bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, silte %1 ve %3 oranlarında toz atık tavuk tüyü, kesilmiş atık tavuk tüyü ve tam atık tavuk tüyü olacak şekilde tavuk tüyleri eklenerek karışımlar hazırlanmış ve standart kompaksiyon deneyi ile hazırlanan numuneler üzerinde serbest basınç deneyi uygulanmıştır. Çalışma sonucunda, atık tavuk tüyünün pahalı liflere alternatif potansiyel malzeme olabileceği fakat daha farklı boyutta, farklı oranlarda ve farklı katkı malzemeleriyle deney sayısının artırılmasının gerekli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- Silt, Atık tavuk tüyü, Standart kompaksiyon, Serbest basınç deneyi, Mikroyapı.

Abstract- The aim of this study is to investigate that the waste chicken feather, which occur in chicken cutting plants, can or can't be used as additive in the improvement of silty soils. It is necessary that the development and application of new methods to improve the foundation soil because of the inadequate bearing strength and high deformation problems encountered in weak foundation soil. In cases where mechanical improvement is not enough or cannot be used, chemical improvement or the use of wastes can be alternative. In this study, 1% and 3% powder waste chicken feather, cut waste chicken feather and full chicken feathers were added to soil and these samples were subjected to standard compaction test and unconfined compression test. As a result of the study, it has been seen that waste chicken feather can be an alternative potential material for expensive geotextiles but it is necessary to increase the number of experiments with different sizes, different ratios and different additives.

Keywords- Silt, Waste chicken feather, Standart compaction test, Unconfined compression test, Microstructure.

I. GİRİŞ

Zemin iyileştirmesi, geoteknik mühendisliğinde uzun zamandır uygulanan ve sürekli kullanılan malzeme ve yöntem olarak kendisini yenileyen bir konudur. Eski kaynaklara göre, Babil Tapınağının yapım sürecinde zemin iyileştirmesi yapıldığı ve eski dönemlerde Çinlilerin bambu veya saman çöpü gibi malzemeleri zemin iyileştirmede kullandıkları bilinmektedir [1]. Günümüzde ise tüketimin artması ve hammaddenin azalması sonucunda artan endüstriyel atıkların ekonomiye kazandırılması için bu atıkların geri kazanımının gerekliliği görülmektedir. Zemin iyileştirmesi, genel olarak zeminin birim hacim ağırlığının artırılması, yer altı su seviyesinin düşürülmesi, hidrolik iletkenlik katsayısının istenen düzeye getirilmesi, şişme/büzülme özelliğinin azaltılması ve zeminin dağınık yapısını çeşitli malzemelerin kullanılarak veya kullanılmayarak güçlendirilmesidir. Mevcut zemin özelliklerinin geoteknik mühendisliği açısından uygun olmadığı durumlarda, mekanik veya kimyasal zemin iyileştirme yöntemlerinden birisi kullanılmaktadır. Kimyasal iyileştirmede, katkı maddeleri ile uygun olmayan zemin özelliklerinin uygun hale getirilmesi sağlanmaktadır.

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: burak.gorgun@bilecik.edu.tr

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

Kimyasal katkı maddesi olarak çimento, kireç, uçucu kül, atık cam, atık mermer tozu veya parçaları kullanılmaktadır. Zemin iyileştirme yöntemlerinde atık malzemelerin kullanılmasıyla, doğal çevre kirliliğinin ve ekonomik kaybın azalması sağlanmakta ve doğadaki ham malzemelerin azalmasına engel olunmaktadır. Tavuk çiftliklerinde tüylerin çevreye atılması ve yakılmasının yasaklanmasından dolayı tavuk tüyünün değerlendirilmesi önem kazanmıştır. Türkiye, 2015 yılında yaklaşık 2 milyon ton tavuk eti üretiminde bulunmuştur. Bu değer ile AB ülkelerindeki toplam üretimin %18'i karşılanmışsa da 200 bin ton tavuk tüyü atığına yol açılmıştır [2]. Bu durum, atıkların hem çevreye hem de insan sağlığına zarar vermeyecek, sürdürülebilir bir şekilde bertaraf edilmesinin daha çok önem kazandığı günümüzde, tavukçuluktan kaynaklanan yüksek miktarlardaki atığın ne şekilde bertaraf edileceği sorusunu da beraberinde getirmiştir [3].

Endüstriyel bir atık olarak karşımıza çıkan bu doğal atık malzemesinin miktarının çok olmasından dolayı değerlendirmesi önem arz etmektedir. Atık tavuk tüyü, tavukçuluk üretiminde istenmeyen bir ürün veya malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. İşletmelerde üretim sonrası ortaya çıkan büyük miktarda atık tüyler ciddi katı atık sorununu meydana getirmektedir [4]. Atık tavuk tüyünün yeniden kullanımı ile ilgili az da olsa kristal yapısından dolayı farklı bilim dallarında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan birisi olan, Ananda Rao vd. (2007) çalışmasında yazarlar tavuk tüyü katkılı epoksi kompozitlerde zayıf eğilme mukavemetini ve gerilme kuvvetini gözlemlemişler ve sonuç olarak aşınma performansının kısa tüy liflerinin takviyesi ile önemli gelişme gösterdiğini söylemişlerdir [5]. Uzun vd. (2011) ağırlıkça artan oranda tavuk tüyü ilavesinin vinil ester, polyester matrislerin kullanıldığı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerine etkisini incelemiş ve lif ilavesinin artan miktarının mekanik özellikleri olumsuz etkilediğini belirlemişlerdir [6]. Zhan ve Wool (2013) yılında epoksi ve tavuk tüyü lifiyle yaptıkları kompozit çalışmasında tavuk tüyü liflerinin yarı kristal yapısı nedeniyle farklı sıcaklık eksenel yönde negatif, radyal yönde pozitif bir ısıl genleşme değerine sahip olduğunu belirlemişlerdir [7]. Tavuk tüyünün içerdiği yüksek orandaki keratin, tüyün hidrofobik karakteri kompozit malzemede yoğunluk, termal, termomekanik özelliklere olumlu etki sağlamıştır [8-9]. Atık tavuk tüyü bazı çalışmalarda ise malzemelerin güçlendirmesinde kullanılmıştır [10-14]. Işık vd. (2015) çalışmasında yüksek plastisiteli kil zeminin iyileştirilmesinde, atık tavuk tüyünün kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma kapsamında, atık tavuk tüyü, telek ve tüy lifi olarak %1.0 ve %2.0 oranlarında kullanılmıştır. Karışımlardan sonra hazırlanan numuneler 5 ve 10 donma-çözülme çevrim sayısına maruz bırakılmış ve serbest basınç deneyine tabi tutulmuşlardır. Sonuçta, 4 mm telek kullanılmasının numunelerin serbest basınç mukavemetine olumlu bir etkisinin olmadığı ve 8 mm telek kullanılan numunelerde ise serbest basınç mukavemet değerinde önemli bir artış olmadığı gözlemlenirken, tüy lifli numunelerin serbest basınç mukavemet değerleri artış göstermiştir [15]. Montes-Zarazúa vd (2015), %0.25, 0.50, 1.00 ve 3.00 oranlarında tavuk tüyünü kullanarak, zeminlerin şişme özelliklerindeki değişiklikler incelemişlerdir. Ödometrede deney sistemi kullanılarak şişme deneyleri yapılmış ve sonuçta tavuk tüylerinin şişen zeminlerde şişme basıncını azalttığını söylemişlerdir [16].

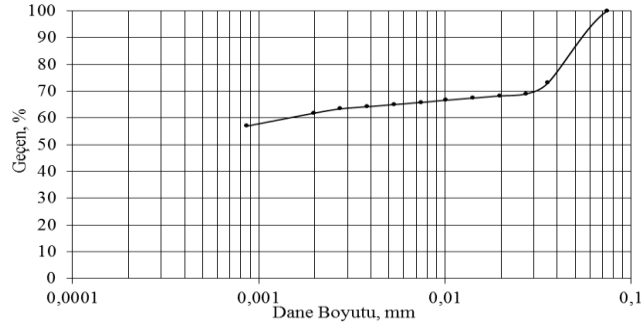
Bu çalışmada, tavuk tüyleri 3 farklı formda katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Böylelikle, tavuk tüyünün siltin geoteknik özelliklerine etkisi incelenmiş, ve farklı oran ve boyutlardaki tavuk tüyünün zemin iyileştirmesinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

II. MALZEME

Kullanılan zemin malzemesi orta plastisiteli silt (MI) olup dane çapı dağılımı Şekil 1'de verilmiştir. Özel bir tavuk üretim firmasından alınan atık tavuk tüyleri, öncelikle yıkanmış ve havada kuruması sağlanmıştır. Atık tavuk tüyleri kurutulduktan sonra tam, yarım ve toz halinde olmak üzere üç farklı şekilde hazırlanmıştır (Şekil 2). Buna göre atık tavuk tüyleri bölgesel bir tavuk işletmesinden alındıktan sonra tüylerin stabil teknik bir malzemeye dönüştürülmesi amacıyla bazı ön işlemler uygulanmıştır; önce çeşme suyunda yıkanmış ve 135 °C'de 20 dakika sterilize edilmiş, sonra etüvde 60 °C'de 24 saat bekletilerek birinci kurutma, 105 °C'de 2 saat bekletilerek ikinci kurutma uygulanmıştır. Daha sonra tavuk tüylerinin mekanik olarak küçük parçalara kesimleri yapılmıştır. Toz olarak kullanılacaklar laboratuvar değirmeninde öğütülmüş, boyutun 0.425 µm ve daha küçük olması sağlanmıştır.

Tavuk tüyü lifleri, içi boş ve sert yapıda protein lifidir. Bu lifler ısıtıldığında çapraz bağlar oluşur ve bu bağlar yapıyı sağlamlaştırmanın yanı sıra yapının daha gözenekli hale dönüşmesini sağlar. Tavuk tüyü diğer lifli malzemelerle benzer özelliklere sahiptir ve özellikle keratin yapıda olmasından dolayı yüne benzer. Selülozik liflerden 6-8 kat daha sağlamdır. Bazı özel uygulama alanlarında yün ve pamuk gibi doğal liflere kıyasla daha üstün özelliklere sahiptir. Liflerin ince olması temas yüzeyinin de daha geniş olmasını sağlar. Islak ortamda bozulmaya karşı dayanımı fazladır, suya doymuş halde bile hacmini koruma eğilimindedir. Kristal yapısından dolayı kararlı ve dayanıklıdır, bu özellikler kullanım alanlarının genişlemesine ve pahalı liflere daha ucuz alternatif oluşturmasını sağlar. Bu özelliklerinden dolayı farklı bilim dallarında çalışmalar yapılmaktadır. İnşaat

kompozitlerine uygun olmasından dolayı da bu alanda çalışmalar yapılabilmektedir. Yalıtım ve kaplama amaçlı kullanılması (lambiri ve tavan gibi) kirişlere binen ağırlığı azaltarak yapının yük dayanımını arttırabilir. Endüstri atık sularında yaygın olarak bulunan fenolü emmesiyle bu suların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise toz atık tavuk tüyü geoteknik çalışmalarından birisi olan zemin iyileştirme amaçlı kullanılmıştır. Ayrıca, literatürle benzer olarak tavuk tüylerinin yüksek protein içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Tavuk tüyü lifinin saç, tırnak ve hayvan boynuzlarında bulunan en yüksek miktardaki proteinin, çözünmeyen ve yüksek dayanıklılığa sahip olan keratinden oluştuğu görülmüştür. Keratin bir dizi amino asit içerir, bu amino asitler disülfid veya hidrojen bağları oluşturarak birbirleriyle çapraz bağlanma eğilimindedir. Bu da kompozit yapıya daha sert, güçlü, hafif olma özellikleri yanında iyi termal ve akustik yalıtım özellikleride kazandırabilmektedir [17-19].



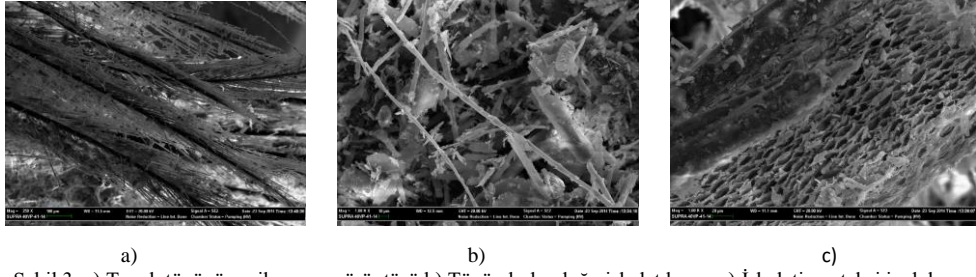
Şekil 1. Siltin dane çapı dağılımı



Şekil 2. a) Tam atık tavuk tüyü b) Kesilmiş atık tavuk tüyü c) Toz atık tavuk tüyü

III. YÖNTEM

Öncelikle siltin likit limit ve plastik limit deneyleri yapılmıştır. Likit limit değeri 42 ve plastik limit değeri 33 olarak bulunmuştur. Tavuk tüylerinin genel kimyasal analizi AOAC (2002) standartlarına göre yapılmıştır [20]. % nem miktarı gravimetrik yöntemle $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 'de etüvde bekletilerek AOAC 945.21'e göre, % kül miktarı gravimetrik yöntemle 550°C 'de etüvde bekletilerek AOAC 923.03'e göre, protein miktarı Kjeldahl metoduyla AOAC 962.18'e göre belirlenen toplam azot miktarının 6,25 faktörüyle çarpılmasıyla, % yağ miktarı sokshlet metoduyla petrol eteri kullanılarak AOAC 920.39'e göre tayin edilmiştir. Tavuk tüyünün genel kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca tavuk tüyüne ait SEM görüntüsü Zeiss Supra 40VP ile elde edilmiştir (Şekil 3). Çalışma kapsamında, silte %1 ve %3 tam, kesilmiş ve toz atık tavuk tüyü eklenerek oluşturulan karışımlar Şekil 4'te görülmektedir.



Şekil 3. a) Tavuk tüyünün mikroyapı görüntüsü b) Tyn bulunduğu iskelet kısmı c) İskeletin peteksi i dokusu

Tablo 1 Tavuk tüyü genel kimyasal bileşimi

	(%, Kuru bazda)
Ham Protein	77,00±0,78
Ham yağ	3,95±0,41
Kül	1,85±0,11
Nem	10,94±0,18

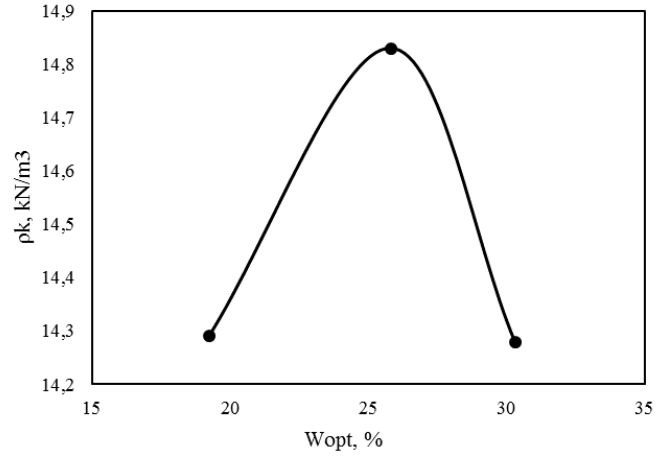


Şekil 4. a) Toz atık tavuk tüyü ve silt b) Kesilmemiş atık tavuk tüyü ve silt

Karışım lar hazırlandıktan sonra ASTM D698 (2012)'ye göre standart kompaksiyon deneyi yapılmıştır (Şekil 5) [21]. Şekil 6.'da siltin standart kompaksiyon deney sonucu elde edilen eğrisi verilmiştir. Tablo 2'de karışım ların standart kompaksiyon deney sonucunda elde edilen optimum su muhtevası ve maximum kuru birim hacim ağırlıkları görülmektedir. Atık tavuk tüy miktarının artmasıyla optimum su muhtevasının arttığı, maximum kuru birim hacim ağırlığın ise azaldığı görülmüştür. Fakat tüylerin küçülmesiyle optimum su muhtevalarının daha az arttığı görülmüştür. Optimum su muhtevası ve maximum kuru birim hacim ağırlıkları belirlenen karışım lar serbest basınc deneyine tabi tutulmuştur.



Şekil 5. Kompaksiyon sonrası atık tavuk tüyü ve silt karışım ın kompaksiyon kalıbından çıkarılması



Şekil 6. Siltin standart kompaksiyon deney sonucu

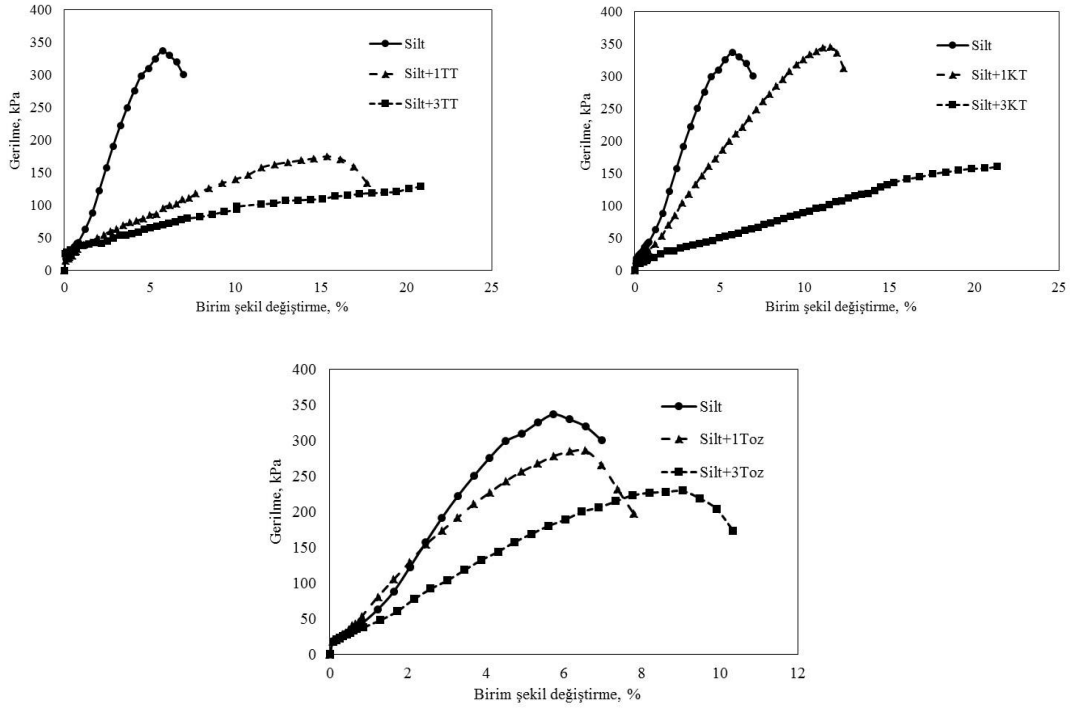
Tablo 2. Standart kompaksiyon deneyi sonuçları

Numune	W _{opt} , %	ρ _{kmax} , kN/m ³
Silt	25	14.82
Silt + %1 Tam Tüy	30	14.15
Silt + %3 Tam Tüy	34	12.80
Silt + %1 Kesilmiş Tüy	28	14.17
Silt + %3 Kesilmiş Tüy	32	13.62
Silt + %1 Toz Tüy	25	14.52
Silt + %3 Toz Tüy	28	13.75

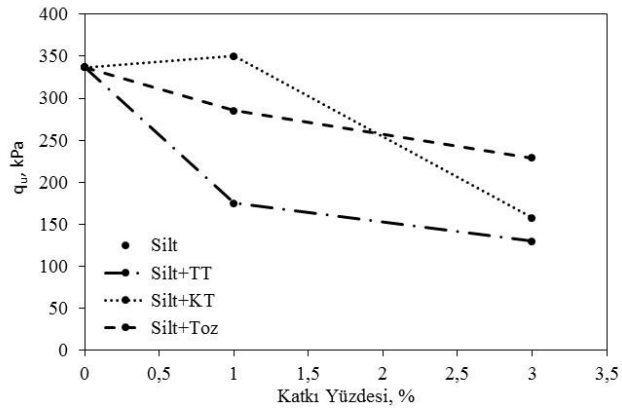
Şekil 7'de numunelerin serbest basınç deneyine hazırlanması görülmektedir. Serbest basınç deneyi ASTM D2166 (2016)'ya göre yapılmıştır [22]. Serbest basınç deney sonuçları Şekil 8'de verilmiştir. Serbest basınç deneylerinde %3 kesilmiş atık tavuk tüyü ve %3 tam atık tavuk tüyü ile yapılan deneylerde birim boy kısılması %20'yi aştığı için deneyler sonlandırılmıştır. %1 kesilmiş atık tavuk tüyü katkılı numunenin dayanımı %2 artarken, diğer karışımların dayanımı azalmıştır. Şekil 9'da katkı yüzdelerinin serbest basınca etkisi görülmektedir.



Şekil 7. Numunenin ıkarılması



Şekil 8. Karışımların serbest basınç dayanım eğrileri



Şekil 9. Katkı yüzdelерinin serbest basınç dayanımına etkisi

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, atık tavuk tüyü silte toz, kesilmiş ve tam olmak üzere %1 ve %3 oranlarında eklenerek, zeminlerin serbest basınç dayanımında doğal lif olarak kullanılan atık tavuk tüylerinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle standart kompaksiyon deneyleri yapılmış ve atık tavuk tüy miktarının artmasıyla optimum su muhtevasının arttığı, atık tavuk tüylerinin boyutlarının küçülmesiyle optimum su muhtevalarının daha az arttığı görülmüştür. Standart kompaksiyon deneyi ile hazırlanan numuneler üzerinde yapılan serbest basınç deney sonuçlarından, %1 kesilmiş atık tavuk tüyü katkılı numunenin dışındaki tüm karışımlarda serbest basınç dayanımının azaldığı ve daha farklı yüzdelerde, boyutlarda ve biçimlerde deney sayısının artırılmasının gerekliliği görülmüştür. Sonuç olarak, atık tavuk tüyünün pahalı liflere alternatif potansiyel malzeme olabileceği görülmüş fakat atık tavuk tüyünün zemin iyileştirmede kullanılabilirliğinin daha net belirlenebilmesi için daha farklı boyutta, farklı oranlarda ve farklı katkı malzemeleriyle deney sayısının artırılmasının gerekliliği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Van Impe, W. E., “Soil improvement techniques and their evaluation”, *Balkema*, Rotterdam, Nertherlands, 1989.
- [2] Türkiye İstatistik Kurumu website, Haber Bülteni - Kümes Hayvancılığı Üretimi, [Online]. Available: http://www.tuik.gov.tr/basinOdasi/haberler/2016_40_20160330.pdf, 2016.
- [3] Sarı Ö.F., Özdemir, S., Tavuk Kesimhane Atıklarının Yönetimi ve Alternatif Değerlendirme Yöntemleri, Sakarya Ticaret Borsası website, [Online]. Available: <https://www.stb.org.tr/Dosyalar/Arastirmalar/tavuk-kesimhane-atiklarinin-yonetimi.pdf>, 2018.
- [4] Bartels, T., “Variations in the morphology, distribution, and arrangement of feathers in domesticated birds”, *Journal of Experimental Zoology Part B: Molecular and Developmental Evolution*, vol. 298(1), pp. 91-108, 2003.
- [5] Rao, A., V., Satapathy, A. ve Mishra, S. C., “Polymer Composites Reinforced with Short Fibers Obtained from Poultry Feathers”, Proceedings of *International and INCCOM-6 Conference Future Trends in Composite Materials and Processing*, Indian Institute of Technology, Kanpur, 2007.
- [6] Uzun, M., Sancak, E., Patel, I., Usta, I., Akalin, M. ve Yuksek, M., “Mechanical Behaviour of Chicken Quills and Chicken Feather Fibres Reinforced Polymeric Composites”, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 52(2): pp. 82-86, 2011.
- [7] Zhan M. ve Wool R.P., “Thermal Expansivity of Chicken Feather Fiber Reinforced Epoxy Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128(2), pp. 997-1003, 2013.
- [8] Flores-Hernández, C. G, Colín-Cruz, A., Velasco-Santos, C., Castaño, V. M., Rivera-Armenta J. L., Almendarez-Camarillo, A., García-Casillas, P. E. ve Martínez-Hernández, A. L., “All green composites from fully renewable biopolymers: Chitosan-starch reinforced with keratin from feathers”, *Polymers*, vol. 6(3), pp. 686-705, 2014.
- [9] Jimenez-Cervantes Amieva, E., Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L., Rivera-Armenta, J. L., Mendoza-Martinez, A. M. ve Castano, V. M., “Composites from Chicken Feathers Quill and Recycled Polypropylene”, *Journal of Composite Materials*, vol. 49(3), pp. 275–283, 2014.
- [10] Dweib, M. A., Bullions, T. A., Loss, A. C. ve Wool, R. P., “Recycled Newspaper and Chicken Feathers as Reinforcement Fiber in Bio-Composite Materials”, Proc. *Annual Technical Conference - ANTEC*, pp. 1478-1482, 2004.
- [11] Acda, M. N., “Waste chicken feather as reinforcement in cement-bonded composites”, *Philippine Journal of Science*, vol. 139(2), pp. 161-166, 2010.
- [12] Uzun, M., Sancak, E., Patel, I., Usta, I., Akalin, M. ve Yuksek, M., “Mechanical behaviour of chicken quills and chicken feather fibres reinforced polymeric composites”, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 52(2), pp. 82-86, 2011.
- [13] Subramani, T., Krishnan, S., Ganesan, S. K. ve Nagarajan, G., “Investigation of mechanical properties in polyester and phenylester composites reinforced with chicken feather fiber”, *International Journal of Engineering Research and Applications*, 1(4), 93-104, 2014.
- [14] Amieva, E. J-C., Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L., Rivera-Armenta, J. L., Mendoza-Martinez, A. M. ve Castan, V. M., “Composites from chicken feathers quill and recycled polypropylene”, *Journal of Composite Materials*, vol. 49(3), pp. 275–283, 2015.
- [15] Işık, F., Akbulut R. K., Zaimoğlu, A. Ş. ve Arasan, S., “Kil Zeminlerin İyileştirmesinde Atık Doğal Liflerin Kullanabilirliği”, 6. *Geoteknik Sempozyumu*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2015.
- [16] Montes-Zarazua E., Colin-Cruz A., Perez-Rea M. D., de Icaza M., Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A. L., “Effect of Keratin Structures from Chicken Feathers on Expansive Soil Remediation”, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, Article ID 907567, 10 pages, 2015.

- [17] Schmidt, W. F., "Innovative feather utilization strategies", Proc. *National Poultry Waste Management Symposium*, Auburn University Printing Services, pp. 276-282, 1998.
- [18] Acda, M. N. "Waste Chicken Feather as Reinforcement in Cement-Bonded Composites", *Philippine Journal of Science*, vol. 139, pp. 161-166, 2010.
- [19] Tseng, F.C.J, Verbeek, C.J.R. "Biofibre production from chicken feather", Proc. *SCENZI Chemical Annual Conference 2011*, New Zealand, 2011.
- [20] AOAC, "Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemists", 17th Ed., Editor; William Horwitz, 2002.
- [21] ASTM D 698, "Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort", *Annual book of ASTM Standards*, vol. 15.09, West Conshohocken PA, 2012.
- [22] ASTM D 2166, "Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Cohesive Soil", *Annual book of ASTM Standards*, vol. 4.08, West Conshohocken PA, 2016.

Araştırma Makalesi/Research Article

Yağış Miktarının Yapay Sinir Ağları ile Tahmini

Estimation of Rainfall Amount with Artificial Neural Networks

Ali YILDIRAN¹, Süheyla YEREL KANDEMİR^{2*}

Geliş / Received : 18/10/2018

Revize / Revised : 13/12/2018

Kabul / Accepted : 17/12/2018

Öz- Yağış verilerinin öngörülebilir olması ve doğruya yakın şekilde tahmin edilebilmesi; mühendislik açısından birçok avantaj sağlayacak bir durumdur. Geçmiş yağış verileri yardımıyla bu öngörü işlemi belirli matematiksel denklemler sayesinde yapılabilmektedir. Kara kutu modeli olarak adlandırılan analiz sistemlerinde geçmiş veriler sayesinde oluşturulan modeller yardımıyla eksik veriler ve gelecekteki veriler tahmin edilebilmektedir. Günümüzde gerek alınan verimli sonuçlar gerekse kullanım kolaylığı ve hızı sebebiyle bir kara kutu modeli olan Yapay Sinir Ağları (YSA) bu öngörü modellemelerinde sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada bir Yapay Sinir Ağı yöntemi olan İleri Beslemeli Geri Yayılım (İBGY) metodu yardımıyla yağış verileri tahmin edilmiştir ve sonuçlar çoklu doğrusal regresyon analizi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Tahmin modelleri hazırlanırken geçmiş yıllara ait yağış, nispi nem ve sıcaklık verileri birlikte kullanılmıştır. Hazırlanan birçok farklı modelden beş tanesi karşılaştırma amacıyla seçilmiştir. Çalışmada en iyi performansı 6 adet giriş verisi bulunan (sıcaklık, iki gün ötelenmiş nispi nem, bir gün ötelenmiş nispi nem, iki gün ötelenmiş yağış, bir gün ötelenmiş yağış) model 5 sergilemiş ve ileri beslemeli geri yayılım sinir ağının, çoklu doğrusal regresyon analizine göre daha başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- Yağış, nispi nem, kara kutu modeli, yapay sinir ağları

Abstract- Precipitation data are predictable and can be predicted close to true; engineering is a situation that will provide many advantages. With the help of past precipitation data, this prediction can be done with certain mathematical equations. In these analysis systems, which are called the black box model, missing data and future data can be estimated with the help of the models created by the past data. Artificial Neural Networks (ANN) are frequently used in these forecasting models due to the need for efficient results and the ease and speed of use. In this article, rainfall data were estimated using Advanced Feeding Back Propagation Neural Network (AFBPNN). Rainfall, relative humidity and temperature data from past years are used together while forecasting models are being prepared. Of the many different models prepared, five were selected for comparison. The best performance in the study was model 5 exhibited and forward feedback propagation neural network with 6 input data (temperature, two days drift relative humidity, one day drift relative humidity, two days drift rainfall, one day drift rainfall) according to multiple linear regression analysis more successful results.

Keywords- Rainfall, relative humidity, black box model, artificial neural networks

I. GİRİŞ

Dünyamızda canlılığın temel ihtiyaçlarından biri olan su; yaşamı şekillendiren en temel unsurlardan bir tanesidir. Bu yüzden mevcut su kaynaklarını korumak, kontrol altında tutmak ve verimli bir şekilde faydalanmak oldukça önemlidir. Su kaynaklarının mevcut potansiyelinin korunumu ve verimli bir şekilde kullanılması için alınacak stratejik kararlar, hidrolojik model çalışmalarının bir kısmını kapsamaktadır. Hidrolojik modelleme yöntemleri içinde yer alan parametrik modellerde akıma etkileyen tüm karakteristik özellikler, yağış ve iklim koşulları gibi birçok verinin eksiksiz bir şekilde bilinmesi gerekmektedir. Bu kadar verinin kontrolü ve ölçümü zor olduğundan matematiksel bir yaklaşımla tahmin modelleri oluşturan kara kutu modelleri daha az veriyle daha hızlı ve yüksek bir performans sergilemeyi amaçlamaktadır. Kara kutu modellerinin çalışma prensibi mevcut verilere matematiksel bir yaklaşım sergileyerek ileriye dönük tahmin modelleri oluşturup, fazla veri ihtiyacı duymadan tahmin modelleri oluşturmaktır. Bu tahmin modelleri matematiksel denklemler ile kurgulanır

^{2*}Sorumlu yazar iletişim: syerel@gmail.com

^{1,2*} İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

ve başlangıç verilerine göre alınan sonuçlar farklılık gösterir [1-2]. Kara kutu modelleri arasında en çok tercih edilen yapay sinir ağları yıllardan günümüze birçok hidrolojik alanda kendine kullanım yeri bulmuş ve verimli sonuçlar vermiştir. Metodun bu kadar başarılı olmasının altında yatan sebep hızlı ve çok miktarda veriye ihtiyaç duymamasından kaynaklanmaktadır. Bu başarısı sebebiyle de birçok alanda kendine kullanım yeri bulan yapay sinir ağları ile yapılmış bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

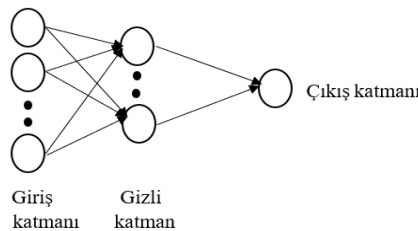
Bodri ve Cermak (1991), 2 yağış gözlem istasyonundan temin ettikleri aylık yağış verileri ile ileri beslemeli geri yayılım sinir ağından yararlanarak modeller geliştirmişlerdir. Toplamda 38 yıllık yağış verilerinden yararlanılan ve bir sonraki yılın yağış değerlerinin tahmin edildiği çalışmada ileri beslemeli geri yayılım sinir ağı başarılı sonuçlar vermiştir [3]. Tokar ve Johnson (1999), YSA yardımıyla günlük akımların; günlük yağış, sıcaklık, ve kar erimesi verileri yardımıyla tahmin edilmesi üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir [4]. Applegate vd. (2002); Amerika’ da bulunan toplam 154 istasyondan temin edilen meteorolojik veriler yardımıyla 24 saatlik yağış tahmini yapmıştır. Çalışmada 5 farklı tahmin yöntemi kullanılmış ve en doğru sonuçların YSA ile hazırlanan modeller yardımıyla elde edildiği görülmüştür [5]. (Dergipark_2) Cıgızoğlu, (2005); kurak bölgelerde meydana gelen devre akımlarının tespitinde ileri beslemeli geri yayılım sinir ağı ve genelleştirilmiş regresyon sinir ağını ARMA metotları ile karşılaştırmıştır. En başarılı sonuçları genelleştirilmiş regresyon sinir ağı ile elde etmiştir [6]. Ramirez vd. (2005); yaptığı çalışmada yağış tahmini için YSA yöntemini kullanmıştır. Çalışmada kullanılan veriler ETA modeli ile elde edilmiş ve veriler sinir ağının eğitimi ve tahmin becerisini test etme amaçlı kullanılmıştır. Alınan sonuçlar çoklu doğrusal regresyon analizli sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve YSA modellerinin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [7]. Partal vd. (2008); Türkiye’ye ait 3 adet yağış gözlem istasyon verileri yardımıyla yağış tahmininde bulunmak için YSA modelleri geliştirmişlerdir. YSA’ nın ileri beslemeli geri yayılım sinir ağı ile radyal tabanlı yapay sinir ağları yöntemlerinin kullanıldığı çalışmada; ileri beslemeli geri yayılım sinir ağı modellerinin gerçek değerlere daha yakın tahminlerde bulunduğu tespit edilmiştir [8]. Aslay ve Özen (2013), bazı meteorolojik parametrelerden faydalanarak bir sonraki yıla ait aylık ortalama toprak sıcaklığını tahmin etmek için yapay sinir ağı ile modelleme yapmışlardır. Modelin tahmin sonuçları regresyon analizi sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve ölçülen gerçek değerlere en yakın sonuçları yapay sinir ağı ile hazırlanan modelin verdiği görülmüştür [9]. Gemici vd. (2013), akarsuların yapay zeka teknikleri kullanılarak modellenmesi konusunda bir çalışma yapmışlardır. Sonuç olarak Debinin belirlenmesinde yapay sinir ağları ve bulanık mantık modellerinin oldukça başarılı olduğu, model performanslarının birbirine yakın olduğu görülmüştür [10]. Turhan ve Çağatay, (2016), geçmiş yıllarda ölçülememiş eksik akım verilerinin bulunması için ileri beslemeli geri yayılım sinir ağı yardımıyla modeller oluşturmuşlardır. Önceki yıllara ait aylık akım verilerinden yararlanılarak hazırlanan modeller başarılı sonuçlar vermiş ve bir yapay sinir ağı yöntemi olan ileri beslemeli geri yayılım sinir ağının, eksik akım verilerinin tespitinde verimli bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür [11].

Yaptığımız bu çalışmada Sakarya Havzasında yer alan Eskişehir iline ait 2007-2017 yılları arası ölçülmüş günlük yağış verileri kullanılmış ve tahminleme için modeller hazırlanmıştır. Yapay sinir ağları ve çoklu doğrusal regresyon analizi ile hazırlanan model sonuçları karşılaştırılmış ve yapay sinir ağlarının daha başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. İleri Beslemeli Geri Yayılım Sinir Ağları

Yapay Sinir Ağları (YSA) insan beyni esas alınarak geliştirilmiş, birbirleri ile ağırlık bağlantı ilişkisi bulunan elemanların bir araya gelmesiyle oluşturulmuş paralel ve karmaşık bilgi işleme yapıları olarak adlandırılmaktadır. Ağ yapısının en ayırıcı özelliği, tecrübe odaklı öğrenebilme yeteneğine sahip olmasıdır. Önceki verilerden hareketle bunu başarabilen ağın öğrenme yolu ile yeni bilgiler elde etme ve oluşturabilme gibi fonksiyonel özellikleri sayesinde özellikle tahmin modellemelerinde sıklıkla kullanılan bir yapı haline gelmiştir [12]. Yapay sinir ağı hücre yapısı Şekil 1’de verilmiştir.



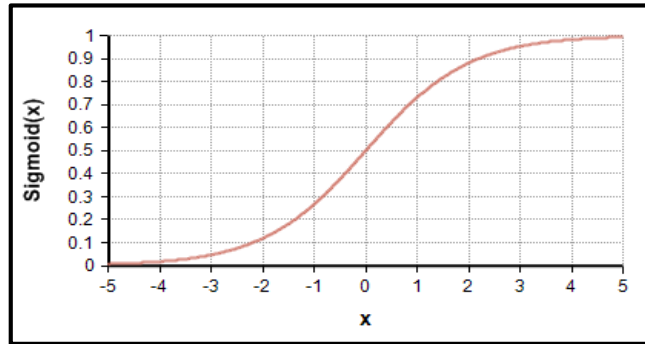
Şekil 1. Yapay sinir ağı katman yapısı

Yapay sinir ağları 1940'lı yılların başında gelişmeye başlamıştır. Günümüzde ise birçok alanda kullanılmaktadır. Ağın tarihsel gelişim süreci incelendiğinde birçok farklı model ve algoritmaya uyumluluğu göze çarpmaktadır. Yapılan ilk çalışmalarda yapay sinir ağları; tek katmanlı algılayıcılar ve perceptron adı verilen algılama modelleri kullanılarak hazırlanmıştır. İlerleyen zaman zarfında ise çok katmanlı modelleri tercih edilmiştir [13].

En basit haliyle yapay sinir ağları bir nöron ağı, bu ağı birbiriyle ilişkilendiren ağırlık değerleri ve bu değerler kullanılarak oluşturulan toplama fonksiyonlarından oluşan bir yapıdır. Bir yapay sinir ağı modeli olan ileri beslemeli geri yayılım ağında ilk önce bu ağırlık ilişkileriyle geliştirilmiş toplama fonksiyonlarından değerler elde edilir ve sonuç kısmına kadar belirli işlemlerden geçer. Bu işlemlerin ardından gerçek değerler bulunan değer karşılaştırılır hata miktarına göre alınan sonuç eğer istenenden yüksek bir hata değerine sahipse geri dönülerek ağırlık düzeltmeleri yapılır. Yani kısaca ağ ileri doğru ilerler ve hatayı düzeltmek için başa döner [14].

İleri Beslemeli Geri Yayılım sinir ağında bir adet giriş bir adet çıkış katmanı ve en az bir adet gizli katman bulunur. Gizli katman sayısı; veri sayısına ve verilerin birbirleri ile olan korelasyon ilişkisine göre ya da deneme yanına yolu ile belirlenmektedir. Öğrenme işlemi sırasında ağ boyunca ilerleyen ileri doğru tarama yapılır ve birbirini takip eden bir düğüm sırasının çıktısı hesaplanarak çıkış katmanına aktarılır. Burada istenen değerler ile çıkış katmanına aktarılmış olan değerler karşılaştırılır. Daha sonra bu iki değer arasındaki hata oranını azaltmak için ağ başa döner ve katman elemanları arasındaki ağırlık değerlerini düzenleyerek işlemi tekrarlar. Kısaca ağ yapısındaki temel amaç çıkış katman değerleri ile istenen sonuç değerleri arasındaki hatanın en aza indirilmesidir [15-16].

Bu sebeple ağ hücreleri arasında ağırlık değerlerinin iyi belirlenmesi gerekir. Ağırlıklı giriş değerlerinin toplamı olarak bulunan net fonksiyon ile giriş verilerinin bu hücre üzerindeki etkileri ifade edilmektedir. Bu net girdiler aktivasyon fonksiyonu adı verilen fonksiyonlar yardımıyla çıkış katmanına aktarılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan sigmoid aktivasyon fonksiyonudur [17]. Fonksiyon grafiği Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Sigmoid fonksiyon grafiği

Yapay sinir ağlarında; işlemi sürekli ileri doğru taşıyan ve değerleri çıktılar haline dönüştüren ve bulunan sonuçların hata miktarlarının azaltılması için işlemi geriye doğru tekrar yenileyen iki adet ağ yapısı bulunmaktadır. Bu mekanizma ağ ne kadar iyi eğitilirse o kadar verimli sonuçlar verir [18].

$$f_k = f_2 \{ \sum_{j=1}^n [f_1 (\sum_{i=1}^m a_i y_{ij} + b_j)] y_{jk} + b_k \} \quad (1)$$

Burada a_i ağın girdilerini, y_{ij} giriş katmanı ile gizli katman arasındaki ağırlık değerlerini, b_j giriş katmanı ile gizli katman arasındaki eşik (bias) değerlerini, f_1 giriş katmanı ile gizli katman arasındaki aktivasyon fonksiyonunu, f_2 çıkış katmanı ile gizli katman arasındaki aktivasyon fonksiyonunu, j gizli katmana ait hücre sayısını, m giriş katmanındaki hücre sayısını, n çıkış katmanındaki hücre sayısını, y_{jk} çıkış katmanı ile gizli katman arasındaki ağırlıkları, b_k çıkış katmanı ile gizli katman arasındaki eşik (bias) terimlerini ifade etmektedir [19].

$$A_{ij}^y = A_{ij}^e - \eta \frac{\partial T_a}{\partial A_{ij}} \quad (2)$$

Ağın katmanlar arasındaki ağırlık değerlerinin güncellendiği bu denklemde ise A_{ij}^y ağın yeniden güncellendiği ağırlık değerlerini, A_{ij}^e ağın bir önceki ağırlık değerlerini, η öğrenme oranını ve $\partial T_a \setminus \partial A_{ij}$ ağın yaptığı hatanın eğimini ifade etmektedir [19-20].

B. Çoklu Doğrusal Regresyon

İki farklı değişken sayı arasındaki doğrusal ilişkiyi en basit ifadeyle $y = a + bx + c$ şeklinde ifade etmek mümkündür. Veri sayısı arttıkça değişken sayısı da artacağından denklem aşağıdaki hale gelecektir. Bağımsız değişken 'x' birden fazla olursa y değerleri çoklu doğrusal regresyon denklemleri denklem (3) ile hesaplanabilmektedir.

$$y_i = a + n_1X_1 + n_2X_2 + \dots + n_nX_n + e_i \quad (3)$$

Burada; a sabit (constant) katsayısı, n_1, n_2, \dots ve n_n ise regresyon katsayılarıdır. n_i ($i = 1, 2, 3, 4$) katsayıları bağlı oldukları bağımsız değişken olan 'y_i' değerini değiştirme etkilerini, e_i değeri ise hata terimini belirtmektedir [21-22].

III. ÇALIŞMA ALANI

A. Yağış Gözlem İstasyonu

Çalışmada kullanılan yağış verileri 17126 no'lu yağış gözlem istasyonundan temin edilmiştir. İstasyon; Yenidoğan Mahallesi, Buluş Sokak Odunpazarı/Eskişehir'de bulunan Meteoroloji III. Bölge Müdürlüğü binası yanında ölçüm yapmaktadır. $39^\circ 76' 56''$ enleminde ve $30^\circ 55' 02''$ boylamında yer alan istasyonun bulunduğu rakım 801m ve rasat türü mm'dir.



Şekil 3. Yağış verilerinin temin edildiği yağış gözlem istasyonunun konumu

B. Bölge Bilgileri

Eskişehir ili İç Anadolu bölgesinde yer almaktadır. Genel olarak karasal iklim bölgeye hakimdir. Eskişehir ilinin de içinde yer aldığı Sakarya Havzası toplamda 58.160 km^2 drenaj alanına sahip ve Türkiye yüzölçümünün yaklaşık olarak %7,5 gibi bir kısmını kaplamaktadır. Havzaya senelik olarak $31.057 \text{ milyar m}^3$ yağış düşmektedir [23].



Şekil 4. Çalışmada kullanılan verilerin temin edildiği istasyonun yer aldığı Sakarya Havzasının harita üzerindeki yeri

IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan veriler Meteoroloji 3. Bölge Müdürlüğüne ait 17126 numaralı yağış gözlem istasyonundan temin edilmiştir. Veriler 2007-2017 yılları arası mm cinsinden gözlemlenmiş 4018 adet günlük yağış, nispi nem ve sıcaklık değerlerinden seçilmiştir.

Veriler sigmoid aktivasyon fonksiyonunun çalışma prensibinden ötürü normalize edilmiştir.

$$Y_{\text{normalize}} = (Y_{\text{veri}} - Y_{\text{max}}) / (Y_{\text{min}} - Y_{\text{max}}) \quad (4)$$

Burada Y_{veri} seçilen n adet veriyi göstermektedir. Y_{max} ($\text{max} = 1, 2, \dots, n$) veri değerleri içindeki en büyük değeri, Y_{min} ($\text{min} = 1, 2, \dots, n$) veri değerleri içindeki en küçük değeri ve $Y_{\text{normalize}}$ ise verinin normalize edilmiş halini göstermektedir [24].

Normalize işleminin ardından modellerin giriş katmanlarındaki veri sayılarının belirlenmesine geçilmiştir. Mevcut yağış, nispi nem ve sıcaklık verileri birbirleri ile olan anlamlı ilişkilerini kaybetmeyecek düzeyde ötelenerek farklı giriş katmanı değer senaryoları hazırlanmıştır. Veriler arasında korelasyon ilişkisi Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Modellerde kullanılan verilerin korelasyon ilişkileri

Veriler	S	N	Y	N-1	N-2	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
S	1	0,69	0,57	0,41	0,23	0,40	0,21	0,13	-0,17
N		1	0,78	0,86	0,77	0,60	0,49	0,33	0,24
Y			1	0,56	0,41	0,88	0,71	0,65	0,59
N-1				1	0,80	0,55	0,39	0,27	0,22
N-2					1	0,47	0,3	0,21	0,14
Y-1						1	0,84	0,70	0,63
Y-2							1	0,82	0,72
Y-3								1	0,88
Y-4									1

Tabloda S sıcaklık, N nispi nem, Y yağış verilerini temsil etmektedir. -1, -2, -3 ve -4 ise ötelenen gün sayısını belirtmektedir. Tablo incelendiğinde en yüksek korelasyon değerlerini kendi içinde ötelenen veri değerleri verdiği görülmektedir. Farklı verilerde ise en yüksek korelasyon ilişkisi yağış ve nem verileri arasındadır.

Hazırlanan bu senaryolardan karşılaştırma yapmak amacıyla 5 tanesi seçilmiş ve Tablo 2.'de giriş ve çıkış katman yapısı gösterilmiştir. Giriş katmanları hazırlanırken veriler arasındaki korelasyon ilişkisi göz önüne alınmıştır.

Tablo 2. Yapay sinir ağı için hazırlanan modellerin verileri

MODELLER	Giriş Katmanı	Çıkış Katmanı
1	S, N, Y-1	$Y_{\text{çıkış}}$
2	S, N, Y-1, Y-2	$Y_{\text{çıkış}}$
3	S, N, N-1, Y-1, Y-2	$Y_{\text{çıkış}}$
4	S, N, N-1, N-2, Y-1	$Y_{\text{çıkış}}$
5	S, N, N-1, N-2, Y-1, Y-2	$Y_{\text{çıkış}}$
6	N-1, N-2, Y-1, Y-2, Y-3	$Y_{\text{çıkış}}$
7	N-1, N-2, Y-1, Y-2, Y-3, Y-4	$Y_{\text{çıkış}}$

Aynı giriş katmanı ve çıkış katmanı verileri; çoklu doğrusal regresyon analizi ile matematiksel bir denklem haline getirilmiştir. 3, 4, 5 ve 6 bilinmeyenli olarak hazırlanan denklemler Tablo 3.'de verilmiştir.

Tablo 3. Çoklu Doğrusal Regresyon analizi sonucu elde edilmiş model denklemleri

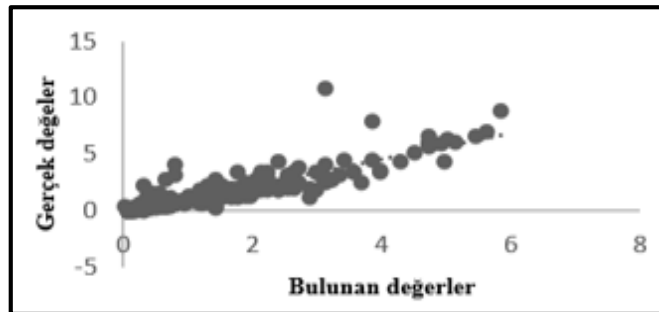
MODELLER	DENKLEMLER
1	$-5,258 + 0,076x_1 + 0,746x_2 + 0,156x_3$
2	$-5,260 + 0,076x_1 + 0,726x_2 + 0,153x_3 + 0,0175x_4$
3	$-5,692 + 0,0757 x_1 + 0,625x_2 + 0,197x_3 + 0,0132x_4 + 0,014x_5$
4	$-5,690 + 0,0755x_1 + 0,613x_2 + 0,031x_3 + 0,140x_4 - 0,0147x_5$
5	$-5,26 + 0,0745x_1 + 0,618x_2 + 0,0334x_3 + 0,135x_4 - 0,0187x_5 + 0,0332x_6$
6	$-4,017 + 0,125x_1 + 0,81x_2 + 0,028x_3 + 0,040x_4 + 0,042x_5$
7	$-4,33 + 0,174x_1 + 0,554x_2 + 0,0139x_3 + 0,045x_4 + 0,077x_5 + 0,1232x_6$

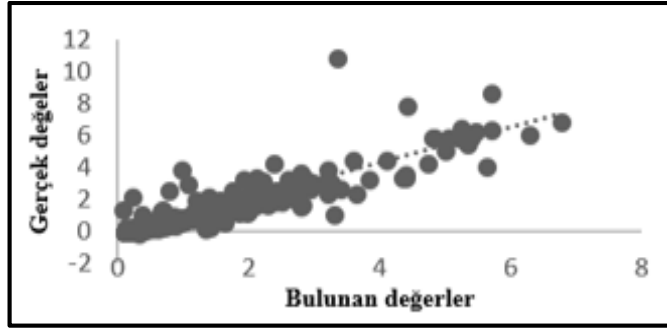
Çalışmada 4018 adet verinin 3214 tanesi ağların eğitimi, 804 tanesi ise test amacıyla kullanılmıştır. Yapay sinir ağlarının ve Çoklu doğrusal regresyon analizinin karşılaştırıldığı 5 modelin gerçek değerlerle olan ilişkisi ortalama karesel hata (OKH) ve R^2 değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. R^2 değeri 1'e ne kadar çok yaklaşırsa alınan sonuçlar doğruya o kadar yakın demektir. Benzer şekilde OKH değerleri 0'a yaklaştığında gerçeğe daha yakın değerler elde edilmektedir. Alınan sonuçlar Tablo 4.'de verilmiştir.

Tablo 4. Yapay Sinir Ağları ve Çoklu Doğrusal Regresyon analizi ile elde edilen verilerin R^2 ve ortalama karesel hata (OKH) değerleri

MODELLER	ÇDR		YSA	
	R^2	OKH	R^2	OKH
1	0,32	68,16	0,53	49,78
2	0,36	65,21	0,64	45,90
3	0,41	59,81	0,68	39,44
4	0,39	62,22	0,60	42,88
5	0,47	51,71	0,75	35,84
6	0,51	44,51	0,84	30,03
7	0,62	40,11	0,92	24,76

Korelasyon değerleri göz önüne alınarak hazırlanan modellerde 1. modelin R^2 ve OKH değerlerine bakıldığında her iki analiz metodunda da en kötü sonuçları vermiştir. 2. model birbiriyle ilişkisi biraz daha fazla olan yeni verilerin modele eklenmesiyle 1. modele göre daha yüksek R^2 ve daha düşük OKH değerine sahip olmuştur. 3. modelde ana veri ile korelasyon değeri düşük olan nem verisi korelasyon değeri yüksek yağış verisi ile değiştirdiğinde ise giriş katman sayıları aynı olmasına rağmen 4. modelden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. 6. ve 7. modelde ise korelasyon ilişkisi en yüksek olan ötelenmiş yağış değerleri ağırlıkta kullanıldığından yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir ve en başarılı sonuçlar 7. Modelden alınmıştır. R^2 değerleri çoklu doğrusal regresyon analizinde 0,62 değerine ulaşmışken yapay sinir ağları ile yapılan modelleme 0,92 R^2 değerine ulaşmıştır. Yapay sinir ağları ve çoklu doğrusal regresyon analizi ile hazırlanmış 7 adet model arasından en iyi sonuçları vermiş olan Model 7'nin grafikleri Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.

**Şekil 5.** YSA Model 7 saçılım diyagramı



Şekil 6. ÇDR Model 7 saçılım diyagramı

V. SONUÇLAR

Yapılan çalışma sonucunda sıcaklık, nispi nem ve önceki yağış değerlerinden yararlanarak eksik verilerin tahmin edilebilmesi için yapay sinir ağları ve çoklu doğrusal regresyon analiz yöntemleri kullanılmıştır. Analiz tahmin modelleri oluşturulurken birbirleriyle düşük korelasyon ve yüksek korelasyon ilişkisi olan veriler beraber kullanılmış ve korelasyon değeri düşük olan veriler her iki tahmin metodunu da doğru sonuçlar vermekten uzaklaştırmıştır. Model 7, hazırlanan modeller arasında en başarılı sonuçları veren model olmuştur. Ağın eğitildiği veri sayısı ve verilerin birbirleri ile olan anlamlı ilişkisi modellerin sonuçlarının doğruluğunu büyük ölçüde etkilemiştir. Yapay sinir ağlarının ileri beslemeli geri yayılım algoritması ile elde edilen tüm model sonuçları çoklu doğrusal regresyon analizi sonuçlarına göre daha başarılı olmuştur. Buradan da yüksek miktardaki ve birbirleriyle kısmen ilişkili verilerle hazırlanan tahmin modellerinde yapay sinir ağlarının çoklu doğrusal regresyon analizine göre daha başarılı sonuçlar verdiği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Bayazıt, M., *Hidrolojik Modeller Ders Kitabı*, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası (Baskı 1), İstanbul, 1998.
- [2] Cıgızoğlu, H. K., "Incorporation of ARMA models into flow forecasting by artificial neural networks," *Environmetrics*, vol. 14(4), pp. 417- 427, 2003.
- [3] Bodri L., Cermak, V., "Prediction of Extreme Precipitation using a Neural Network Application to Summer Flood Occurrence in Moravia," *Advances in Engineering Software*, vol. 31, pp. 311-321, 1991.
- [4] Tokar A. S. ve Johnson P. A., "Rainfallrunoff Modelling Using Artificial Neural Networks," *Journal of Hydrologic Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 232- 239, 1999.
- [5] Applequist, S., Gahrs, G. E., Pfeffer, R. L., "Comparison of Methodologies for Probabilistic Quantitative Precipitation Forecasting," *American Meteorological Society*, vol. 17, pp. 783-799, 2002.
- [6] Cıgızoğlu, H. K., "Application of the Generalized Regression Neural Networks to Intermittent Flow Forecasting and Estimation," *ASCE Journal Of Hydrologic Engineering*, vol. 10, no. 4, pp. 336, 2005.
- [7] Ramirez, M. C. V., Velho, H. F. C., Ferreira, N. J., "Artificial neural network technique for rainfall forecasting applied to the Sao Paulo region," *Journal of Hydrology*, vol. 301, pp. 146-162, 2005.
- [8] Partal, T., Kahya, E., Cıgızoğlu, K., "Yağış Verilerinin Yapay Sinir Ağları ve Dalgacık Dönüşümü Yöntemleri İle Tahmini," *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi*, vol. 7, no. 3, pp. 73-86, 2008.
- [9] Aslay, F., Özen, Ü., "Meteorolojik Parametreler Kullanılarak Yapay Sinir Ağları ile Toprak Sıcaklığının Tahmini," *Politeknik Dergisi*, vol. 16, no. 4, pp. 139-145, 2013.
- [10] Gemici, E., Ardıçlıoğlu, M., Kocabaş, F., "Akarsularda Debinin Yapay Zeka Yöntemleri ile Modellenmesi," *Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 29 (2), pp. 135-143, 2013.
- [11] Turhan, E. ve Çağatay, H. Ö., "Eksik Akım Verilerinin Tahmin Modelinin Oluşturulmasında Yapay Sinir Ağlarının Kullanımı: Asi Nehri Demirköprü Akım Gözlem İstasyon Örneği," *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 31, pp. 93-106, 2016.

- [12] Uğur, A., Kınacı, A. C., "Yapay Zeka Teknikleri ve Yapay Sinir Ağları Kullanılarak Web Sayfalarının Sınıflandırılması," *XI. "Türkiye'de İnternet" Konferansı Bildirileri, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi*, pp. 363-367, Ankara. 21-23 Aralık 2006.
- [13] Ülker, M., Civalek, Ö., "Yapay Sinir Ağları ile Eksenel Yüklü Kolonların Burkulma Analizi," *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, vol. 26, pp. 117-125, 2002.
- [14] Yerdelen, C., "Mevsimlik Kar Erimesinin Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Tahmin Edilmesi," *Sakarya Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 21, pp. 3-4, 2006.
- [15] Civalek, Ö., Plak ve Kabukların Nöro-Fuzzy Tekniği ile Lineer ve Non-Lineer Statik-Dinamik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1998.
- [16] Keleşoğlu Ö., Fırat A., "İç Basınç Altında İnce Cidarlı Kabukların Yapay Sinir Ağları ile Çözümü," *Şileyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 10, no. 3, pp. 447-451, 2006.
- [17] Öztemel, E., *Yapay Sinir Ağları*, Papatya Yayıncılık (Baskı:1), İstanbul, 2003.
- [18] Şen Z., *Yapay Sinir Ağları İlkeleri*, Su Vakfı Yayınları (Baskı: 1), İstanbul, 2004.
- [19] Kişi Ö., "Yapay Sinir Ağları ve Regresyon Teknikleri ile Filyos Çayı Akımlarının Tahmini," *IV.Hidroloji Kongresi*, pp. 347-353, İstanbul, 23-25 Haziran 2004.
- [20] Gümüş, V., Kavşut, M. E., Yenigün, K., "Yağış Akış İlişkisinin Modellenmesinde YSA Kullanımının Değerlendirilmesi: Orta Fırat Havzası Uygulaması," *Bilimde Modern Yöntemler Sempozyumu*, pp. 14-16, Ekim 2010.
- [21] Özdamar, K., *SPSS ile Biyoistatistik*, Kaan Kitabevi (Baskı:1), Eskişehir, 2001.
- [22] Demir, P., S. Aral, S., "Kars İli Süt Sanayi İşletmelerinde Üretim ve Sanayi Entegrasyonunun Ekonomik ve Sosyo-Ekonomik Analizi," *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, vol. 16, no. 4, pp. 585-592, 2010.
- [23] <http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari/> (Erişim: Mayıs 2017).
- [24] Arı, A., Berberler, B. E., "Yapay Sinir Ağları ile Tahmin ve Sınıflandırma Problemlerinin Çözümü İçin Arayüz Tasarımı," *ACTA INFOLOGICA*, vol 1 no, 2, pp. 55-73, 2017.

Araştırma Makalesi/Research Article

AS21 ve AJ21 Magnezyum Alaşımlarının Mekanik ve İşlenebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Mechanical and Machinability Properties of AS21 and AJ21 Magnesium Alloys

Birol AKYÜZ¹

Geliş / Received : 25/11/2018

Revize / Revised : 14/12/2018

Kabul / Accepted : 14/12/2018

Öz- Deneysel çalışmada, %1 Si ve %1 Sr içeren, AS21 ve AJ21 magnezyum alaşımlarının mekanik ve işlenebilirlik özelliklerine alaşım bileşenlerinin etkisi incelenmiştir. Alaşım kompozisyonuna bağlı olarak mikroyapı değişimi ve bunun alaşımın mekanik özellikler ile kesme kuvvetlerine ve yüzey pürüzlülüğüne (işlenebilirliğe) etkileri araştırılmıştır. AJ21 alaşımının mekanik özelliklerinin ve işlenebilirliğinin daha düşük olduğu görülmüştür. Diğer taraftan AJ21 alaşımının ise yüzey kalitesinin daha iyi olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler- İşlenebilirlik, Mekanik özellikler, Magnezyum Alaşımları, AS21, AJ21, Talaş yığılması-FBU

Abstract- In the experimental study, the effect of alloy components on the mechanical and machinability properties of AS21 and AJ21 magnesium alloys were investigated (containing 1% Si and 1% Sr, respectively). The effect of changing microstructure on the alloy composition and its mechanical properties, cutting force and surface roughness (machinability) were investigated. The mechanical properties and machinability of AJ21 alloy were found to be lower. On the other hand, AJ21 alloy had better surface quality.

Keywords- Machinability, Mechanical Properties, Magnesium Alloys, AS21, AJ21, Flank built-up-FBU.

I. GİRİŞ

Magnezyum alaşımlarının çok önemli kullanım alanları bulunmaktadır. Bunların en önemlileri arasında otomotiv, taşımacılık, uzay ve havacılık ve elektronik sektörleri sayılabilir [1-6]. Bu alaşımların düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet ve aşınma özellikleri en önde gelen tercih nedenleri arasındadır. Öte yandan en hafif yapı metalleri arasında olmaları, mekanik özelliklerinin geliştirilebilir olmaları ve dökülebilme özelliklerinin gelişmiş olması önemli özellikleri arasında bulunmaktadır [6-14]. Bu sebeple magnezyum ve magnezyum alaşımları ile ilgili çok önemli bilimsel araştırmalar yürütülmektedir.

Magnezyum alaşımlarının yoğunluğunun düşük olması ve oldukça hafif olması nedeniyle özellikle otomotiv ve havacılık sektörlerinde yakıt ekonomisi ve emisyonların sağlanmasında (CO₂, SO_x ve NO_x vb.) oldukça önemlidir [2,4,5]. Elektronik araçlar, iletişim-telekomünikasyon araçları-gereçleri ve diğer taşınabilir elektronik malzemeler gibi daha birçok alanda kullanılmaktadır. Bu bağlamda günümüzde farklı alaşım özelliklerine sahip magnezyum alaşımları üzerine çok çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Bu alaşımların başında AZ31, AZ91, AS21, AM60, AJ21 ve AJ52 alaşımları sayılabilir. Magnezyum alaşımları üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde araştırmaların, magnezyum alaşımlarının alaşım özelliklerinin geliştirilmesi, şekillendirilmesi, aşınma, sertlik, çekme-akma mukavemeti, yorulma, sürünme, şekillendirme ve işlenebilirlik özelliklerinin geliştirilmesi konularını içerdiği gözlenmektedir [1-14]. Bu deneysel çalışmada ise önemli magnezyum alaşımlarından olan AS21 ve AJ21 alaşımlarının sertlik, çekme ve akma mukavemeti gibi mekanik özellikleri, ve işlenebilirlik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmektedir.

¹ Sorumlu Yazar: Birol AKYUZ; e-mail: birol.akyuz@bilecik.edu.tr

Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

Ayrıca bu alaşımların, alaşım özellikleri ve işleme parametrelerine bağlı olarak yüzey kalitesi, talaş yığılması (Flank build Up-FBU), kesici takım aşınması ve talaş oluşumu özelliklerindeki değişimler karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Alaşım içeriğinin (%2Al, %1Si ve %1Sr) mikroyapıdaki değişime etkisi gözlenmiştir. Bu kapsamda bu çalışma özgün bir nitelik taşımaktadır ve literatürde önemli bir yeri doldurmaktadır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada atmosfer kontrollü ergitme fırınında döküm yöntemiyle üretilen AS21 ve AJ21 döküm magnezyum alaşımları (%2 Al, AS21'de %1 Si ve AJ21'de %1Sr içeren) kullanılmıştır. Deney numunelerinin dökümü ile ilgili ayrıntılar Akyüz [5] önceki çalışmalarında ve Ünal'da [9] açıklanmıştır. Çalışmada yürütülen deneylerin işlem aşamaları, ilgili numune standartları, hazırlık süreçleri ve işlenebilirlik deneylerine ilişkin ayrıntılar yazarın daha önceki magnezyum alaşımları üzerine olan çalışmalarında ayrıntılı olarak belirtilmiştir [5]. Bu çalışmada yürütülen mekanik deneylerde elde edilen veriler (sertlik ve çekme deneylerinden) en az 7 verinin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Deney numunelerinin (AS21 ve AJ21) alaşım kompozisyonu Tablo 1 de görülmektedir. Bu alaşımların kimyasal içeriği (Spectrolab M8 Optical Emission Spectrometry) ile belirlenmiştir (Tablo 1.).

Tablo 1. AS21 ve AJ21 magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimi
(% Wt olarak, "A" Al içeriğini, "S" Si içeriğini ve "J" Sr içeriğini sembolize eder).

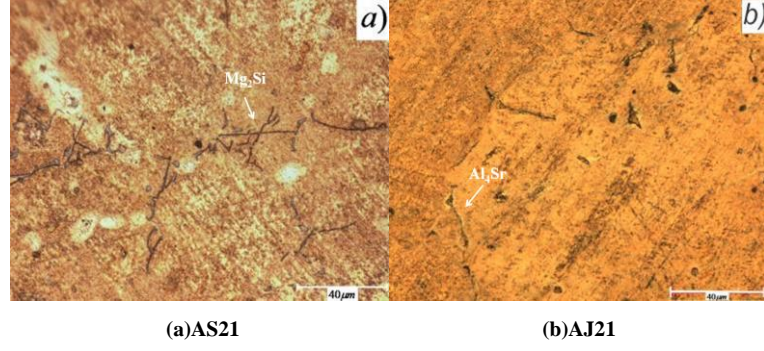
	Al	Si	Sr	Zn	Mn	Fe	Mg
AS21	2.15	1.15	0.001	0.15	0.01	0.05	Rest
AJ21	2.15	0.01	1.12	0.15	0.01	0.05	Rest

Deneyisel çalışmanın işlenebilirlik testleri üç farklı kesme hızında (talaş kesiti sabit, talaş derinliği-DoC:1mm, ilerleme-f:0.1mm/rev) yapılmıştır. Deney numunelerinin işleme sırasında oluşan kesme kuvvetleri, yüzey pürüzlüğü değerleri incelenmiştir. Ayrıca talaş yığılması (FBU), kesici takım aşınması ve talaş oluşumu gözlenmiştir. Deneyler CNC torna tezgâhında (DMG CTX-Alpha300, Polycrystalline Diamond-PCD CCGT 120408 FL K10 kesici uç ile) yapılmıştır. Kuru işleme yapılmıştır ve soğutucu kullanılmamıştır. Kesme kuvveti verileri yazar tarafından özel olarak tasarlanan strain-gage ile elde edilmiştir. Alaşımların yüzey pürüzlülüklerine ilişkin veriler Time-TR200 ile elde edilmiştir. Deneyisel çalışmanın bu kısmından elde edilen bilgiler veriler grafikler halinde sunulmuştur.

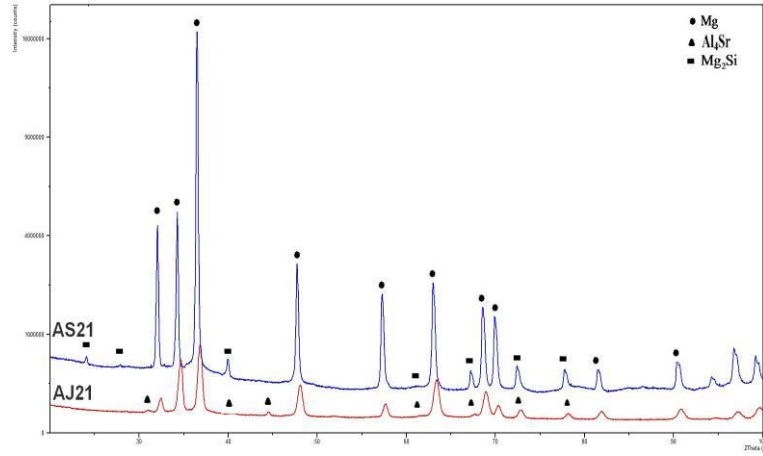
III. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

A. Mikroyapı, XRD ve Mekanik Özellikler

AS21 ve AJ21 alaşımlarının mikroyapıları (Şekil.1) ve XRD verileri (Şekil.2'de) sunulmuştur. Deney numunelerinin mikroyapılarının α -Mg matrisi ve intermetalik fazlardan meydana geldiği görülmüştür. Buna göre AS21 alaşımında Mg_2Si ve AJ21 alaşımında Al_4Sr intermetalik fazının meydana gelmeye başladığı görülmüştür. Daha önce magnezyum alaşımları üzerine yapılan çalışmalardan bilindiği gibi magnezyum alaşımlarında mikroyapıda görülen ya da oluşan intermetalik fazların alaşım kompozisyonuna, soğuma hızına ve soğuma ortamına bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir[1-13]. Deney numunelerinde intermetalik fazların görülmesi ya da oluşmaya başlamasında, alaşım kompozisyonunda %2 Al'nin ve %1 Si'nin ve %1Sr' nin etkisi olduğu söylenebilir. Yapılan çalışmalar, magnezyum alaşımlarında Al miktarının %3'ü geçmesi ile intermetalik fazların mikroyapı içerisinde tane sınırlarında oluşmaya başladığını ve belirginleştiğini yazmaktadır[3-9]. Magnezyum alaşımlarında, alaşım bileşenlerine ve miktarlarına bağlı olarak mikroyapıda değişimlerin olduğu literatürden bilinmektedir [2-9]. Bu çalışmada %1Si içeren AS21 alaşımında Mg_2Si ve %1Sr içeren AJ21'de Al_4Sr intermetalik fazının görülmeye yada oluşmaya başladığı görülmüştür. Deneyisel çalışmadan elde edilen mikroyapı görüntüleri ve XRD verileri önceki çalışmalarla paraleldir [1-13].

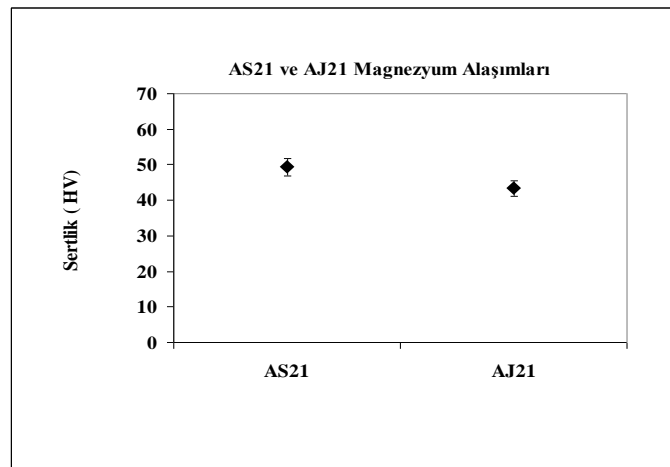


Şekil 1. Mikroyapı görüntüleri (AS21 ve AJ21)



Şekil 2. XRD grafikleri (AS21 ve AJ21)

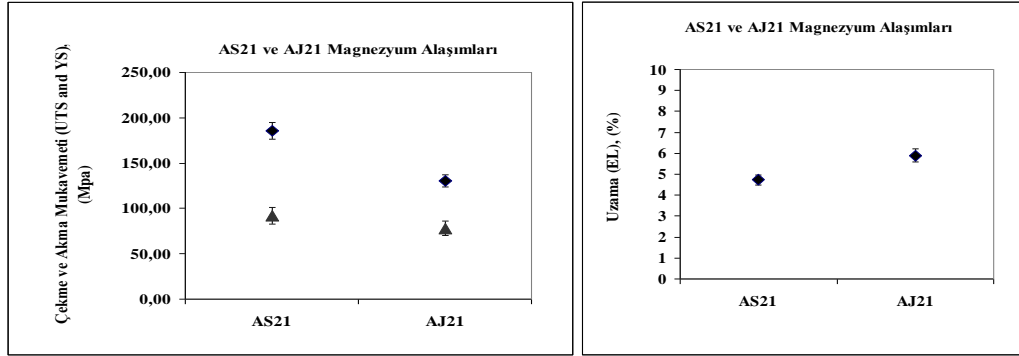
Deney numunelerinin sertlik verileri (HV_{10}) incelendiğinde, AS21'de 49.2N ve AJ21'de 43.4N olduğu görülmüştür (Şekil.3). AS21'de elde edilen sertlik miktarı AJ21'e göre daha yüksektir (~%14). AS21'in daha sert olmasının sebebi, bu alaşım içinde bulunan %1 Si'nin etkisiyle tane sınırlarında oluşan Mg_2Si intermetalik fazının etkili olduğu söylenebilir. Alaşımın sertlik artışında, AS21'deki Mg_2Si intermetalik fazının AJ21'de oluşan Al_4Sr intermetalik fazından daha çok etki ettiği ifade edilebilir.



Şekil 3. AS21 ve AJ21'in Sertlikleri (HV_{10})

AS21 ve AJ21'in çekme-akma mukavemetinin (Ultimate Tensile Strength-UTS, Yield Strength-YS) ve uzama (Elongation, El%) (Şekil.4a-b) sunulmuştur. AJ21 alaşımının çekme ve akma mukavemetini AS21'den daha düşük olduğu, diğer yandan AJ21'in uzama değerinin daha yüksek olduğu (AS21'e göre) görülmüştür (Şekil.4a-b). AJ21'de çekme ve akma mukavemeti sırasıyla 130.6Mpa çekme mukavemeti ve 78.9Mpa akma mukavemeti, AS21'de ise 185.5Mpa çekme mukavemeti ve 92.1Mpa akma mukavemeti gerçekleşmiştir. Uzama (%) ise sırasıyla AS21 ve AJ21'de %4.7 ve %5.9 olmuştur.

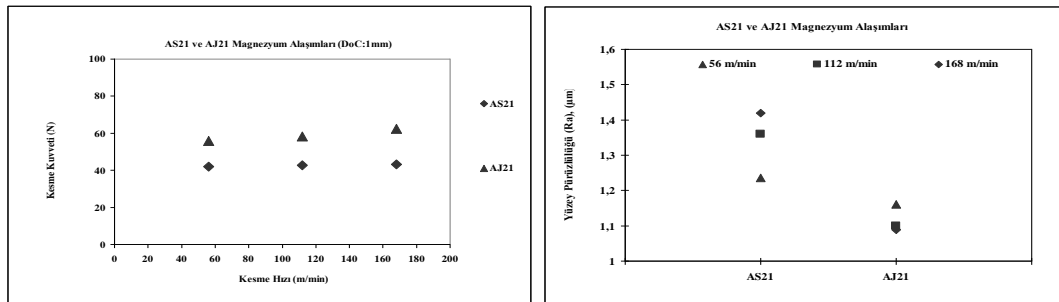
DeneySEL çalışmanın bu kısmından elde edilen verilere göre, AS21 ve AJ21'de mekanik özellikler üzerinde (sertlik ve mukavemet artışında) alaşımı oluşturan elementlerin etkisiyle oluşan intermetalik fazların etkisinden söz edilebilir. AS21 ve AJ21 alaşımlarında intermetalik fazların (Mg_2Si ve Al_4Sr) alaşımların sertlik ve mukavemet artışı yönünde etki ettiği söylenebilir. AS21'de oluşmaya başlayan Mg_2Si 'nin, AJ21'de görülen Al_4Sr 'den daha çok alaşımın mekanik özelliklerinin geliştirilmesine etki ettiği ifade edilebilir. Bu bağlamda magnezyum alaşımlarında sertlik ve mukavemet artışında %1 Si'nin varlığının %1 Sr'den daha etkin olduğu görülmüştür.



Şekil 4. AS21 ve AJ21'in (a) Kopma-Akma Mukavemeti ve (b) Uzama Verileri

B. İşlenebilirlik Özelliği

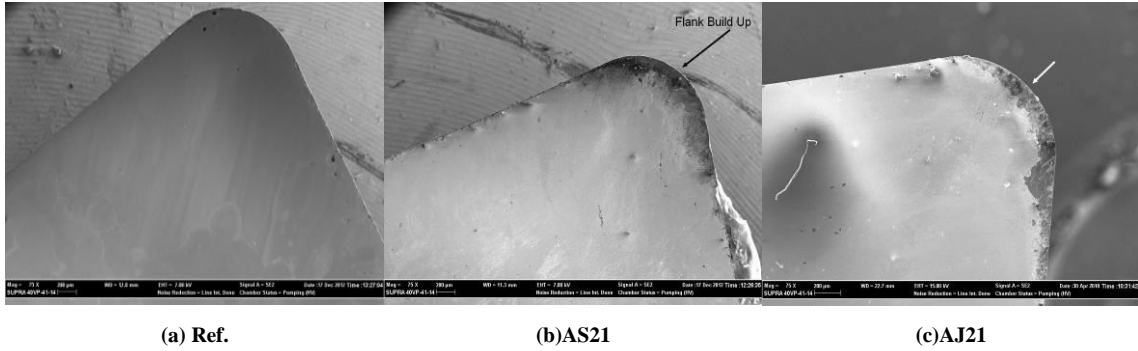
Bu kısımda dene20ylerde üç farklı kesme hızında (sabit talaş kesitinde) alaşımların kesme kuvvetlerine ait değerler alınmıştır (Şekil.5). Alaşımların kesme kuvvet değerleri incelendiğinde, AS21'de daha düşük kesme kuvvetleri ölçülmüştür. Kesme hızı artışına bağlı olarak alaşımların kesme kuvvetlerinde de artış olmuştur (Şekil.5). Kesme kuvvetlerinin artışına AJ21'de görülen Al_4Sr intermetalik fazının AS21'de görülen Mg_2Si intermetalik fazından daha çok etki ettiği gözlenmiştir. Kesme kuvvetleri 56m/min ve 168m/min'de sırasıyla şöyle gerçekleşmiştir; AS21'de 41.9N ve 43.2N ve AJ21'de 55.9N ve 62.4N dir (Şekil 5).



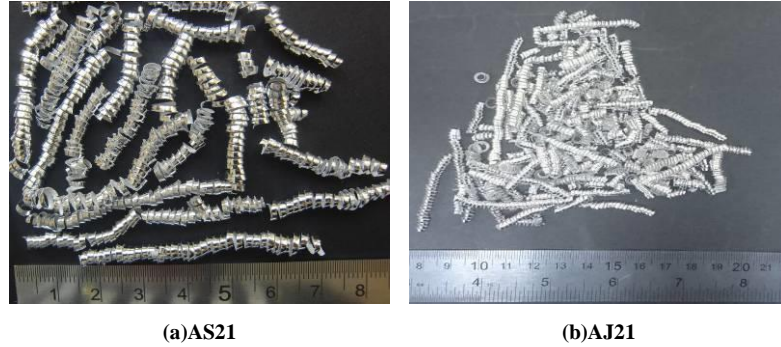
Şekil 5. AS21 ve AJ21'in (a) kesme kuvvetleri ve (b) Yüzey pürüzlülüğü verileri (DoC:1 mm, f:0.10 mm/rev).

Deneyde kullanılan alaşımların işlenmesi sırasında kesici takım ucunda oluşan aşınmalar, talaş yığılması (FBU) ve deneyden elde edilen talaş görüntüleri ise Şekil 7.'de sunulmuştur. AS21 ve AJ21'in işlenmesi esnasında kesici ile alaşım yüzeyi arasında meydana gelen sürtünmenin etkisiyle (dry adhesion) talaş yığılmasının (FBU) olduğu [5,7,8,14-21] ve böylece kesici uçlarda aşınmaların meydana geldiği görülmüştür.

Magnezyum alaşımlarının yanma duyarlılığı nedeniyle talaşlı işlemede soğutma sıvısı kullanılmamasında etkisiyle kuru sürtünmenin etkisiyle sıcaklık artışı olduğu bilinmektedir [5,7,8,14-21]. AS21 ve AJ21 alaşımlarının işlendiği kesici uç yüzeylerine bakıldığında, AJ21 alaşımının işlendiği kesici yüzeyinde FBU oluşumunun ve aşınmanın daha geniş yüzeyde meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 6.). AJ21’de alaşımda oluşan talaşların daha sıkı spiral şeklinde kıvrıldığı gözlenmiştir. AS21 ve AJ21’de oluşmaya başlayan Mg_2Si ve Al_4Sr intermetalik fazların, alaşımların kesme kuvvetlerini artırması yönünde etki ettiği ve kesici yüzeylerinde FBU oluştuğu ve aşınma olduğu ifade edilebilir (Şekil 6.). Deneysel çalışmadan elde edilen verilere göre, alaşım kompozisyonuna (%1 Si ve %1 Sr'nin) ve kesme hızına bağlı olarak kesme kuvvetlerinde meydana gelen artışın talaş ile kesici uç ara yüzeyinde oluşan dislokasyon yığılmasına neden olduğu ve bunun da etkisiyle kesme kuvvetlerinin arttığı ifade edilebilir [5,7,14-21]. AJ21’de, kesme kuvvetlerinin daha yüksek olması Al_4Sr intermetalik fazının alaşımın işlenebilirliğini düşürdüğü (kesme kuvvetlerini artırdığı) gözlenmiştir. Diğer taraftan bu fazın, AJ21’in yüzey kalitesini artırdığı gözlenmiştir.



Şekil 6. AS21 ve AJ21’de kesici uçta talaş yığılması (FBU) (DoC:1 mm, f:0.10 mm/rev).



Şekil 7. AS21 ve AJ21’den elde edilen talaşlar (DoC:1 mm, f:0.10 mm/rev).

AS21 ve AJ21 magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri ve işlenebilirliğinin incelenmesi üzerine yapılan bu deneysel çalışmada oluşan mikroyapılar, XRD verileri ile mekanik testlerden edilen sonuçlar ve işlenebilirlik bölümünden elde edilen veriler birbirleri ile uyumludur.

IV. SONUÇ

Yapılan çalışmada şunlar gözlenmiştir;

- AS21’de Mg_2Si ve AJ21’de Al_4Sr intermetalik fazının, %2 Al, %1 Si ve %1 Sr'nin varlığına bağlı olarak tane sınırlarında oluşmaya başladığı gözlenmiştir.
- AS21 ve AJ21’de Mg_2Si ve Al_4Sr 'nin, alaşımın mekanik özelliklerinde artışı neden olduğu gözlenmiştir. AJ21'in mekanik özelliklerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Buradan hareketle AS21’deki Mg_2Si intermetalik fazının mukavemet artışında daha etkili olduğu görülmüştür.

• AS21'in işlenebilirliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Deneydeki alaşımlarda kesme kuvvetlerinin büyüklüğünde Mg₂Si ve Al₄Sr intermetalik fazının etkisi görülmüştür. Kesme hızı arttıkça kesme kuvvetlerinin de artmasına (dislokasyon yığılmasına) ve FBU oluşumuna neden olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, bu fazlar kesme hızı arttıkça her iki alaşımın yüzey kalitesinin artmasını sağlamıştır. AJ21'deki kesici yüzeyinde meydana gelen aşınma daha geniş yüzeye yayılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] King, J. F. Development of Practical High Temperature Magnesium Casting Alloys, Magnesium Alloys and their Applications. (Edited by B.L.Mordike and K. U. Kainer), WILEY-VCH, Weinheim, Germany, pp.14-22, 2000.
- [2] Friedrich, H.E., Mordike, B.L. Magnesium Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2006.
- [3] Zhang, P. Creep behavior of the die-cast Mg–Al alloy AS21. *Scripta Materialia*, 52(4), pp. 277-282, 2005.
- [4] Tönshoff, H. K., Denkena, B., Winkler, R. J., Podolsky, C. Machining, Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Applications, (Ed. H. E. Friedrich and B. L.Mordike), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 398, 2006.
- [5] Akyüz, B. Influence of Al content on the machinability of AZ series cast Mg alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23; pp. 2243–2249, 2013.
- [6] King, J. F. Technology of Magnesium and Magnesium Alloys, Magnesium Technology (Edited by H.E. Friedrich and B.L.Mordike) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2006.
- [7] Tomac, N., Tønnesen, K., Mikac, T. Study of Influence of Aluminum Content on Machinability of Magnesium Alloys, *Strojarstvo*, 50 (6), pp. 363 – 367, 2008.
- [8] Tönshoff, H.K., Friemuth, T., Winkler, J., Podolsky, C. Improving the Characteristics of Magnesium Workpieces by Burnishing Operations, Magnesium Alloys and their Applications, (Edited by K. U. Kainer) WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 406, 2006.
- [9] Unal, M. An Investigation of Casting Properties of Magnesium Alloys, Gazi University, Institute of Science And Technology, Ph.D. Thesis, 2008.
- [10] Evangelista, E., Gariboldi, E., Lohne, O., Spigarelli, S., High-temperature behaviour of as die-cast and heat treated Mg–Al–Si AS21X magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 387, pp. 41-45, 2004.
- [11] G.R. Ma, X.L. Li, L. Xiao, Q.F. Li, Effect of holding temperature on microstructure of an AS91 alloy during semisolid isothermal heat treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 496, pp. 577–581, 2010.
- [12] Akyüz, B. Comparison of the machinability and wear properties of magnesium alloys, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 75, Issue 9-12, p1735-1742, DOI 10.1007/s00170-014-6256-y. ISSN:0268-3768. 2014.
- [13] Gil-Santos, N. Moelans, N. Hort, O. Van der Biest, Identification and description of intermetallic compounds in Mg–Si–Sr cast and heat-treated alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 669, pp. 123-133, 2016.
- [14] Tönshoff, H.K., Winkler, J. The Influence of Tool Cutting in Machining of Magnesium. *Surface and Coating Technology*, 94-95, pp. 610-616, 1997.
- [15] Liu, K., Li, X.P., Liang, S.Y. The mechanism of ductile chip formation in cutting of brittle materials, *Int J Adv. Manuf. Technology* 33, pp. 875-884, 2007.
- [16] Zhao, X.L., Tang, Y., Deng, W.J., Zhang, F.Y. Effect of Tool Flank Wear on the Orthogonal Cutting Process. *Key Engineering Materials*, Vol. 329, pp. 705-710, 2007.

- [17] Stephenson, D. A., Agapiou, J. S.:Metal cutting theory and practice. CRC press, 2016.
- [18] Knight, W. A., Boothroyd, G.:*Fundamentals of metal machining and machine tools*. CRC Press, 2005.
- [19] Kalpakjian, S, Schmid, S.R. :Manufacturing Engineering and Technology, Prentice Hall., 2010.
- [20] Grover, M P.: Principles of Modern Manufacturing (4th Ed.), John Wiley & Sons, Inc. 2010.
- [21] Black, J T, Kohser, R.A.: Materials&Processes in Manufacturing (10th Ed.), John Wiley&Sons, Inc. 2008.

Derleme Makalesi/Review Article

Metal Nanopartiküllerin Mikroalgler Üzerine Olan Etkileri ve Uygulamaları

Effects of Metal Nanoparticles on Microalgae and Their Applications

Dilek Yalçın Duygu*

Geliş / Received : 23/05/2018

Revize / Revised : 30/08/2018

Kabul / Accepted : 19/09/2018

Öz- Bu derlemede, metal nanopartiküllerin (NP) sentezi, özellikleri ve mikroalglerle olan etkileşimleri ile uygulamaları hakkında genel bir bakış sunulmaktadır. NP'ler, 1-100 nm arasında değişen büyüklükteki maddelerdir. Özellikleri, şekilleri veya büyüklüklerine göre farklı sınıflara ayrılabilirler. Bu özellikleri nedeniyle, kataliz, görüntüleme, tıbbi uygulamalar, enerji tabanlı ve çevresel uygulamaları içeren çeşitli ticari uygulamalar için uygun adaylardır. Biyonanoteknoloji ile biyolojik sistemler kullanılarak nanomateryal sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu tür biyolojik sistemler arasında mikroalgler, metal iyonlarını almak ve detoksifikasyon süreci ile nanopartiküller üretmek için çok büyük bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Kelimeler- Mikroalg, nanopartikül, biyonanoteknoloji, sekonder metabolit

Abstract- In this review, synthesis and properties of metal nanoparticles (NP) and their interactions and applications with microalgae are presented. NPs are of size ranging from 1-100 nm. They can be divided into different classes according to their features, shapes or sizes. Because of these features, they are suitable candidates for various commercial applications including catalysis, imaging, medical applications, energy-based and environmental applications. Nanomaterial synthesis is carried out by biological systems with bionanotechnology. Among such biological systems, microalgae have a tremendous potential to take up metal ions and produce nanoparticles with the detoxification process.

Keywords- Microalgae, nanoparticule, bionanotechnology, secondary metabolite

I. GİRİŞ

Algler, karbondioksiti atmosferden organik karbon haline dönüştürmek için güneş ışığı kullanan fotosentetik organizmalardır ve diğer organizmalar için hem hücresel karbon hem de kimyasal enerjinin nihai kaynağıdır. Bu nedenle, alglere birincil üreticiler de denilmektedir [1]. Algler yapısal olarak tek hücreli (mikroalg) ve çok hücreli (makroalg) olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar. Algler içerdikleri pigmentlere, depo maddelerine ve hücre duvarı yapı taşlarına göre mavi-yeşil bakteriler (Cyanobacteria), mavi-yeşil algler (Glaucophyta), öglenalar (Euglenophyta), Kriptomonadlar (Cryptophyta), Haptofitler (Haptophyta), Dinoflagellatlar (Dinophyta), kahverengi algler (Ochrophyta), kırmızı algler (Rhodophyta) ve yeşil algler (Chlorophyta) olarak sınıflandırılırlar [2]. Mikroalglerin fototrofik büyümesi için ışık, karbondioksit ve besin maddelerine ihtiyaçları vardır [3]. Bazıları, karbon kaynağı olarak şeker, gliserol veya organik asit kullandıkları için heterotrofik veya hem fototrofik hem de heterotrofik olabildikleri için mikсотrofik olarak büyüebilirler [4]. Alglerin %70'i ekolojik olarak sularda (deniz, göl ve nehirler) yaşamakla birlikte, karasal ortamda da (toprak, ağaç ve kayalar) yaşayabilmektedirler [2]. Mikroalg büyümesi için optimum sıcaklık genellikle 20-30°C'dir. Ancak bazı suşların buzla kaplı alanlarda çok daha düşük sıcaklıklarda, kaynak suları gibi yüksek (70°C) sıcaklıklarda, çok tuzlu su ortamlarında, düşük ışık yoğunluğu ve yüksek basınç altındaki göl ve deniz ortamlarında büyüebildiği de bildirilmiştir [5,6]. Mikroalgler yapılarında bulunan lipit, pigment, karbonhidrat, vitamin ve protein gibi endüstrinin farklı uygulama alanlarında değerlendirilebilecek bileşiklerin kaynağıdır [7].

*Sorumlu yazar iletişim: dilekduygu06@hotmail.com

Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları, Gazi Eğitim Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Bu özelliklerinden dolayı kozmetik ve ilaç endüstrisinde, su ürünleri yetiştiriciliğinde, atık sularındaki kirletici maddelerin uzaklaştırmasında kullanılmaktadır. Ayrıca mikroalgler, yüksek yağ içeriği ve hızlı biyokütle üretimi nedeniyle biyoyakıt üretimi için potansiyel olarak iyi bir kaynak oluşturmaktadır [8-10].

Nanometre aralığındaki metal nanopartiküller optik, elektrik ve manyetik özelliklere sahiptir. Kozmetikten ilaca kadar değişen artan sayıdaki ticari ürünler, kazayla ya da tesadüfen çevreye salınabilecek şekilde üretilmiş nanomalzemelere sahiptir [11]. Son günlerde, nanopartiküllerin, bitki koruma ve üretimi, kozmetik, ilaç, fotonik kristaller, çeşitli analizler, gıda, kaplamalar, boyalar, kataliz ve malzeme biliminde çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Metal nanopartiküllerin, özellikle de TiO_2 , ZnO , CuO , PbO gibi ağır metal veya iz metal iyonları içerenlerinin suda yaşayan organizmalar için toksik olduğu bulunmuştur [12].

Alg biyoteknolojisinde nanomalzemelerin uygulanması oldukça yenidir. Uygulamaların kolaylaştırılıp güvenilirliğinin sağlanması için, nanopartiküllerin özelliklerinin deneysel yaklaşım ile ortaya konulması gerekmektedir. Birçok metalin, metalloidlerin ve metalik nanopartiküllerin mikroalg büyümesi ve metabolizmasını etkilediği bilinmektedir [13]. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlu nanoparçacıkların alg biyokütlesine katılmasının gıda ya da ilaçlarda kullanıldığında insan sağlığı risklerine neden olabileceği ve algal biyodizel üretiminde uygulandığında risklerin çok daha düşük olduğu düşünülmektedir [14,15]. Bu çalışma, metal nanopartiküllerin sentezi, özellikleri ve mikroalg türleri üzerine etkileri ile mikroalglerden nanopartiküller kullanılarak endüstriyel bileşikler üretmek için yapılan uygulamalar hakkında bir bakış sunmaktadır.

II. NANOPARTİKÜL (NP)

Nanobilim, çeşitli bilim ve teknoloji alanlarında geniş bir uygulama yelpazesini kapsayan, hızla gelişen bir alandır. Nanoteknoloji, nanomateryaller ve nanopartikül sözcüklerinde kullanılan Yunanca ön ek 'nano', bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoteknoloji, 100 nm'den daha küçük biyolojik ve biyolojik olmayan yapıların karakterizasyonu, yapımı ve işlenmesi üzerinde yoğunlaşmış bir teknolojidir. Nano ölçekli malzemeler 1-100 nm boyut aralığında olan malzemelerdir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir [16,17]. Nanoteknolojiyi diğer bilim dallarından ayıran en önemli özellik nano boyutlarda malzemelerin yüzey/hacim oranlarının artmasıdır. Bu sayede malzemenin özelliklerinde büyük değişiklikler sağlanabilmektedir [16,18,19]. Yüzey/hacim oranlarına bağlı olarak; çok ince filmler, tüpler, teller ve kaplamalar gibi geleneksel biçimlerine kıyasla yeni işlevler ve özellikler taşıyan malzemeler üretmek için kullanılabilirler. Tasarlanmış nanopartiküller elektronik, gıda teknolojisi, enerji ve ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve 20 milyar €'luk tahmini küresel piyasa değerine sahiptir [20]. Nanopartiküller, antiviral, antibakteriyel, antifungal, antikanser ve antiparazit özelliklere sahip olmakla birlikte, kataliz veya fotonik alanlarda uygulama bulmaktadırlar [13, 21]. Metalik nanopartiküller, dökme metallere farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere (ör., daha düşük erime noktaları, daha yüksek spesifik yüzey alanları, optik özellikler, mekanik mukavemet ve manyetizasyon) sahiptirler ve bu nedenle çeşitli endüstriyel uygulamalarda daha çok kullanılmaya başlanmışlardır. Özellikle sahip oldukları optik özellikler son derece caziptir. Örneğin, 20 nm'lik bir altın nanoparçacık karakteristik şarap kırmızısı, gümüş bir nanoparçacık sarımsı gri, platin ve paladyum nanopartikülleri ise siyah renktedir. Nanopartiküllerin optik özellikleri, MS 4. yüzyıldan önceki zamanlarda bile heykelerde ve resimlerde kullanılmıştır [22].

III. NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZLENMESİ

NP'lerin pek çok endüstriyel alanda sıkça kullanılmaya başlanması, nanopartikül sentezlenmesinin de önemini artırmaktadır. Herhangi bir maddeye dışarıdan mekaniksel ya da kimyasal uygulamalarla enerji verilerek maddenin nanoboyuta parçalanması sağlanabilmekte olup, NP sentezi için pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir [19]. Nano partiküllerin üretiminde yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olarak adlandırılan iki ana yaklaşım bulunmaktadır [18]. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması sağlanmaktadır [23]. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda ise atomlar veya moleküller ile organik veya inorganik yapı inşa edilmektedir [24]. Yüksek kaliteli nanopartiküllerin üretimi, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında basit operasyonlarla gerçekleştirilebilmektedir [25]. Nanopartiküllerin üretimi için; mekanik, lazer ve UV ışınlama işlemleri, mikroemülsiyon sistemi, hidrotermal proses, sol-jel işlemi, kimyasal buhar yoğunlaşması, sonokimyasal işleme ve mikrobiyal biyosentez gibi teknikler kullanılmaktadır [26]. Nanopartikül üretiminde kullanılan teknolojiler ile elde edilen partiküllerin toksik içeriklerinin yüksek olması, partikül kararlılıklarının iyi olmaması ve kullanılan teknolojilerin pahalı olması yeni teknolojilerin araştırılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır [27]. Bu bağlamda araştırmalar doğada var olan, nano boyutlar içeren maddelerin ve canlıların incelenmesine yönelmiş ve canlı yapılar kullanılarak inorganik maddelerin üretilmesi araştırılmaya

başlanmıştır. Mikroorganizmalar (bakteri, maya, mantar ve mikroalgler) ile bitkilerin ya da bitki kısımlarının kullanıldığı biyolojik yöntemlerle nanopartiküllerin sentezi ve üretimi yeşil ve çevre dostu bir yöntemdir [28]. “Yeşil Nanoteknoloji” çevre dostu, toksik madde içeriğinin az olduğu, canlı hücrelerden nanopartikül üretimi esasına dayanan bir kavram olarak ortaya çıkmıştır. Diğer yöntemlere kıyasla biyolojik prosedür ile, sürdürülebilir, daha düşük maliyetli ve büyük miktarlarda nanopartiküller üretilebilmektedir [29-31].

Nanopartiküllerin biyosentezi çeşitli mikroorganizmalar tarafından hücre içi ve hücre dışı biyokimyasal yollardan ortaya çıkar. Genel olarak, nanopartiküllerin sentezinin, toksik maddelere maruz kalmanın bir sonucu olarak, bu materyalin yakalanması veya elektrostatik etkileşimler aracılığıyla hücre dışı maddelerin salgılanması ile oluştuğu düşünülmektedir. Alternatif olarak nanopartiküller hücre dışı veya hücre içi enzimler ile oluşturulabilmektedir [32,33].

IV. NANOPARTİKÜLLERİN MİKROALGLERE OLAN ETKİLERİ

Mikroalglerin hücresel fonksiyonları için metaller vazgeçilmezdir. Fotosentez döngüsü, DNA transkripsiyonu, P alımı ve N₂ asimilasyonuna katılan enzimler için kofaktör olarak görev yaparlar. Metaller ayrıca mikroalg hücrelerin morfolojisini de etkiler. Metallerin varlığı klorofil, karotenoid ve fikobilinler gibi fotosentez işleminde görev alan pigmentlerin üzerinde de etkilidir. Bununla birlikte, metallerin ve ağır metallerin yüksek konsantrasyonları mikroalg hücrelerinde negatif etkilere neden olabilmektedir [34].

Metaloid ve metalik nanopartiküller de mikroalgler üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Nanopartiküllerin mikroalglere olan toksik etkisinin, oksidatif strese neden olan reaktif oksijen türleri oluşumu, gölgeleme etkisi ve aglomerasyon ile ilişkili olduğu bilinmektedir [35]. Nanopartiküllerin inhibe edici aktivitesi; büyüklüklerine, mikroalg kültürünün yaşına ve büyüme ortamı bileşimine bağlıdır. Alglerin ağır metal partiküllerinin biyoabsorpsiyonu, bu parçacıkların yüzey yükü ile ilişkilidir. Algal hücre duvarlarının eleme özelliğinden dolayı, 5-20 nm arasındaki NP'lerin hücre duvarından geçerek, hücre zarına ulaşması beklenir [11]. Birçok metal (Fe, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, La, Li, V), metaloid (As, Te) ve metalik nanopartiküllerin (Ag, Pt, TiO₂, ZnO, CeO₂, NiO, BaTiO₃, Y₂O₃, Al₂O₃) mikroalg büyümesi ve metabolizması için stres oluşturucu veya modülatör olarak işlev görebileceği yapılan çalışmalarla ifade edilmektedir [13]. Diğer taraftan, nanopartiküllerden salınan metal iyonları siyanobakteri ve mikroalg büyümesini teşvik edebilmektedir [15]. Oksit nanopartiküllerin mikroalgler üzerindeki toksisitesi hakkında birçok çalışma bildirilmiş olmasına rağmen, sadece birkaç çalışma algal biyoteknoloji üzerindeki potansiyel etkilere odaklanmıştır [36]. Örneğin, AgNP'lerin oksidatif çözünmesinden ortama Ag⁺ salınımı, bakteriler ve algler de dahil olmak üzere çeşitli organizmaları olumsuz yönde etkileyebilir. AgNP'lerin proteinlerle etkileştiği gösterilmiştir. Algal hücrelerde AgNP'lerin etkisi; toplam klorofil içeriğindeki zamansal azalma, fotosentetik enzimleri ters yönde etkilenmesi, kromozomal anormallikler ve hücre çeperine zarar vermesi şeklinde ortaya çıkmaktadır [37,38].

V. MİKROALGLER ÜZERİNE YAPILAN NANOPARTİKÜL UYGULAMALARI

Ekolojik sistemlerin korunması için çeşitli kanallarla ortama bulaşmış kontaminantların uzaklaştırılması amacıyla fiziksel ve kimyasal birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlere alternatif olarak kontaminantların biyolojik olarak uzaklaştırılması, taşınması anlamına gelen “Bioremediasyon Yöntemi” sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır [19]. Ancak verimlilik, operasyonel yöntem, enerji gereksinimleri ve yüksek maliyet gibi faktörler bu yöntemin kullanılabilirliğini kısıtlamıştır. Özellikle sucul ekosistemler için mikroalglerin; absorpsiyon ve biyolojik birikim özelliklerinden dolayı nanopartiküllerin taşınımında önemli rol oynayabilecekleri düşünülmektedir. Son yıllarda nano ölçekli malzemeler; etkinlik, maliyet ve çevre dostu olmaları nedeniyle mevcut malzemelere alternatif hale gelmiştir [39]. Biyosentez, zararlı kimyasal kullanımını en aza indirmeye yardımcı olmakla beraber, basit ve uygun maliyetli oluşu ve zamandan tasarruf sağlaması nedeniyle avantajlıdır. Zn, Ag, Au, Fe ve Cu nanopartikülleri birçok araştırmacı tarafından bakteriler, mantarlar ve algler kullanarak sentezlenmiştir. *Cystophora moniliformis* (ZnNP); *Sargassum muticum*, *Navicula atomus* (AgNP); *Klebsormidium flaccidum*, *Tetraselmis kachinensis* (AuNP); *Sargassum muticum* (FeNP); *Bifurcaria bifurcate* (CuNP) araştırmacılar tarafından alglerden elde edilen NP'lerdir [40]. Kahverengi bir alg olan *Sargassum glaucescens*'den elde edilen NP'ler kullanılarak nikel ve kobaltın ortamdaki uzaklaştırılmasında metal iyon biosorpsiyonunun uygulanabilir, endotermik ve kendiliğinden olabildiği sonucu elde edilmiştir [41]. AgNP'lerin biyosentezinde; iki alg (*Nannochloropsis oculata* ve *Chlorella vulgaris*) ile üç laktobasil (*Lactobacilli acidophilus*, *Lactobacilli casei*, *Lactobacilli reuteri*) kullanılmış ve nanomalzemelerin üretiminde umut verici olduğu ifade edilmiştir [42]. Mavi-yeşil algler arasında *Anabaena*, *Calothrix*, *Leptolyngbya* ve *Nostoc ellipsosporum*'un hücre içi Au, Ag, Pd ve Pt nanopartiküllerini sentezlediği bildirilmiştir [43,44]. Yeşil alg *Chlorella vulgaris*'in hücre içinde Au, Pd, Pt, Ru, Rh ve Ir'nin nanopartikül ürettiği rapor edilmiştir [45].

Ag iyonları ve Ag bazlı bileşikler bakterisidler olarak bilinir, düşük derişimde toksik değildir ve antibakteriyel ajan olarak nanopartiküllerle çalışan araştırmacıların ilgisini çekmiştir. AgNP, mikrobiyal hücrelerle temas eden geniş yüzey alanı nedeniyle etkili antibakteriyel aktivite gösterir [46]. AgNP'lerin antibakteriyel aktivitesi *Cyanobacteria* ve *Chlorophyta*'ya mensup bazı türler tarafından sentezlenmiş ve patojenik bakteriler üzerinde test edilmiştir. Test edilen *Cyanobacteria*'ların ve mikroalglerin çoğunun AgNP'leri sentezleyebildiklerini göstermiştir. Sentezlenen AgNP'lerin büyüklüğü ve şeklinin kullanılan suşa bağı olduğı da saptanmıştır [33]. Yeşil mikroalg *Chlamydomonas reinhardtii* kullanılarak AgNP'lerin biyosentezi ve antimikrobiyal potansiyeli, patojen bir bakteri olan *Listeria monocytogenes* üzerinde araştırılmıştır. Sonuçta patojen büyümesini inhibe edebildiğı gösterilmiştir [47].

Mikroalg kültürlerinden elde edilen değerli bileşiklerin sentezinin ve üretiminin artırılması üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Metal, metaloid ve metalik nanopartiküller mikroalg büyümesi ve metabolizmasına hem stres oluşturuucu hem de modölatörler olarak etki yapabilmektedir. Mikroalg hücrelerini metale maruz bırakarak pigment, lipit, peptit vb. hedef ürünlerin sentezini başlatmak ve artırmak ilginç bir yöntem olarak görölmektedir. Özellikle algal lipit üretimi, biyoyakıt elde edilmesi konusundaki artan endişeye bağı olarak yoğun ilgi çekmektedir. Kimyasal (metal stres) veya fiziksel, çevresel koşullar altında mikroalg yetiştiriciliğı, hedef bileşiklerin üretimini uyarabilir, büyük miktarlarda TAG'lerin sentezi ve birikimine neden olabilir. Oksidatif stresi indükleyen tipik nanopartiküllerin, uygun konsantrasyonda uygun bir şekilde uygulandığında, alg büyümesini ve sekonder metabolitleri biriktirmeyi destekleyen bir aday olabileceğı araştırmacılar tarafından varsayılmaktadır [35, 48].

KAYNAKLAR

- [1] Duygu Yalçın, D., “*Chlorella vulgaris* Beyerinck [Beijerinck] (Chlorophyta) suşlarının kesikli kültür sisteminde yığın kültürlerinin üretimi üzerine bir çalışma”, *LIMNOFISH-Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, vol. 3(2), pp. 61-67, 2017.
- [2] Aktar, S. ve Elgin Cebe, G., “Alglerin genel özellikleri, kullanım alanları ve eczacılıktaki önemi”, *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, vol. 39(3), pp. 237-264, 2010.
- [3] Hattab, M. and Ghaly, A., “Effects of Light exposure and nitrogen source on the production of oil from freshwater and marine water microalgae”, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, vol. 10(4), pp. 208-230, 2014.
- [4] Lowrey, J., Brooks, M.S. and McGinn, P.J., “Heterotrophic and mixotrophic cultivation of microalgae for biodiesel production in agricultural wastewaters and associated challenges-a critical review”, *J. Appl. Phycol.*, vol. 27, pp. 1485-1498, 2015.
- [5] Bleeke, F., Rwehumbiza, V.M., Winkelmann, D. and Klöck, G., “Isolation and characterization of new temperature tolerant microalgal strains for biomass production”, *Energies*, vol.7, pp. 7847-7856, 2014.
- [6] Cirik, Ş. ve Cirik, S., *Su bitkileri I-Deniz Bitkilerinin Biyolojisi, Ekolojisi ve Yetiştirme Teknikleri*, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, Bornova, İzmir, 58, pp. 135-145, 2011.
- [7] Varshney, P., Mikulic, P., Vonshak, A., Beardall, J. and Wangikar, P.P., “Extremophilic micro-algae and their potential contribution in biotechnology”, *Bioresour. Technol.*, vol.184, pp. 363-372, 2015.
- [8] Velichkova, K., Sirakov, I. and Georgiev G., “Cultivation of *Botryococcus braunii* strain in relation of its use for biodiesel production”, *J Bio Sci Biotech*, pp. 157-162, 2012.
- [9] Lorenz, R.T. and Cysewski, G.R., “Commercial potential for Haematococcus microalgae as a natural source of astaxanthin”, *Tibtech*, vol. 18, pp. 160-167, 2000.
- [10] Sirakov, I., Velichkova, K., Stoyanova, S. and Staykov, Y., “The importance microalgae for aquaculture industry. Review”, *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies*, vol. 2(4), pp. 81-84, 2015.
- [11] Dash, A., Singh, A.P., Chaudhary, B.R., Singh, S.K. and Dash, D., “Effect of silver nanoparticles on growth of eukaryotic green algae”, *Nano-Micro Lett.*, vol. 4(3), pp. 158-165, 2012.
- [12] López-Serrano, A., Olivas, R.M., Landaluze, J.S. and Cámara, C., “Nanoparticles: a global vision, characterization, separation, and quantification methods, potential environmental and health impact”, *Analytical Methods*, vol. 6(1), pp. 38-56, 2014.

- [13] Miazek, K., Iwanek, W., Remacle, C., Richel, A., and Goffin, D., "Effect of metals, metalloids and metallic nanoparticles on microalgae growth and industrial product biosynthesis: a review", *Int. J. Mol. Sci.*, vol.16, pp. 23929-23969, 2015.
- [14] Eroglu, E., Eggers, P.K., Winslade, M., Smith, S. M. and Raston, C.L., "Enhanced accumulation of microalgal pigments using metal nanoparticle solutions as light filtering devices", *Green Chemistry*, vol.15(11), pp. 3155–3159, 2013.
- [15] Padrova, K., Lukavsky, J., Nedbalova, L., Cejkova, A., Cajthaml, T., Sigler, K., Vitova, M., and Rezanka, T. "Trace concentrations of iron nanoparticles cause overproduction of biomass and lipids during cultivation of cyanobacteria and microalgae", *J. Appl. Phycol.*, vol. 27, pp. 1443-1451, 2015.
- [16] Beykaya, M., ve Çağlar, A., "Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma", *AKÜ FEMÜDİB*, vol.16, pp. 631-641, 2016.
- [17] Dobias, J., *Nanoparticles and microorganisms: from synthesis to toxicity*, Thèse, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, No 5614, Suisse, 2013.
- [18] Ravichandran, R., "Nanotechnology applications in food and food processing: innovative green approaches, opportunities and uncertainties for global market", *Int J Green Nanotechnology, Physics and Chemistry*, vol.1, pp. 72-96, 2010.
- [19] Üçüncü Tunca, E., "Nanoteknolojinin temeli nanopartiküller ve nanopartiküllerin fitoremediasyonu", *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, vol.5(2), pp. 23-34, 2015.
- [20] Simonin, M. and Richaume, A., "Impact of engineered nanoparticles on the activity, abundance, and diversity of soil microbial communities: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, vol.22(18) pp. 13710-13723, 2015.
- [21] Schrofel, A., Kratosova, G., Safarik, I., Safarikova, M., Raska, I., and Shor, L.M., "Applications of biosynthesized metallic nanoparticles-A review", *Acta Biomater.*, vol.10, pp. 4023-4042, 2014.
- [22] Khan, I. Saeed, K., Khan, I., "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities", *Arabian Journal of Chemistry*, pp. 1-24, 2017.
- [23] Machado, S., Pinto, S. L., Grosso, J. P., Albergaria, J. T., and Delerue-Matos, C., "Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts", *The Science of the Total Environment*, vol.1(2), pp. 445-446, 2013.
- [24] Kumar, A., Chisti, Y., and Banerjee, U., "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts", *Biotechnology Advances*, vol.31. pp. 346-356, 2013.
- [25] Horikoshi, S., and Serpone, N., "Introduction to Nanoparticles" in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, First Ed. Horikoshi, S., and Serpone, N., UK: Wiley Verlag, 2013.
- [26] Ju-Nam, Y., and Lead, J.R., "Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications", *Sci. Total Environ.* vol. 400, pp. 396-414, 2008.
- [27] Narayanan, K.B., and Sakthivel, N., "Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol.156, pp. 1-13, 2010.
- [28] Hulkoti, N.I., and Taranath, T.C., "Biosynthesis of nanoparticles using microbes-a review", *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 121, pp. 474-483, 2014.
- [29] Duncan, T.V., "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors", *J Colloid Interface Sci*, vol. 363(1), pp. 1-24, 2011.
- [30] Sharma, V.K., Yngard, R.A., and Lin, Y. "Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, pp. 83-96, 2009.
- [31] Logeswari, P., Silambarasan, S., and Abraham, J., "Synthesis of silver nanoparticles using plants extract and analysis of their antimicrobial property", *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, pp. 311-317, 2015.

- [32] Sastry, M., Ahmad, A., Khan, M.I., and Kumar, R., "Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete", *Curr. Sci.*, vol. 85, pp. 162-170, 2003.
- [33] Patel, V., Berthold, D., Puranik, P., and Gantarb, M., "Screening of cyanobacteria and microalgae for their ability to synthesize silver nanoparticles with antibacterial activity", *Biotechnology Reports*, vol. 5, pp. 112-119, 2015.
- [34] Blaby-Haas, C.E., and Merchant, S.S., "The ins and outs of algal metal transport", *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 1823, pp. 1531-1552, 2012.
- [35] He, M., Yan, Y., Pei, F., Wu, M., Gebreluel, T., Zou, S., and Wang, C., "Improvement on lipid production by *Scenedesmus obliquus* triggered by low dose exposure to nanoparticles", *Scientific REPORTS*, vol. 7, pp. 1-12, 2017.
- [36] He, D., Dorantes-Aranda, J.J., and Waite, T.D., "Silver nanoparticle-algae interactions: Oxidative dissolution, reactive oxygen species generation and synergistic toxic effects", *Environmental Science & Technology*, vol. 46(16), pp. 8731-8738, 2012.
- [37] Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., and Odzak, N., "Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42(23), pp. 8959-8964, 2008.
- [38] Mittal, A., Chisti, Y., and Banerjee, U., "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts", *Biotechnol Adv.*, vol. 31, pp. 346-356, 2013.
- [39] Huang, S.H., Chen, D.H., "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent", *J Hazard Mater*, vol. 163(1), pp. 174-179, 2009.
- [40] Davis, A.S., Prakash, P., and Thamaraiselvi, K., "Nanobioremediation Technologies for Sustainable Environment" in *Bioremediation and Sustainable Technologies for Cleaner Environment*, Ed. Prashanthi M. et al. Environmental Science and Engineering Springer Singapore, pp. 13-33, 2017.
- [41] Mahdieh, M., Zolanvari, A., Azimeea, A.S., and Mahdieh, M., "Green biosynthesis of silver nanoparticles by *Spirulina platensis*", *Scientia Iranica F*, vol. 19(3), pp. 926-929, 2012.
- [42] Mohseniazar, M., Barin, M., Zarredar, H., Alizadeh, S., and Shanehbandi, D., "Potential of microalgae and Lactobacilli in biosynthesis of silver nanoparticles", *BioImpacts*, vol. 1(3), pp. 149-152, 2011.
- [43] Brayner, R., Barberousse, H., Hernadi, M., Djedjat, C., Yepremian, C., and Coradin, T., "Cyanobacteria as bioreactors for the synthesis of Au, Ag, Pd, and Pt nanoparticles via an enzyme-mediated route", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 2696-2708, 2007.
- [44] Parial, D., Patra, H.K., Roychoudhury, P., Dasgupta, A.K., and Pal, R., "Gold nanorod production by cyanobacteria - a green chemistry approach", *J. Appl. Phycol.*, vol. 24, pp. 55-60, 2012.
- [45] Luangpipat, T., Beattie, I.R., Chisti, Y., and Haverkamp, R.G., "Gold nanoparticles produced in a microalga", *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, pp. 6439-6445, 2011.
- [46] Furno, F., Morley, K.S., Wong, B., Sharp, B.L., Arnold, P.L., Howdle, S.M., and Bayston, R., "Silver nanoparticles and polymericmedical devices: a new approach to prevention of infection", *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 54, pp. 1019-1024, 2004.
- [47] Ahmadi, F.S., Tanhaeian, A., and Pirkohi, M.H., "Biosynthesis of silver nanoparticles using *Chlamydomonas reinhardtii* and its inhibitory effect on growth and virulence of *Listeria monocytogenes*", *Iran J Biotech.*, vol. 14(3), pp. 163-168, 2016.
- [48] Sibi, G., Ananda Kumar, D., Gopal, T., Harinath, K., Banupriya, S., and Chaitra, S., "Metal nanoparticle triggered growth and lipid production in *Chlorella vulgaris*", *Int J Sci Res Environ Sci Toxicol*, vol. 2(1), pp. 1-8, 2017.