

ISSN 1012-2354



ERCIYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

*Erciyes University
Journal of
the
Institute
of
Science and Technology*

Cilt (Vol.): 35

Sayı (No): 2

Potasyum Persülfat Varlığında Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon Katalizöründen Kobalt ve Nikel Ekstraksiyonu

Ali YARAŞ*¹

*¹Bartın Üniversitesi Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, BARTIN

(Alınış / Received: 19.12.2018, Kabul / Accepted: 29.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler
Kullanılmış Katalizör,
Kobalt,
Nikel,
Liç,
Kinetik

Öz: Bu çalışmada, potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) varlığında kullanılmış hidrodesülfürizasyon katalizöründen kobalt (Co) ve nikel (Ni) metallerinin ekstraksiyon verimine kavurma sıcaklığı ve süresi, partikül boyutu, sıvı/katı oranı, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve karıştırma hızı gibi parametrelerinin kobalt (Co) ve nikel (Ni) metallerinin ekstraksiyonuna etkileri incelendi. Deneysel veriler, kavurma sıcaklığı ve süresi ile liç sıcaklığı ve süresinin metallerin çözünme verimleri üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. En yüksek Co (% 98.05) ve Ni (% 96.63) çözünme değerlerine optimum deney şartlarında (kavurma sıcaklığı 600°C, kavurma süresi 120 dakika, partikül boyutu +75-30, sıvı/katı oranı 12.5, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu 0.4 M, liç sıcaklığı 50°C, liç süresi 60 dakika ve karıştırma hızı 400 devir/dakika) ulaşılmıştır. Kinetik sonuçlar Co ve Ni metallerinin çözünme tepkimelerinin sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Co ve Ni metalleri için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 9.85 kJ/mol ve 12.24 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılmış katalizörlerden Co ve Ni'in liç edilmesinde $K_2S_2O_8$ bileşiğinin çözücü olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Extraction of Cobalt and Nickel From Spent Hydrodesulfurization Catalyst in the Presence of Potassium Persulphate

Keywords
Spent catalyst,
Cobalt,
Nickel,
Leaching,
Kinetic

Abstract: The effects of process parameters such as roasting temperature and time, particle size, liquid/solid ratio, $K_2S_2O_8$ concentration, leaching temperature, leaching time and stirring speed of extraction yields of cobalt (Co) and nickel (Ni) metals from the spent hydrodesulfurization catalyst the presence of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) were investigated in this study. The experimental data indicate that the roasting temperature and time, leaching temperature and time are highly effective on the dissolution yields of both metals. The maximum dissolution rates of Co (98.05%) and Ni (96.63%) were reached under optimum leaching conditions; roasting temperature, 600°C; roasting time, 120 min; particle size, +75-30 μ m; liquid/solid ratio, 12.5 ml/g; $K_2S_2O_8$ concentration, 0.4 M; leaching temperature, 50°C; leaching time, 60 min and stirring speed, 400 r/min. Kinetic results show that the dissolution reactions of Co and Ni metals are controlled by the liquid film diffusion mechanism. Activation energy values (E_a) of Co and Ni metals were found as 9.85 kJ/mol and 12.24 kJ/mol, respectively. As a result, the results show that $K_2S_2O_8$ compound can be used as a leaching agent in extraction of Co and Ni metals.

1. Giriş

Petrol rafinerilerinde çeşitli katalitik proseslerde meydana gelen kimyasal tepkimeleri hızlandırmak amacıyla büyük miktarda inorganik katı katalizörler kullanılmaktadır [1]. Petrol rafinasyon işlemi sırasında ham petrol yapısındaki kükürt, azot ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla kullanılan bu katalizörler genellikle alümina esaslı olup molibden, kobalt ve nikel gibi metalleri içermektedir [2]. Bu katalizörler farklı katalitik süreçler sırasında petrol bünyesindeki safsızlıkların katalizör yüzeyinde birikmesinden dolayı zamanla katalitik aktivitelerini kaybederler [3],[4].

Dünyada petrol endüstrisi tarafından tüketilen katalizör miktarının yılda 170×10^3 ton olduğu tahmin edilmektedir [5]. Petrol rafinerilerinde açığa çıkan kullanılmış katalizörler toplam rafineri atıklarının sadece %4'ünü oluştursa da çeşitli kuruluşlar tarafından çevre ve insan sağlığına zararlı tehlikeli katı atık olarak sınıflandırılmaktadır [1],[6]. Günümüzde kullanılmış bu katalizörlerin depolanması, bertarafı, rejenerasyonu ve bünyesindeki değerli metallerin geri kazanılmasına yönelik farklı uygulamalar mevcuttur [7]. Çevre ile ilgili yasa ve yönetmeliklerin oldukça sıkı olması ve geniş alan ihtiyacından dolayı depolama işlemi tercih edilmemektedir [3],[8]. Rejenerasyon cazip bir yöntem olmasına rağmen rejenerasyon teknolojsinin petrol rafinerileri için mevcut olmaması ve sınırlı sayıda döngü için gerçekleştirilebilir olması nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedir [9]. Bununla birlikte özellikle termal bozunma ve faz ayrımının gerçekleştiği proseslerde aktivitesini kaybetmiş katalizörleri rejenere etmek mümkün değildir [10].

Kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanımı; çevre kirliliğini azaltmak, depolama alan ihtiyacını en aza indirmek ve piyasanın metal ihtiyacını karşılamak için oldukça uygun bir yöntemdir. Ayrıca, kullanılmış katalizörler Co, Mo, Ni ve Al gibi değerli metalleri içerdiğinden dolayı önemli bir ikincil metal kaynağı olarak değerlendirilmektedir [11],[12]. Diğer taraftan, katalitik aktivitesini kaybetmiş katalizörlerden metal kazanımı, katalizörlerin daha kolay rejenere edilmesine imkan sağlayabilir [2]. Günümüzde kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanımı için hidrometalurjik ve pirometalurjik olmak üzere iki farklı yöntem uygulanmaktadır [13],[14]. Hidrometalurjik prosesler enerji tüketimi ve gaz emisyonunun düşük olması ve metallerin yüksek verimle geri kazanılması nedeniyle pirometalurjik yöntemle kıyasla daha fazla tercih edilmektedir [15]. Metallerin yüksek verimde çözeltiye geçmesini sağlamak amacıyla hidrometalurjik proseslerde bazı durumlarda oksidasyon ve kavurma gibi ön işlemler uygulanabilmektedir [16],[17]. Bununla birlikte kullanılmış katalizörün doğrudan asidik ya da alkali çözücüler varlığında liç işlemi gerçekleştirilebilmektedir [15].

Persülfatlı bileşikler, yükseltgeme özelliği yüksek olan ve kimyasal tepkimelerde oksitleyici olarak kullanılan kimyasallardır [18]. Persülfatlar, çözelti ortamında asidik özellik göstermekle birlikte ortam şartlarına bağlı olarak kimyasal tepkimelerde oksijen ve/veya hidrojen peroksit vererek bozunabilirler [19]. Yükseltme kabiliyetinin yüksek olması sebebiyle persülfatlı bileşiklerin metal ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Son yıllarda çinko, gümüş, bakır, demir ve lityum gibi metallerin persülfatlı bileşikler kullanılarak liç edilmesine yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir [20],[21],[22],[23][19]. Literatür bilgilerine göre, potasyum persülfatın kullanılmış katalizörlerden metallerin ekstraksiyonunda alternatif bir reaktif olarak kullanılması mümkün görünmektedir.

Kullanılmış katalizörlerden metallerin geri kazanılmasına yönelik literatürde liç reaktifi olarak farklı asit ve alkali çözücülerin doğrudan kullanıldığı araştırmalar bulunmakla birlikte, önce kavurma sonrasında ise liç prosesinin uygulandığı çalışmalar da mevcuttur [1],[3],[4],[24]. Bununla birlikte, literatürde kavurma işlemi sonrasında potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) çözücü varlığında kullanılmış katalizörden Co ve Ni metallerinin geri kazanımına yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın amacı kavurma ön işlemi uygulanan kullanılmış hidrodesülfürizasyon katalizöründen Co ve Ni metallerinin geri kazanımını $K_2S_2O_8$ çözücüsü kullanarak gerçekleştirmek; kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, partikül boyutu, sıvı/katı oranı, çözücü konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve karıştırma hızının metallerin çözünme verimi üzerine etkilerini incelemek ve maksimum Co, Ni geri kazanımı için optimum deney şartlarını belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

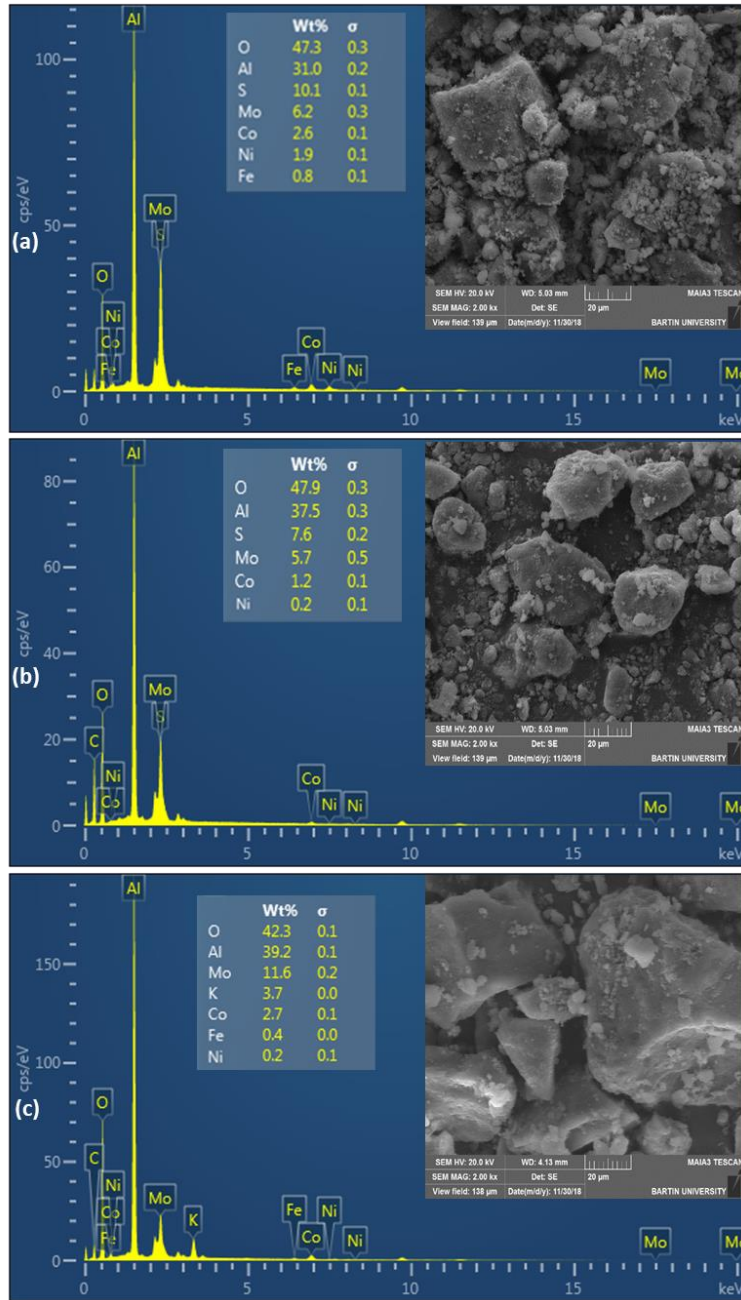
Deneylerde Romanya'daki bir petrol rafineri endüstrisinden temin edilen hidrodesülfürizasyon katalizörü (HDS) kullanılmıştır. Liç reaktifi olarak kullanılan $K_2S_2O_8$ analitik saflıkta olup Merck firmasından satın alındı. Kullanılmış katalizöre sırasıyla kırma, öğütme ve eleme işlemleri uygulanarak istenilen partikül boyutuna getirildi. Hazırlanan toz numuneler $105^\circ C$ 'de 2 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı plastik kaplarda muhafaza edildi. Katalizör bünyesindeki metalik bileşenlerin kimyasal analizi, mikrodalga

çözünürlendirme yöntemiyle (1 ml HF+3 ml HNO₃+ 5 ml HCl) numunenin tamamının çözeltiye alınmasından sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer AAnalyst-400) kullanılarak gerçekleştirildi. Numunenin kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir. Kavurma işlemi 10°C/dakika ısıtma hızında atmosfer kontrollü fırında farklı süre (10-360 dakika) ve sıcaklıklarda (200-700°C) gerçekleştirildi ve kavurulmuş numuneler oda sıcaklığına soğutuldu.

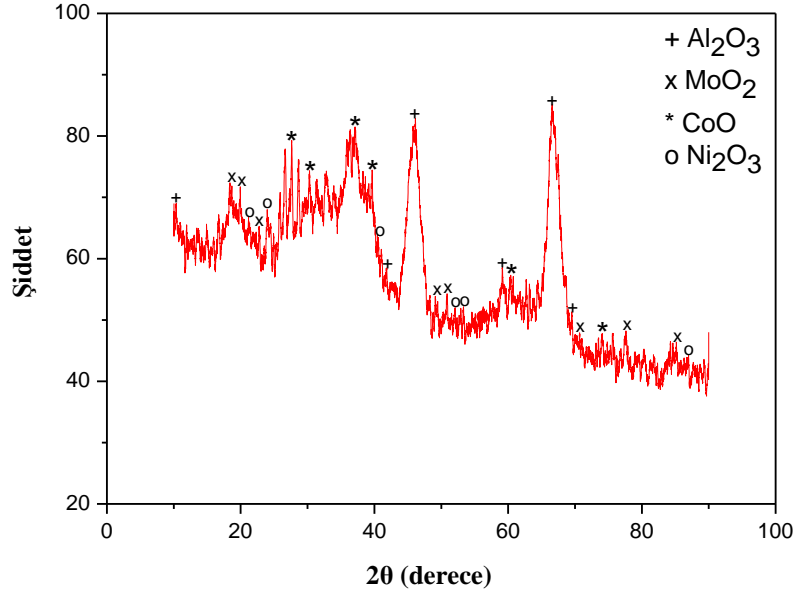
Tablo 1. Kullanılmış katalizörün elementel bileşimi [25]

Bileşen (kütlece, %)													
Al	Mo	Co	Ni	Ca	Fe	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	C	S	P
37.42	9.35	2.18	1.72	0.34	0.019	0.008	0.005	0.003	0.015	0.001	13.71	0.73	0.28

Kullanılmış katalizörün kavurma işlemi öncesi, kavurma sonrası ve K₂S₂O₈ çözeltisi varlığında liç edilmesi sonrasında geride kalan katı bakiyelere ait SEM-EDS görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 2'deki XRD sonuçlarına göre kavurulmuş katalizör yapısında Co, Ni, Mo ve Al metallerine ait oksitli yapıların bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Liç öncesi (a), kavurulmuş (b) ve liç sonrası (c) katı bakiyenin SEM-EDS sonuçları



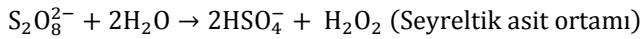
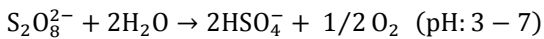
Şekil 2. Kavrulmuş katalizöre ait XRD grafiği

2.1. Liç deneyleri

Liç deneyleri 500 ml'lik kapaklı erlenlerde sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlanabilen çalkalayıcı (Zhcheng ZHWY-200D) kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı konsantrasyonlarda (0.05 M - 0.5 M) hazırlanan K₂S₂O₈ çözeltilerin sıcaklıkları istenilen değerlere ayarlandı. Ardından kavrulmuş toz numuneler hazırlanan çözeltilere ilave edilerek karıştırıldı. Belirli sürelerde alınan numuneler süzöldükten sonra süzöntüdeki çözeltilere geçen metal miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer AAAnalyst-400) ile tayin edildi. Liç deneyleri iki tekrarlı olarak gerçekleştirildi ve deney sonuçları arasındaki farkların ±%5'i geçmediği durumlar için ortalama değerler alındı. Aksi durumlar için ise deneyler tekrarlandı. Bu çalışmada metal kazanımına yönelik uygulanan prosesinin akış diyagramı Şekil 3'de özetlenmiştir.

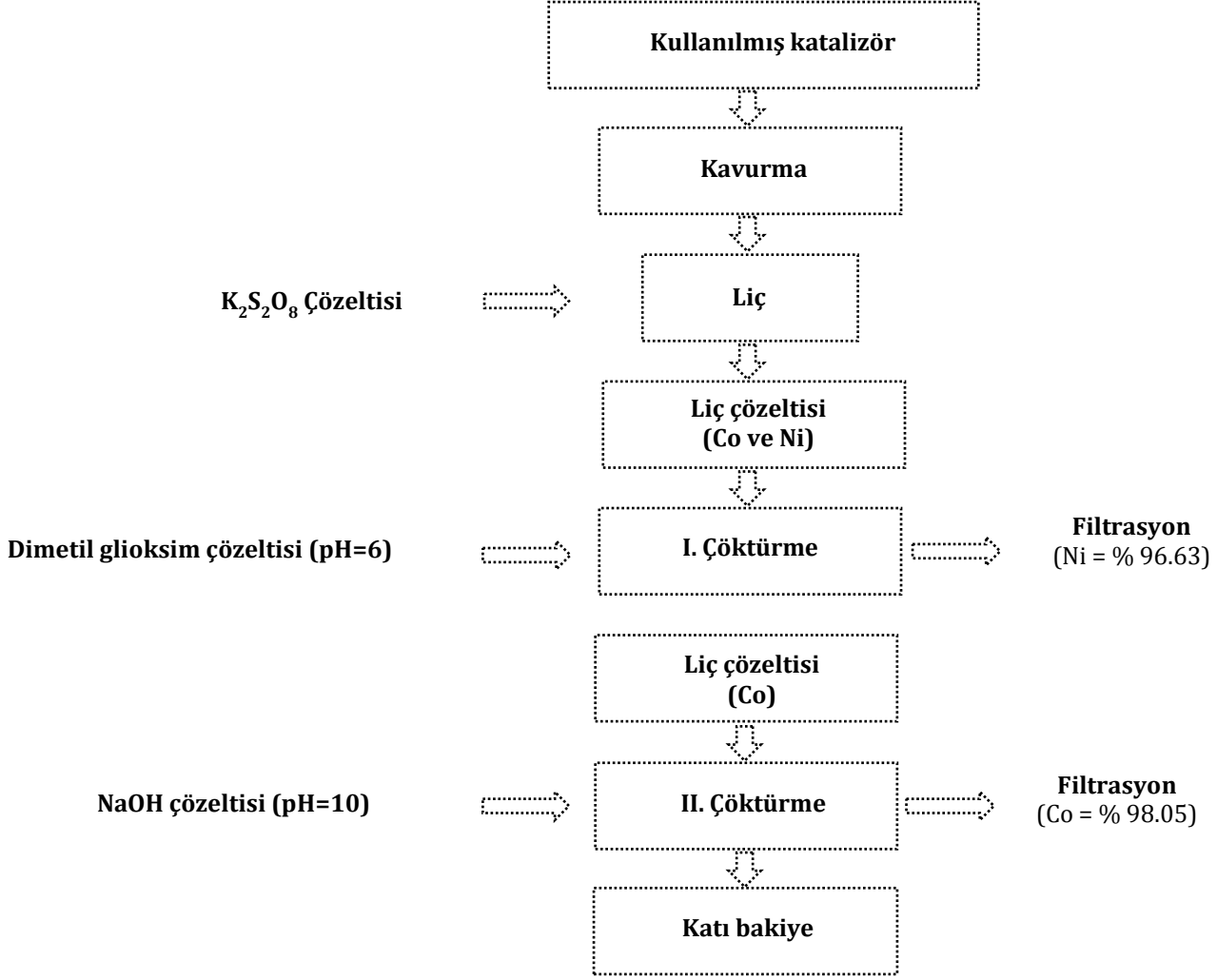
2.2. Çözünme tepkimeleri

Çeşitli K₂S₂O₈ konsantrasyonlarında hazırlanan liç ortamının pH değeri 6.1 olarak ölçülmüştür. Sulu çözelti ortamının pH değerine bağlı olarak meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonlar şu şekilde verilebilir;



Co ve Ni metalleri, kavurma işlemi uygulanan katalizör partikülleri ile K₂S₂O₈ çözücüsü arasında gerçekleşen aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünebilir formdaki sülfat tuzlarına dönüşür.





Şekil 3. Proses akış diyagramı

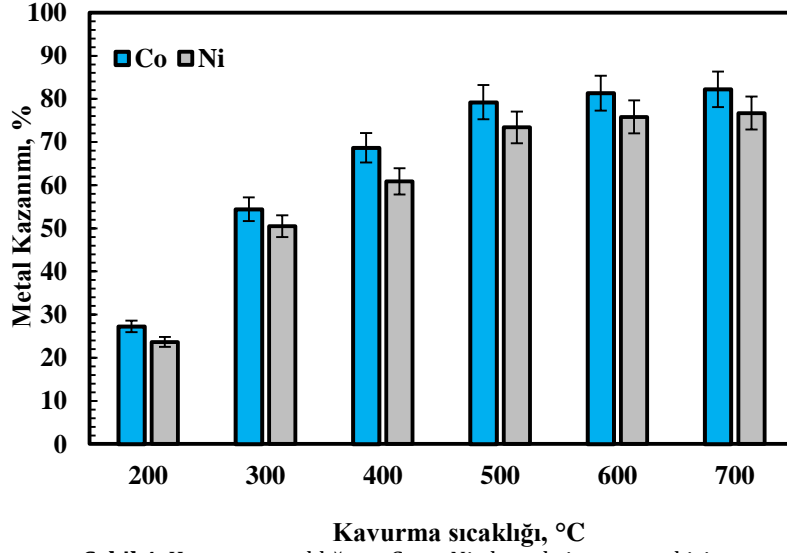
3. Bulgular

3.1. Kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin etkisi

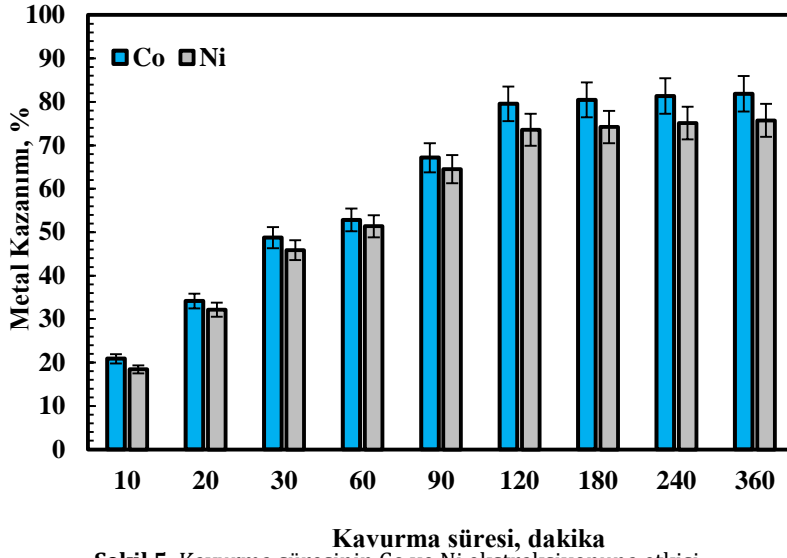
Farklı kavurma sıcaklığı ve sürelerinde yapılan deneylere ait sonuçlar sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, Co ve Ni ekstraksiyon değerlerinin genel olarak kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin artmasına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Co ve Ni'nin çözünme oranları 120 dakika sonunda 600°C kavurma sıcaklığında sırasıyla % 79.55 ve % 73.58 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada kavurma ön işlemini uygulama nedeni katalizör bünyesindeki kompleks yapıda olan metal oksitleri daha kolay çözünebilir hale dönüştürmek ve bu sayede çözeltiliye geçen metal miktarını arttırmaktır. Deney sonuçları incelendiğinde; kavurma prosesinin çözünen metal miktarı üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu ve benzer sonuçların diğer araştırmacılar tarafından rapor edildiği görülmektedir [25]. Sonuç olarak, 120 dakika sonrasında metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir artış söz konusu olmadığından sonraki deneyler bu kavurma sıcaklık ve süresinde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Partikül boyutunun etkisi

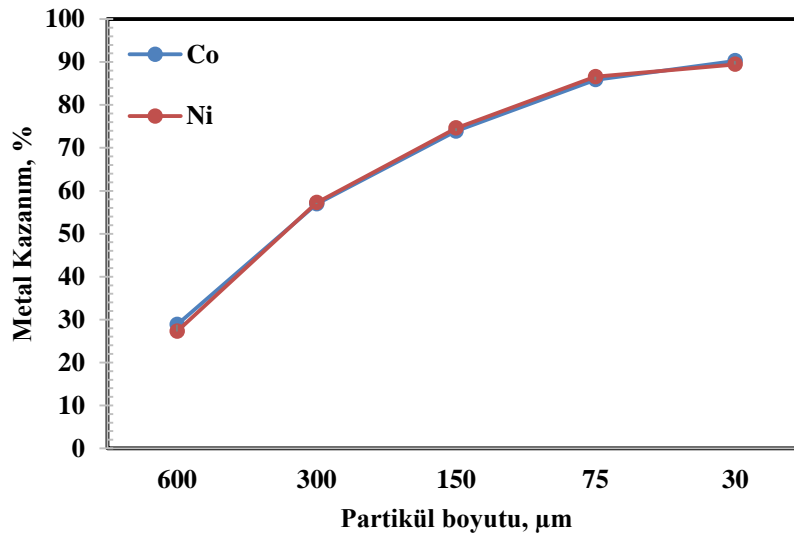
Partikül boyutunun Co ve Ni'nin liçi üzerine etkisini incelemek amacıyla +30-20 µm ve +600-300 µm aralığındaki farklı partikül boyutlarında yapılan deneylere ait sonuçlar Şekil 6'de verilmiştir. Buna göre, partikül boyutundaki artışın metallerin çözünme verimlerini olumsuz etkilediği ve daha küçük partikül boyutlarının metal ekstraksiyon verimlerinde artışa neden olduğu açıktır. Beklendiği üzere, partikül boyutunun küçülmesine bağlı olarak çözünme oranında artış gözlenmiştir. Bu durum; daha küçük partikül boyutlarında katı partikül yüzeyindeki aktif bölgelerin ortaya çıkması ve çözücü ile katı partikülün hızlı ve etkin bir şekilde temas etmesi sonucunda kütle transfer hızının artmasına atfedilebilir [26]. Benzer gözlem, okzalik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak kullanılan katalizörden metallerin liç edilmesiyle ilgili çalışmada elde edilmiştir [27].



Şekil 4. Kavurma sıcaklığının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 5. Kavurma süresinin Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

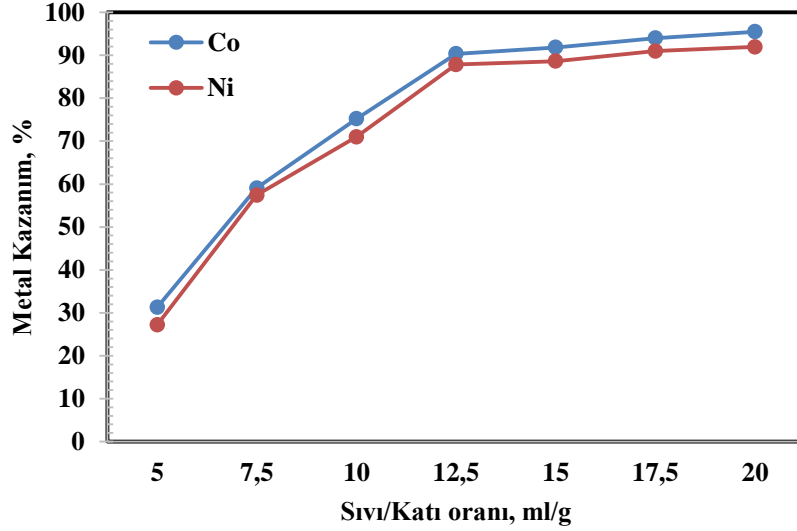


Şekil 6. Partikül boyutunun Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

+75-30 μm partikül boyutunda Co ve Ni'e ait metal çözünme değerleri sırasıyla % 85.87 ve % 86.58 olarak elde edilmiştir. +75-30 μm 'den daha küçük partikül boyutlarında ise metallerin ekstraksiyon verimlerinde belirgin bir artış olmadığından sonraki çalışmalara +75-30 μm partikül boyutunda devam edilmiştir.

3.3. Sıvı/katı oranının etkisi

Şekil 7, metal ekstraksiyon verimlerinin sıvı/katı oranıyla değişimini göstermektedir. Şekil 7'deki verilere göre, metallerin çözünme verimleri genel olarak 12.5 ml/g oranına kadar artış gösterirken, daha yüksek sıvı/katı oranlarında metal ekstraksiyon değerlerinde dikkate değer bir artış gözlenmemiştir. Bu durumun, ortamda metalleri çözmek için yeterli oranda çözücü bulunmamasına bağlı olarak $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ miktarının ekstraksiyon verimini sınırlamasından kaynaklandığı söylenebilir [19]. Sonuçlar, El-Okazy ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmanın sonuçları ile tutarlılık göstermektedir [28]. Sonraki deneylere 12.5 sıvı/katı oranında devam edilmiştir.



Şekil 7. Sıvı/katı oranının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

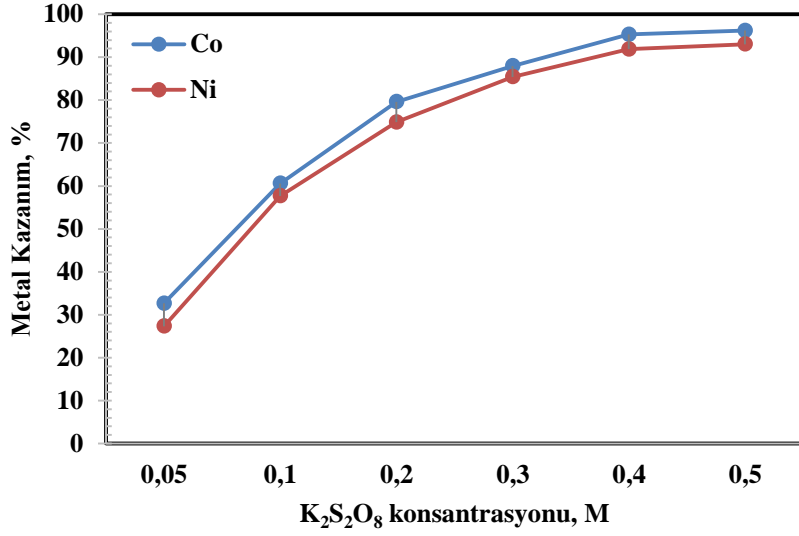
3.4. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunun etkisi

Farklı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonlarında (0.1 M-0.6 M) gerçekleştirilen liç deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Sonuçlar, 0.5 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonuna kadar her iki metale ait çözünme verimlerinin arttığını, 0.5 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunda Co ve Ni'in en yüksek ekstraksiyon değerlerinin sırasıyla % 96.18 ve %93 olduğunu ifade etmektedir. 0.4 M'dan daha yüksek $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonlarında ise metal ekstraksiyon verimlerinde kayda değer bir artış meydana gelmemiştir. Herhangi bir liç işleminde çözücü konsantrasyonundaki artışın tepkime verimini arttırdığı bilindiğinden $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunda meydana gelen artışın metallerin çözünme hızını artıracaklarını söylemek mümkündür. Elde edilen bulgular, çözücü konsantrasyonunun metal çözünme oranına etkisi açısından literatürdeki çalışmaların sonuçlarıyla örtüşmektedir [25],[28]. Sonraki deneyler 0.4 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

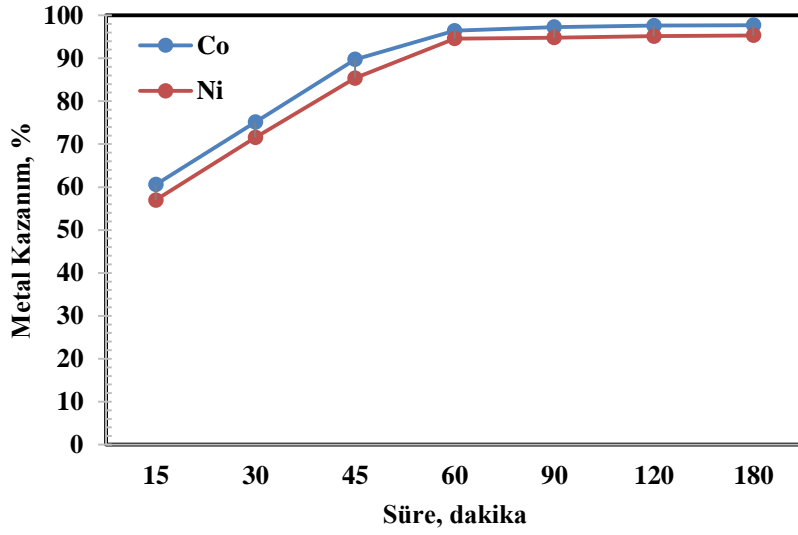
3.5. Liç sıcaklık ve süresinin etkisi

Liç sıcaklığı ve süresinin metallerin çözünme verimlerine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklık (10-60°C) ve sürelerde (15-180 dakika) deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sıcaklıktaki artışın metal ekstraksiyon verimlerinde artışa neden olduğunu göstermektedir. Şekil 9'daki sonuçlara göre, her iki metalin liç veriminin başlangıçta hızlı (60 dakikaya kadar) bir şekilde artmasına rağmen ilerleyen sürelerde metallerin çözeltiye geçme hızının yavaşladığı görülmektedir. Metal kazanımının ilk 60 dakikada hızlı gerçekleşmesi kullanılmış katalizör bünyesindeki metal oksitlerin çözünmesinden kaynaklı olabilir. Diğer taraftan, 60 dakikadan sonraki sürelerde liç tepkime hızının daha yavaş gerçekleşmesi, katalizör içeriğindeki metal sülfürlerin ve kavurma ön işlemine rağmen yapıdan uzaklaşmayan elementel kükürtün varlığından kaynaklanmaktadır [26]. Liç sıcaklığı 10°C'den 60°C'ye çıktığında, her iki metalin çözünme yüzdelerinin önemli ölçüde arttığı ve 60 dakika sonunda Co ve Ni'in sırasıyla % 96.41 ve % 94.57 oranında çözeltiye geçtiği görülmektedir. Ayrıca 50 °C'den daha yüksek sıcaklıklar Co ve Ni metal ekstraksiyon

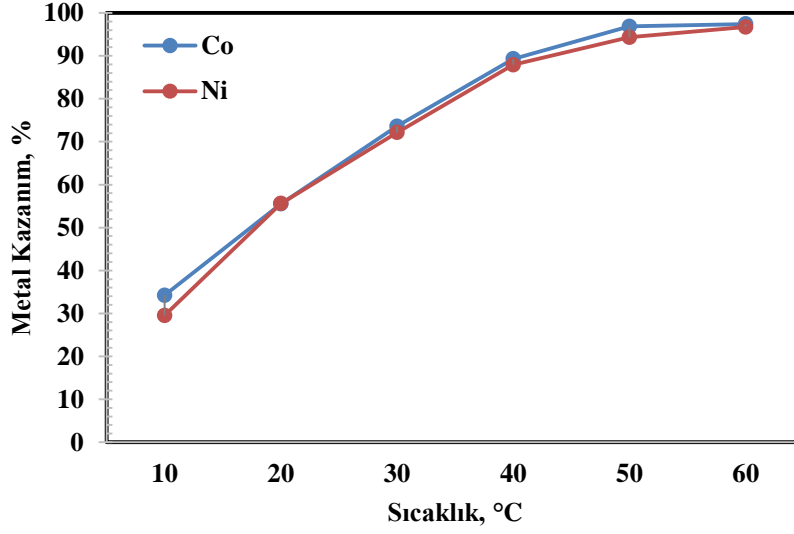
verimlerinde kısmi bir artışa neden olmuştur. Bu nedenle sonraki deneyler için liç sıcaklık ve süresi sırasıyla 50°C ve 60 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 8. Potasyum persülfat konsantrasyonunun Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi



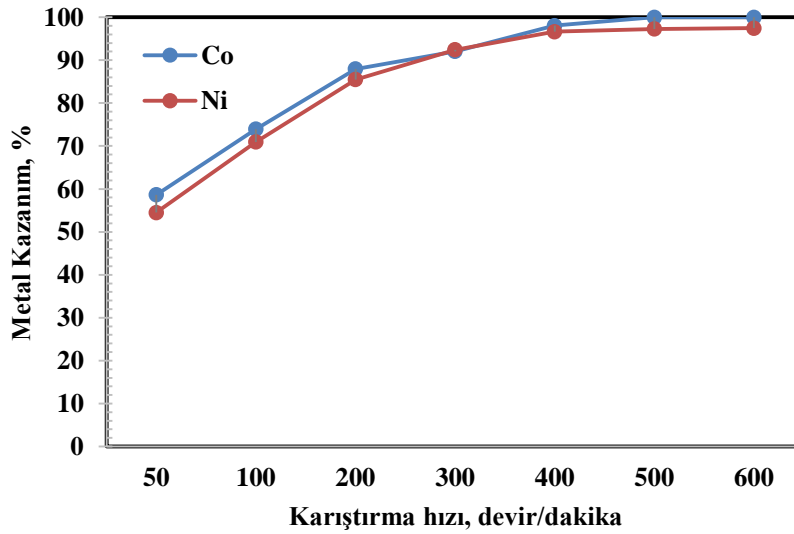
Şekil 9. Liç süresinin Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 10. Liç sıcaklığının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

3.6. Karıştırma hızının etkisi

50 ila 600 rpm karıştırma hız aralığında liç deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 11'de verilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, karıştırma hızının 50 rpm'den 400 rpm'ye yükseltilmesiyle Co (%98.05) ve Ni (%96.63) metallerinin çözünme verimlerinin artırdığı net bir şekilde görülmektedir. 500 rpm karıştırma hızında ise Co ve Ni ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla %100 ve %97.25 seviyelerine ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, karıştırma hızının artışına bağlı olarak partikül etrafındaki sınır tabaka kalınlığının azalmasına ve çözeltilmeye geçen metal miktarının artmasına atfedilebilir. Sonuç olarak, 400 rpm'den daha yüksek karıştırma hızlarında metal ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişim olmadığı ve 400 rpm karıştırma hızının çözelti ortamındaki katı partiküllerin çözücüyle teması için yeterli olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, Barik ve arkadaşları tarafından H_2SO_4 varlığında HDS katalizöründen Mo ve Co metallerinin ekstraksiyonunun incelendiği çalışmada 500 rpm'e kadar çözeltilmeye geçen metal miktarının arttığı ve daha yüksek karıştırma hızlarında ise metal kazanım oranında önemli bir artışın olmadığı ifade edilmiştir [26].



Şekil 11. Karıştırma hızının Co ve Ni ekstraksiyonuna etkisi

3.7. Kinetik çalışmalar

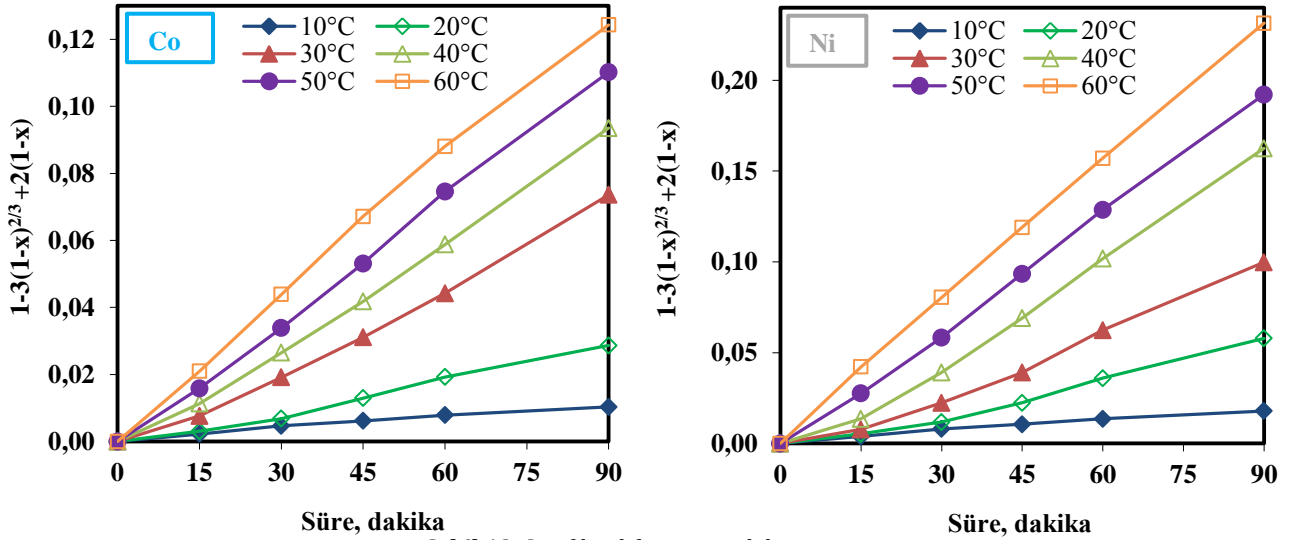
Katı ve sıvı fazlardan oluşan liç proseslerinin kinetiği heterojen tepkime modelleri tarafından açıklanmaktadır [20], [21]. $K_2S_2O_8$ liç reaktifi varlığında gerçekleştirilen bu çalışmada liç kinetiğini belirlemek amacıyla küçülen çekirdek modeli kullanılmıştır. Bu modele göre çözünme tepkimesi sırasında, katı partikül etrafındaki difüzyon tabaka kalınlığının artması, çözünme oranını önemli ölçüde azaltmaktadır. Küçülen çekirdek modelinde tepkime hızı aşağıda eşitlikleri verilen sıvı film difüzyon (eşitlik 1), ürün tabakası boyunca film difüzyon (eşitlik 2) ve yüzey kimyasal tepkime (eşitlik 3) şeklinde farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilmektedir. Buna göre, tepkime hızı, liç tepkimelerindeki en yavaş basamak tarafından kontrol edilmektedir.

$$t = [1 - (1 - x)] \quad (1)$$

$$t = k[1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)] \quad (2)$$

$$t = k[1 - (1 - x)^{1/3}] \quad (3)$$

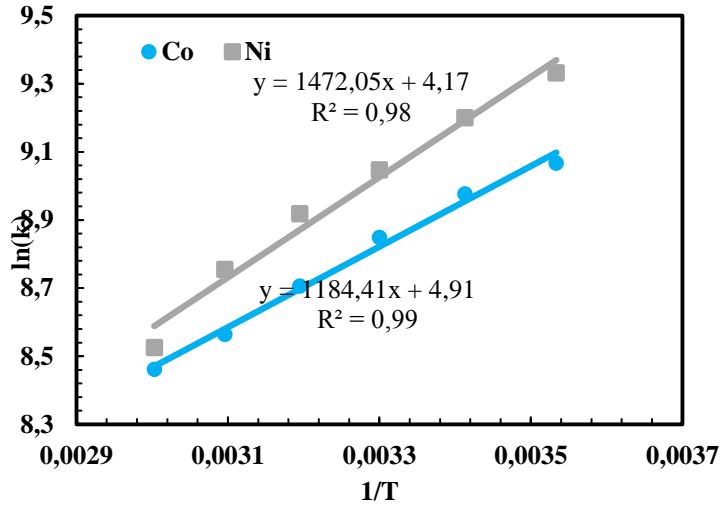
Yukarıdaki eşitliklerde k tepkime hız sabiti (dakika^{-1}), t tepkime süresi (dakika) ve x ise çözültüye geçen metal oranını ifade etmektedir. Ayrıca, çözünme tepkimelerine ait korelasyon katsayı değerleri (R^2) bu eşitlikler dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Deneysel sonuçların 2 nolu eşitlikle daha uyumlu olduğu ($R^2=0.99$) hesaplanan korelasyon katsayı değerlerinden anlaşılmaktadır. Buna göre, metallerin çözünme tepkimesi küçülen çekirdek modelindeki sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiği görülmektedir (Şekil 12).



Şekil 12. Sıvı film difüzyon modeli

Liç prosesine ait aktivasyon enerjisi (E_a), farklı sıcaklıklarda (10-60°C) gerçekleştirilen deneysel sonuçlar kullanılarak Arrhenius eşitliği (eşitlik 4) yardımıyla Şekil 13'deki gibi grafik çizilerek hesaplanabilir.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eşitlik 4})$$



Şekil 13. 1/T'ye karşı lnk grafiği

Arrhenius eşitliğinde k tepkime hız sabitini (dakika^{-1}), A frekans faktörünü, E_a tepkimenin aktivasyon enerjisini (J/mol), R ideal gaz sabitini (J/mol.K) ve T sıcaklığı (K) ifade etmektedir. E_a değerinin büyüklüğü heterojen tepkimelerin hangi mekanizma tarafından kontrol edildiği hakkında bilgi vermektedir. Şöyle ki; meydana gelen heterojen tepkimeler $E_a > 40$ kJ/mol olması durumunda yüzey kimyasal tepkime, $E_a < 20$ kJ/mol olması halinde ise sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edilmektedir [20][21]. Bu çalışmada Co ve Ni metalleri için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 9.85 kJ/mol ve 12.24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, liç prosesinin sıvı film difüzyon tepkime mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır.

Literatürde kullanılan katalizörlerden metallerin ekstraksiyonuna yönelik çok sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalar kullanılan liç reaktiflerinin etkinliği ve proses şartlarının optimizasyonu ile ilgilidir. Liç reaktifleri, metal ekstraksiyon yöntemleri ve metal çözünme oranları açısından Tablo 2'de bu çalışma ve literatürdeki bazı çalışmalar ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2. Kullanılmış katalizörlerden metal kazanımına yönelik bazı çalışmaların karşılaştırılması

Reaktif	Metal ekstraksiyon yöntemi	Metal verimi (%)				Referans
		Mo	Co	Ni	Al	
CH_2O_2	Kavurma ve liç	76.42	97.15	94.46	19.56	[25]
Na_2CO_3 H_2SO_4 Cyanex 272	Kavurma, liç ve çözücü ekstraksiyonu	93	90	98	-	[29]
H_2SO_4	Kavurma ve liç	97	87	-	38	[14]
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Kavurma ve liç	94	-	85	-	[30]
H_2SO_4	Kavurma, liç, çözücü ekstraksiyon ve iyon değişimi	99	-	98	98	[31]
EDTA	Kavurma, liç	84.9	80.4	-	-	[32]
<i>Aspergillus niger</i>	Biyoliç	82.3	-	78.5	65.2	[33]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Kavurma ve liç	-	98.05	96.63	-	Bu çalışma

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada kullanılmış katalizör bünyesindeki Co ve Ni metallerinin çözünme prosesine etki eden kavurma sıcaklığı, kavurma süresi, partikül boyutu, sıvı/katı oranı, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi ve karıştırma hızı parametrelerinin etkileri araştırıldı. Deneysel sonuçlar, kavurma sıcaklığı ve süresinin metallerin çözeltiye alınmasında oldukça etkin olduğunu göstermektedir. En yüksek Co (%79.55) ve Ni (%73.58) ekstraksiyon değerlerine $500^{\circ}C$ kavurma sıcaklığı ve 120 dakika kavurma süresinde ulaşılmıştır. Diğer taraftan, deneysel bulgulardan liç süresi ve sıcaklığının metal ekstraksiyon verimlerini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. En yüksek Co (% 98.05) ve Ni (% 96.63) çözünme değerlerine optimum deney şartlarında (kavurma sıcaklığı $500^{\circ}C$, kavurma süresi 120 dakika, partikül boyutu $+75-30 \mu m$, sıvı/katı oranı 12.5 ml/g, $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu 0.4 M, liç sıcaklığı $50^{\circ}C$, liç süresi 60 dakika ve karıştırma hızı 400 devir/dakika) ulaşılmıştır. Kinetik sonuçlar Co ve Ni metallerine ait $K_2S_2O_8$ varlığında gerçekleşen çözünme tepkimelerinin sıvı film difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Co ve Ni metalleri için aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 9.85 kJ/mol ve 12.24 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar kullanılmış katalizörlerden Co ve Ni'in liç edilmesinde $K_2S_2O_8$ bileşiğinin çözücü olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Kaynakça

- [1] Akcil, A. , Vegliò, F. , Ferella, F. , Okudan, M. D. , and Tuncuk, A. 2015. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash, *Waste management* 45 (2015), 420-433.
- [2] Marafi, M. and Stanislaus, A. 2003. Options and processes for spent catalyst handling and utilization. *Journal of hazardous materials*, 101 (2003), 123-132.
- [3] Marafi, M. and Stanislaus, A. 2008. Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(2008), 859-873.
- [4] Marafi, M. and Stanislaus, A. 2008. Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(2008), 1-26.
- [5] Dufresne, P. 2007. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. *Applied Catalysis A: General*, 322(2007), 67-75.
- [6] Liu, C. , Yu, Y. , and Zhao, H. 2005. Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus. *Fuel processing technology*, 86(2005), 449-460.
- [7] Asghari, I. , Mousavi, S. M. , Amiri, F. , and Tavassoli, S. 2013. Bioleaching of spent refinery catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2013), 1069-1081.
- [8] Macaskie, L. E. , Mikheenko, I. P. , Yong, P. , Deplanche, K. , Murray, A. J. , Paterson-Beedle, M. , Coker, V. S. , Pearce, C. I. , Cutting, R. , and Patrick, R. A. D. 2010. Today's wastes, tomorrow's materials for environmental protection. *Hydrometallurgy*, 104(2010), 483-487.
- [9] Pradhan, J. K. and Kumar, S. 2012. Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads* sp. *Waste management & research*, 30(2012), 1151-1159.
- [10] Marafi, A. , Fukase, S. , Al-Marri, M. , and Stanislaus, A. 2003. A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of Kuwaiti atmospheric residue. *Energy & fuels*, 17(2003), 661-668.
- [11] Srichandan, H. , Singh, S. , Blight, K. , Pathak, A. , Kim, D. J. , Lee, S. , and Lee, S. W. 2015. An integrated sequential biological leaching process for enhanced recovery of metals from decoked spent petroleum refinery catalyst: a comparative study. *International Journal of Mineral Processing*, 134(2015), 66-73.
- [12] Motaghd, M. , Mousavi, S. M. , Rastegar, S. O. , and Shojaosadati, S. A. 2014. Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using *Bacillus megaterium* as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization. *Bioresource technology*, 171(2014), 401-409.

- [13] Mishra, D. , Chaudhury, G. R. , Kim, D. J. , and Ahn, J. G. 2010. Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique. *Hydrometallurgy*, 101(2010), 35–40.
- [14] Mohapatra, D. and Park, K. H. 2007. Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of calcination temperature. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(2007), 507–515.
- [15] Chaudhary, A. J. , Donaldson, J. D. , Boddington, S. C. , and Grimes, S. M. 1993. Heavy metals in the environment. Part II: a hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst. *Hydrometallurgy*, 34(1993), 137–150.
- [16] Ognyanova, A. , Ozturk, A. T. , Michelis, I. De , Ferella, F. , Taglieri, G. , Akcil, A. , and Veglio, F. 2009. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching. *Hydrometallurgy*, 100(2009), 20–28.
- [17] Kim, H.-I. , Park, K.-H. , and Mishra, D. 2009. Influence of sulfuric acid baking on leaching of spent Ni–Mo/Al₂O₃ hydro-processing catalyst. *Hydrometallurgy*, 98(2009), 192–195.
- [18] Dakubo, F. , Baygents, J. C. , and Farrell, J. 2012. Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopryrite. *Hydrometallurgy*, 121(2012), 68–73.
- [19] Arslanoğlu, H. and Altundoğan, H. S. 2013. Yüksek basınç reaktör sisteminde küre kalkopirit konsantresinden metallerin ekstraksiyonu üzerine bir araştırma. *Sakarya University Journal of Science*, 17(2013), 447–455.
- [20] Babu, M. N. , Sahu, K. K. , and Pandey, B. D. 2002. Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates. *Hydrometallurgy*, 64(2002), 119–129.
- [21] Hyk, W. and Kitka, K. 2017. Highly efficient and selective leaching of silver from electronic scrap in the base-activated persulfate–ammonia system. *Waste management*, 60(2017), 601–608.
- [22] Ji, Z.-Y. , Zhao, M.-Y. , Zhao, Y.-Y. , Liu, J. , Peng, J.-L. , and Yuan, J.-S. 2017. Lithium extraction process on spinel-type LiMn₂O₄ and characterization based on the hydrolysis of sodium persulfate. *Solid State Ionics*, 301(2017), 116–124.
- [23] Zhang, Y. , Liu, S. , Xie, H. , Zeng, X. , and Li, J. 2012. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 16(2012), 560–568.
- [24] Ferella, F. , Ognyanova, A. , Michelis, I. De , Taglieri, G. , and Vegliò, F. 2011. Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage. *Journal of hazardous materials*, 192(2011), 176–185.
- [25] Arslanoğlu, H. and Yaraş, A. 2019. Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: Process optimization and kinetic studies. *Petroleum Science and Technology*, 37(2019), 2081–2093.
- [26] Barik, S. P. , Park, K.-H. , Parhi, P. K. , and Park, J. T. 2012. Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 111(2012), 46–51.
- [27] Szymczycha-Madeja, A. 2011. Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide. *Journal of hazardous materials*, 186(2011), 2157–2161.
- [28] El-Okazy, M. A. , Zewail, T. M. , and Farag, H. A.-M. 2018. Recovery of copper from spent catalyst using acid leaching followed by electrodeposition on square rotating cylinder. *Alexandria engineering journal*, 57(2018), 3117–3126.
- [29] Park, K. H. , Mohapatra, D. , and Nam, C.-W. 2007. Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272. *Journal of*

hazardous materials, 148(2007), 287–295.

[30] Marafi, M. and Furimsky, E. 2005. Selection of organic agents for reclamation of metals from spent hydroprocessing catalysts. *Erdoel, Erdgas, Kohle*, 121(2005), 93–96.

[31] Valverde Jr, I. M. , Paulino, J. F. , and Afonso, J. C. 2008. Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2008), 310–317.

[32] Chauhan, G. , Pant, K. K. , and Nigam, K. D. P. 2013. Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: a green chemical engineering approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2013), 16724–16736.

[33] Santhiya, D. and Ting, Y.-P. 2006. Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst. *Journal of biotechnology*, 121(2006), 62–74.

Kantil Regresyon Analizinde Bootstrap Tahmini

Seçkin Çamurlu*1, Necati Alp Erilli²,

*1 Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Ekonometri, SİVAS

² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Ekonometri, SİVAS

(Alınış / Received: 12.06.2019, Kabul / Accepted: 02.09.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler

Doğrusal Regresyon,
Kantil Regresyon,
Bootstrap Tahmini,
HKOK

Öz: Regresyon analizinde yardımcı analiz yöntemlerinden biri de kantil regresyon yöntemidir. Kantil regresyon modelinde herhangi bir dağılım varsayımı gerekmemektedir ve çeşitli kantillere bağlı olarak parametre katsayılarını tahmin ettiği için aşırı değerlerin bulunduğu yapıdaki veri setlerinde daha iyi tahminler vermektedir. Ayrıca kantil regresyon değişen varyansın belirlenmesine imkân sağlamaktadır.

Bu çalışmada; Doğrusal regresyon ve Kantil regresyon yöntemleri tanıtılmış ve aralarındaki farklar belirtilmiştir. Bootstrap yöntemi hakkında bilgiler verilmiştir. Uygulama kısmında ise 2000-2017 yılları arası aylık Üretici Fiyat endeksi, 2 dönem gecikmesi ve Beklenti Anketi verileri kullanılmıştır. Bu veriler Bootstrap yöntemiyle belirli düzeylerde veri sayıları artırılarak Doğrusal ve Kantil Regresyon yöntemleri Ortalama Mutlak Sapma ve Hata Kareler Ortalaması Karekökü sonuçları karşılaştırılarak hangi yöntemin en uygun modeli tahmin ettiği üzerine çalışılmıştır. Sonuçlar, Doğrusal ve Kantil Regresyon(50) yöntemlerinin OMS ve HKOK değerleri birbirine en yakın ve en küçük değerleri ile bu iki yöntem en uygun modelleri tahmin ettiğini göstermiştir.

Bootstrap Estimation in Quantile Regression Analysis

Keywords

Linear Regression,
Quantile Regression,
Bootstrap Estimation,
RMSE

Abstract: One of the auxiliary analysis methods in regression analysis is the quantile regression method. There is no distributional assumption is required in the quantile regression model and it gives better estimates in the data sets of the structure where the outliers are estimated because it predicts the parameter coefficients depending on the various quantities. In addition, the quantile regression allows for the determination of the variance. In linear regression analysis, there are requirements such that data structure is suitable for the model.

In this study; Linear regression and quantile regression methods are introduced, the differences between them are indicated. Information about the bootstrap method is given. In the application part, monthly Producer Price Index, 2 period delay and Expectation Questionnaire data between 2000-2017 were used. This data was used to increase the number of data at certain levels by Bootstrap method and to compare the results of Linear and Quantile Regression methods with Mean Absolute Deviation (MAD) and Root Means Square of Error (RMSE) to determine which method predicts the most suitable model. Results, Linear and Quantile Regression (50) methods show that the two methods with the closest and smallest values of MAD and RMSE predict the most suitable models.

1. Giriş

İstatistik, verilerden anlam çıkarma bilimidir. Verinin anlamının belirlenmesi ve veriden ilgilenilen bilginin ayıklanabilmesi için; farklı tiplerdeki veriler için çeşitli istatistiksel teknikler geliştirilmiştir. Hiçbir istatistiksel yöntem, dünyadaki bütün belirsizlikleri gideremez veya açıklayamaz. Fakat tüm bu belirsizlikleri, sayısal veya kullanışlı hale getirebilmek ve bu yolla kısmen de olsa açıklayabilmek için istatistikten yararlanabiliriz. Söz konusu istatistiksel yöntemlerin en çok bilinen ve en çok kullanılanlarından biri regresyon analizidir. İstatistiksel tahmin çalışmalarında en çok kullanılan yöntemlerden biri regresyon analizi yöntemidir. Regresyon analizi; bir bağımlı değişkenin bir veya birden fazla bağımsız değişkenle arasındaki ilişkinin matematiksel bir fonksiyon şeklinde yazılması olarak tanımlanabilir [12].

Regresyon modellerinde yer alan değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklamak için birçok istatistiksel test kullanılmaktadır. Bu testler ile değişkenler; tek tek veya bir model çerçevesinde bütün olarak analiz edilebilir. Yine de bu testler ile doğru karar vermek çoğu zaman yeterli olamamaktadır. Doğru kararlar verebilmek için regresyon analizinin bazı varsayımlarının sağlanması gerekmektedir. Bu varsayımların en önemlisi, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin şeklinin biliniyor olmasına dayanmaktadır. İyi tahminler elde etmek için değişkenler arasındaki ilişkinin durumuna göre (Doğrusal-doğrusal olmayan, parametrik-parametrik olmayan gibi) alternatif yöntemler kullanılarak çözümlene yapılmalıdır. Modelin doğrusallık varsayımının sağlanamaması durumunda doğrusal olmayan regresyon teknikleri, normallik varsayımının sağlanamaması durumlarında (diğer varsayımların etkileri hariç) ise parametrik olmayan veya yarı parametrik regresyon teknikleri kullanılmalıdır [10].

Benzer şekilde bazı gözlemlerin diğerlerine göre aşırı büyük ya da küçük olduğu durumlarda, bu gözlemlerin verinin çoğunluğuyla benzer dağılımları beklenemez. Bu tür gözlemler, örnekleme ilişkin bilgiyi özetleyen tahmin edicileri etkileyebilir. Bir tahmin edici veride bulunan aykırı gözlem veya gözlemleri varlığından etkilenmiyorsa o tahmin edici dayanıklı (robust), etkileniyorsa dayanıklı olmayan tahmin edici olarak adlandırılır. Benzer bir yaklaşımla tahmin yöntemi de dayanıklı ve dayanıklı olmayan yöntem şeklinde isimlendirilebilir [22]. Dayanıklı regresyon yöntemlerinden biri de Kantil Regresyon yöntemidir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kantil Regresyon

Kantil regresyon, ilk olarak regresyondaki klasik varsayımlardan hata terimlerinin normal dağılımı varsayımını ihmal eden robust (sağlam) regresyon tekniği olarak ortaya çıkmıştır. Gelir dağılımındaki eşitsizlik ya da ücretlerdeki farklılık gibi verideki dağılımın bozulduğu konularda kullanımı yaygın olan Kantil regresyon, daha kapsamlı bir regresyon görüntüsü sunmak amacıyla tasarlanan bir yöntemdir. Uygulamalı istatistiğin önemli bir kısmı lineer regresyon modeli ve bu modelin tahmininde sıklıkla kullanılan “En küçük Kareler” tahmin metotlarının detaylı bir şekilde incelenmesi olarak görülebilir [13].

Kantil Regresyon, özellikle koşullu kantillerin değişkenlik gösterdiği durumlarda kullanışlıdır. Bu yöntem; kantillere bağlı olarak regresyon katsayılarının belirlendiği bir yöntemdir [5]. Çoklu doğrusal regresyon modelinde hata teriminin değişkenlerin değerinden bağımsız olduğu (varyanslar homojen) varsayılır. Kantil regresyon modelinde ise hata terimlerinin değişkenliğine izin verilir ve varyans yapısına ilişkin herhangi bir varsayım bulunmamaktadır [4].

Bağımsız değişken x' in değişen değerlerine karşı kantil regresyonlarla analiz yapmak, aşırı değerlerin varlığı durumunda daha etkin sonuçlar ortaya koymaktadır. Çoklu doğrusal regresyon doğrusu, aşırı değerleri yakalayamazken, farklı kantillerdeki kantil regresyon doğruları aşırı değerleri rahat bir şekilde yakalayabilir [20]. Kantil regresyon modeli Eşitlik.1'de verildiği gibidir:

$$Y_i = x_i \beta_\theta + e_i \quad (1)$$

Eşitlik.1'de verilen $x_i (k+1)$ boyutlu bağımsız değişkenler vektörüdür ve bağımlı değişkenin koşullu dağılımının θ 'nci kantili ile bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal regresyonu göstermektedir. $\beta_\theta; \theta$ 'nci kantil regresyonla ilgili parametreler vektörüdür. Kantil regresyon tahmin edicileri doğrusal programlama problemi olarak formüle edilebilir ve artıkların iki parçalı doğrusal amaç fonksiyonu optimize edilerek simpleks veya sınır metodu gibi yöntemlerle çözülebilir [14]. Kantil regresyonda amaç fonksiyonu mutlak sapmaların ağırlıklandırılmış toplamlarıdır ve Eşitlik.2'de verildiği gibidir [21].

$$\min_{\beta} \frac{1}{n} \left\{ \sum_{i: y_i \geq x_i \beta} \theta |y_i - x_i \beta| + \sum_{i: y_i < x_i \beta} (1 - \theta) |y_i - x_i \beta| \right\} \quad (2)$$

Amaç fonksiyonu β değişkenine göre minimize edilirse, parametre tahmini $\min \frac{1}{n} \left\{ \sum_{i=1}^n \rho_\theta(y_i - x_i \beta) \right\}$

eşitliği yardımıyla hesaplanır. Böylece uygun θ değeri için $\hat{\beta}$ tahmin edicisi Eşitlik.3'de verildiği gibidir. Burada $0 < \theta < 1$ 'dir.

$$\hat{\beta}(\theta) = \arg \min_{\beta \in R^p} \left\{ \sum_{i=1}^n \rho_\theta(y_i - x_i \beta) \right\} \quad (3)$$

Kantil regresyonda farklı kantillerde farklı sonuçlar elde edilmektedir. Bu durum bağımlı değişkenin koşullu dağılımının farklı noktalarındaki bağımsız değişkenlerdeki değişikliklere farklı tepki vermesi olarak yorumlanabilir. Uygulamada kantil değerleri genellikle 0.25, 0.50 ve 0.75 olarak alınır [2]. Kantil regresyonun en önemli özellikleri aşağıda sıralanabilir [15]:

i. Çoklu Doğrusal Regresyon yöntemi y' nin koşullu dağılımının ortalaması hakkında bilgi vermekte, kantil regresyon ise farklı kantil değerleri için y' nin x' e göre koşullu dağılımının tümü hakkında bilgi vermektedir.

ii. Kantil Regresyon; amaç fonksiyonun ifadesinin minimizasyonu, doğrusal programlama(LP) gösterimidir, bu durum da tahmin kolaylaşmaktadır.

iii. Kantiller bağımlı değişkendeki aşırı değerlere karşı kararlıdır.

iv. Hata terimi normal dağılmadığında, kantil regresyon tahmin edicileri çoklu doğrusal regresyon tahmin edicilerinden çok daha etkin olabilmektedir.

v. Kantil regresyon değişen varyansın belirlenmesine imkân vermektedir.

vi. Kantil regresyon amaç fonksiyonu için tahmin edilen katsayı vektörü, bağımlı değişkendeki aşırı değerlere duyarlı değildir ve yerleşimin robust bir ölçüsüdür.

vii. Farklı kantillerde farklı sonuçlar çıkması, bağımlı değişkenin koşullu dağılımının farklı noktalarındaki bağımsız değişkenlerdeki değişikliklere farklı tepki vermesi olarak yorumlanabilir.

Kantil regresyon çalışmalarında yapay sinir ağları, zaman serileri veya fonksiyonel verilerde kullanımı araştırmaları son dönemlerde literatürde yapılan çalışmalar olarak karşımıza çıkmaktadır [6, 7, 19, 25].

2.2. Bootstrap Yöntemi

Sık kullanılan “Yeniden Örneklem” yöntemlerinden biri de Bootstrap yöntemidir. Bootstrap yöntemi ilk defa Efron (1979) tarafından ortaya atılmıştır. Bu yöntemde temel düşünce eldeki örnekleme, yığın olarak varsayıp buradan belirli sayıda tekrarlı örneklem yaparak ilgilenilen tahmin edicinin yapay bir örneklem dağılımını oluşturmaktır. Özellikle söz konusu tahmin edicinin örneklem dağılımını asimptotik teori ile elde etmek zor ya da olanaksız olsa da bootstrap yöntemi güçlü bir potansiyel oluşturmaktadır [1]. Bootstrap yöntemiyle oluşturulan örneklem, ana örneklemin istatistiksel özelliklerini yansıtacaktır [8, 16].

Örneklem verilerinin yeniden örneklenmesi mantığına dayanan bu yaklaşımda; örneklemin elde edildiği anakitlenin dağılımı konusunda bilgi varsa, örneğin normal dağıldığı biliniyorsa bu durumda “Parametrik Bootstrap” söz konusu olur. Ancak; özellikle, anakitlenin normal dağıldığı ya da örneklem hacminin en az 30 olması halinde Merkezi Limit Teoremi’nin geçerli olduğu biçimindeki varsayımlar ihlal edilmişse bu durumda dağılımlar üzerine varsayımlar gerektirmeyen “Parametrik Olmayan Bootstrap” kullanılır [17]. Model seçim kriteri olarak tahmin hatasının hesaplanmasında da kullanılan bootstrap yöntemi, regresyon modellerinde parametrelerin tahmin edilmesinde uygulanan hata terimlerinin yeniden örneklenmesi ve gözlem değerlerinin yeniden örneklenmesine dayanmaktadır [9].

Literatürde Kantil regresyon ve bootstrap yöntemleri sıklıkla çalışılmakta, farklı yöntemler ile farklı sonuçlar elde edilmektedir. Yeniden örneklem tekniklerinden bootstrap yöntemi ile Jackknife yöntemlerinin birlikte uyumu veya diğer istatistiksel testlerdeki etkisi son yıllarda göze çarpan çalışmalardandır [2, 11, 18, 23, 24, 26].

Çalışmada uygulanacak Bootstrap ile Kantil regresyon analizi adımlarını şu şekilde sıralayabiliriz: Orijinal veriye ilk önce EKK yöntemi uygulanır. Orijinal veriden önceden belirlenen oranlarda -paket program yardımıyla- bootstrap örnekleme ile eklenecek yeni gözlem değerleri belirlenir. Bu çalışmada orijinal veriden çekilen gözlem oranları, %25, %50 ve %100 olarak belirlenmiştir. Eşitlik.2 ve Eşitlik.3 yardımıyla her veri seti için ayrı ayrı Kantil regresyon analizi uygulanan veriler için HKOK ve OMS değerleri hesaplanır. En küçük HKOK ve OMS değerlerine sahip model, analizleri yapılan modeller arasında en iyi model olarak tanımlanır.

3. Bulgular

Uygulamada; 2000-2017 yılları arası aylık Üretici Fiyat Endeksi (ÜFE) bağımlı değişken, Üretici Fiyat Endeksi 2 dönem gecikmesi (ÜFE(-2)) ve Merkez Bankası'nın her ay gerçekleştirdiği Enflasyon Beklenti Anketi sonuçları verileri bağımsız değişken olmak üzere 4 değişkenli bir tahmin modeli kullanılmıştır. Daha sonra bu veriler üzerine Bootstrap yöntemi kullanılarak gözlem sayısı belirli düzeylerde artırılmış olup oluşan yeni verilere Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli uygulanmış ve hangi modelin daha iyi sonuçlar verdiğini Ortalama Mutlak Sapma(OMS) ve Hata Karelerinin Ortalamalarının Karekökü(HKOK) sonuçlarına göre karşılaştırılarak en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır. Kantil Regresyon Analizi için STATA.14 programı, Bootstrap ile veri üretmek için de GRETL paket programı kullanılmıştır (GRETL paket programı "Parametrik Bootstrap Yöntemi" kullanılmaktadır). Katsayıların anlamlılık sınaması için önem düzeyi $\alpha = 0.05$ olarak alınmıştır. Çalışmada ilk olarak verilere doğrusal regresyon analizi uygulanmıştır. Tablo.1'de model katsayıları ve katsayı anlamlılık değerleri verilmiştir.

Tablo.1. Doğrusal Regresyon Analizi Sonuçları

	Katsayı	Std. Hata	t	p
Sabit	0.0293358	0.0825514	0.36	0.723
ÜFE-2	-0.1821466	0.0554622	3.28	0.001
Beklenti	1.235237	0.0772797	15.98	0.000

Tablo.1'deki sonuçlara baktığımızda ÜFE(-2) ve Beklenti değişkenlerinin katsayıları istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) iken sabit terimin istatistiksel olarak anlamsız ($p > 0.05$) olduğu görülmektedir. Tablo.2, Tablo.3 ve Tablo.4'de ise Kantil regresyon analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo.2'de Kartil %25'e göre, Tablo.3'de Kartil %50'ye göre ve Tablo.4'de Kartil %75'e göre analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo.2 Kantil Regresyonu (Kartil %25'e göre) Analizi Sonuçları

	Katsayı	Std. Hata	t	p
Sabit	-0.3386122	0.0757732	-4.47	0.000
ÜFE-2	-0.2135467	0.0509083	-4.19	0.000
Beklenti	1.150641	0.0709344	16.22	0.000

Tablo.3 Kantil Regresyonu (Kartil %50'e göre) Analizi Sonuçları

	Katsayı	Std. Hata	t	p
Sabit	-0.0081515	0.0943893	-0.09	0.931
ÜFE-2	-0.1416481	0.0634155	-2.23	0.027
Beklenti	1.129918	0.0883616	12.79	0.000

Tablo.4 Kantil Regresyonu (Kartil %75'e göre) Analizi Sonuçları

	Katsayı	Std. Hata	t	p
Sabit	0.1852988	0.0828245	2.24	0.026
ÜFE-2	-0.1309154	0.0556457	-2.35	0.020
Beklenti	1.425496	0.0775354	18.39	0.000

Tablo.2 ve Tablo.4'deki sonuçlara baktığımızda Kartil %25'e ve Kartil %75'e göre bütün değişkenlerin katsayıları anlamlı iken Tablo.3'teki sonuçlara göre ise Kartil %50'ye göre ise ÜFE(-2) ve Beklenti değişkenlerinin anlamlı olduğu görülmektedir. Tablo.5'de yukarıda sonuçları verilen 4 farklı regresyon yönteminden elde edilen OMS ve HKOK değerleri verilmiştir.

Tablo.5 Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları

Regresyon Yöntemi	OMS	HKOK
Doğrusal	0,695829	0,834164
Kartil(0,25)	0.955382	0.977436
Kartil(0,50)	0.71272	0.844227
Kartil(0,75)	0,934517	0,966704

Tablo.5'deki sonuçlara bakıldığında OMS ve HKOK değerleri karşılaştırıldığında birbirine en yakın iki sonuç olan Doğrusal ve Kartil(0.50) Regresyon yöntemiyle hesaplanan modellerin en iyi model olarak seçilebileceği görülmektedir.

Bundan sonraki uygulamalarda ise Bootstrap yardımıyla veri seti %25, %50 ve %100 oranlarında artırılmış ve hangi modelin daha iyi sonuçlar verdiği incelenmiştir. İlk olarak veriye %25 bootstrap uygulanmış, doğrusal regresyon %25, %50 ve %75 kartillere göre elde edilen Kantil regresyon sonuçları Tablo.6'da verilmiştir.

Tablo.6 %25 Bootstrap Uygulanmış Veri için Doğrusal ve Kantil Regresyon Analizi Sonuçları

Doğrusal Regresyon Modeli Sonuçları					Kantil Regresyon Modeli (Kartil=0.25) Sonuçları				
	Katsayı	Std. Hata	t	p		Katsayı	Std. Hata	t	p
ÜFE-2	0.0476234	0.0381275	1.25	0.213	ÜFE-2	0.0511755	0.0443477	1.15	0.250
Beklenti	1.038761	0.0512604	20.26	0.000	Beklenti	0.9179069	0.0596231	15.40	0.000
Sabit	-0.0428114	0.0782394	-0.55	0.585	Sabit	-0.4341981	0.0910036	-4.77	0.000
Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.50) Sonuçları					Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.75) Sonuçları				
	Katsayı	Std. Hata	t	p		Katsayı	Std. Hata	t	p
ÜFE-2	0.0332344	0.0546014	0.61	0.543	ÜFE-2	0.0443352	0.0416977	1.06	0.289
Beklenti	1.047764	0.0734087	14.27	0.000	Beklenti	1.316584	0.0560604	23.49	0.000
Sabit	-0.1004928	0.1120447	-0.90	0.371	Sabit	0.1295337	0.0855657	1.51	0.131

Veriyi Bootstrap ile %25 oranında arttırdığımız zaman Doğrusal ve Kantil Regresyon sonuçlarımıza göre Doğrusal Regresyon Modelinde sadece Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi ile sabit katsayı parametresi anlamsız çıkmıştır. Kantil Regresyon Modelin' de ise Q_1 , Q_2 ve Q_3 kantil değerlerinde ise; Q_1 kantil için Sabit katsayı parametresi ve Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi anlamsız çıkmıştır. Q_2 ve Q_3 kantilleri için ise Doğrusal Modelde olduğu gibi sadece Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi ile Sabit katsayı parametresi anlamsız çıkmıştır. Tablo.7'de ise %25 Bootstrap Uygulanmış veri için Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları verilmiştir.

Tablo.7 %25 Bootstrap Uygulanmış Veri için Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları

Regresyon Yöntemi	OMS	HKOK
Doğrusal	1.9550	4.42164
Kantil(0.25)	0.819425	0.905221
Kantil(0.50)	0.556582	0.746044
Kantil(0.75)	0.80668	0.898154

Yukarıda analiz edilen 4 modelden edilen OMS ve HKOK değerleri karşılaştırıldığında ise yine en küçük ve birbirlerine çok yakın iki sonuç olan Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon(Q_2) Modeli en uygun modeller olarak karşımıza çıkmaktadır. Veriye %50 bootstrap uygulandıktan sonra, doğrusal regresyon %25, %50 ve %75 kartillere göre elde edilen Kantil regresyon sonuçları Tablo.8'de verilmiştir.

Tablo.8 %50 Bootstrap Uygulanmış Veri için Doğrusal ve Kantil Regresyon Analizi Sonuçları

Doğrusal Regresyon Modeli Sonuçları					Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.25) Sonuçları				
	Katsayı	Std. Hata	t	p		Katsayı	Std. Hata	t	p
ÜFE-2	0.0141685	0.0329135	0.43	0.667	ÜFE-2	0.0354445	0.0371901	0.95	0.341
Beklenti	0.9979871	0.040782	24.47	0.000	Beklenti	0.8802394	0.046081	19.10	0.000
Sabit	0.0696399	0.0737469	0.94	0.346	Sabit	-0.339613	0.0833293	-4.09	0.000
Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.50) Sonuçları					Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.75) Sonuçları				
	Katsayı	Std. Hata	t	p		Katsayı	Std. Hata	t	p
ÜFE-2	0.013289	0.0376273	0.35	0.724	ÜFE-2	-0.0069116	0.0373204	-0.19	0.853
Beklenti	0.9242525	0.0466227	19.82	0.000	Beklenti	1.239214	0.0462424	26.80	0.000
Sabit	0.1275748	0.0843088	1.51	0.131	Sabit	0.3251124	0.0836211	3.89	0.000

Veriyi Bootstrap ile %50 oranında arttırdığımız zaman Doğrusal ve Kantil Regresyon sonuçlarımıza göre Doğrusal Regresyon Modelin' de sadece Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi ile Sabit katsayı parametresi anlamsız çıkmıştır. Kantil Regresyon Modelin' de ise Q_1, Q_2 ve Q_3 kantil değerlerinde; Q_1 kantil için Sabit katsayı parametresi ve Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi anlamsız çıkmıştır. Q_2 kantil için ise Doğrusal Modelde olduğu gibi sadece Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi ile Sabit katsayı parametresi anlamsız çıkmıştır. Q_3 kantil' de ise Q_1 kantil'de olduğu gibi Sabit katsayı parametresi ve Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi anlamsız çıkmıştır.

Tablo.9'da ise %50 Bootstrap Uygulanmış veri için Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları verilmiştir.

Tablo.9 %50 Bootstrap Uygulanmış Veri için Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları

Regresyon Yöntemi	OMS	HKOK
Doğrusal	0.692931	0.83425
Kantil(0.25)	0.974558	0.987197
Kantil(0.50)	0.700581	0.837007
Kantil(0.75)	1.013169	1.006563

%50 bootstrap ile analiz edilen 4 modelden edilen OMS ve HKOK değerleri karşılaştırıldığında ise en küçük ve birbirlerine çok yakın iki sonuç olan Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon(Q_2) Modeli en uygun modeller olarak analiz edilmiştir.

Son olarak veriye %100 bootstrap uygulandıktan sonra, doğrusal regresyon %25, %50 ve %75 kartillere göre elde edilen Kantil regresyon sonuçları Tablo.10'de verilmiştir.

Tablo.10 %100 Bootstrap Uygulanmış Veri için Doğrusal ve Kantil Regresyon Analizi Sonuçları

Doğrusal Regresyon Modeli Sonuçları					Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.25) Sonuçları				
	Katsayı	Std. Hata	t	p		Katsayı	Std. Hata	t	p
ÜFE-2	0.0035855	0.0282677	0.13	0.899	ÜFE-2	-0.0067293	0.0341031	-0.20	0.844
Beklenti	1.007525	0.0350757	28.72	0.000	Beklenti	0.8646917	0.0423165	20.43	0.000
Sabit	-0.0019507	0.0645515	-0.03	0.976	Sabit	-0.3007904	0.077877	-3.86	0.000
Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.50) Sonuçları					Kantil Regresyon Modeli (Kartil =0.75) Sonuçları				
	Katsayı	Std. Hata	t	p		Katsayı	Std. Hata	t	p
ÜFE-2	-0.0015892	0.0262697	-0.06	0.952	ÜFE-2	-0.0072201	0.0346729	-0.21	0.835
Beklenti	1.043559	0.0325965	32.01	0.000	Beklenti	1.213605	0.043236	28.21	0.000
Sabit	-0.0858464	0.0599889	-1.43	0.153	Sabit	0.1586572	0.0791783	2.00	0.046

Veriyi Bootstrap ile %100 oranında arttırdığımız zaman Doğrusal ve Kantil Regresyon sonuçlarımıza göre; Doğrusal Regresyon Modelin' de sadece Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi ile Sabit katsayı parametresi anlamsız çıkmıştır. Kantil Regresyon Modelin' de ise Q_1 , Q_2 ve Q_3 kantil değerlerinde; Q_1 kantil için Sabit katsayı parametresi ve Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi anlamsız çıkmıştır. Q_2 kantil için ise Doğrusal Modelde olduğu gibi sadece Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi ile Sabit katsayı parametresi anlamsız çıkmıştır. Q_3 kantil' de ise Q_1 kantil' de olduğu gibi Sabit katsayı parametresi ve Beklenti Anketi parametresi katsayısı anlamlı iken ÜFE(-2) dönem gecikmesi parametresi anlamsız çıkmıştır. Tablo.11'de ise %100 Bootstrap Uygulanmış veri için Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları verilmiştir.

Tablo.11 %100 Bootstrap Uygulanmış Veri için Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon Modeli OMS ve HKOK Analiz Sonuçları

Regresyon Yöntemi	OMS	HKOK
Doğrusal	0.661196	0.81314
Kantil(0.25)	0.907959	0.952869
Kantil(0.50)	0.665344	0.815686
Kantil(0.75)	0.858653	0.926636

%100 bootstrap ile analiz edilen 4 modelden edilen OMS ve HKOK değerleri karşılaştırıldığı da ise en küçük ve birbirlerine çok yakın iki sonuç olan Doğrusal Regresyon ve Kantil Regresyon(Q_2) Modeli en uygun modeller olarak analiz edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

İstatistiksel çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntemlerden biri de regresyon analizidir. Regresyon Analizi; bir bağımlı değişkenin bir veya birden fazla bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel bir fonksiyon şeklinde yazılması olarak tanımlanabilir. İstatistiksel çalışmalarda değişkenler arasındaki ilişkiyi daha iyi açıklayabilmek için farklı regresyon modelleri, verinin yapısına göre tercih edilmektedir. Bu çalışmada güçlü regresyon yöntemlerinden, Kantil Regresyon Analizi ve Bootstrap yöntemleri birlikte kullanılmasıyla oluşturulan tahmin modeli üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçların doğruluğu ise doğrusal regresyon ve kantil regresyon modeli karşılaştırması ile yapılmıştır. GRETL programı yardımı ile de Bootstrap yöntemi uygulanarak veri sayısı değiştirilerek her veri için Doğrusal ve Kantil Regresyon modeli sonuçlarından hangi modelin ilişkiyi daha iyi açıkladığı incelenmiştir.

Uygulama sonuçlarına baktığımızda; Bootstrap yöntemi uygulanarak elde edilen verilerde parametrelerin anlamlılıkları bakımından kantil regresyonun, doğrusal regresyona göre daha anlamlı katsayılar elde ettiği söylenebilir. Fakat bu iki yöntemi OMS ve HKOK değerleri bakımından karşılaştırıldığında ise doğrusal regresyon yönteminin daha iyi model belirlediği görülmüştür. Bunun en önemli sebebi ise yeniden örnekleme yöntemi ile genişletilen veri yapısının, normal dağılıma yaklaşması gösterilebilir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda kantil regresyon modelleri, farklı bootstrap sonuçları ile değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan veriler ile yapılan uygulamalar sonucunda beklenenin aksine bir sonucun çıkması, değişen varyans ya da otokorelasyon gibi EKK varsayımlarının göz ardı edilmesine de bağlanabilir. İleriki çalışmalarda, bootstrap veya benzer yapılarıdaki yeniden örnekleme teknikleri ile elde edilen yeni veri yapılarında, EKK varsayımlarının göz önüne alınarak karşılaştırma yapılması ile doğrusal-kantil regresyon farklarının daha net anlaşılması mümkün olacaktır.

Kaynakça

- [1] Aktükün, A., 2002. Asal Bileşenler Analizine Bootstrap Yaklaşımı, İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi Ekonometri ve İstatistik e-Dergisi.
- [2] Algamal, Z. Y., Rasheed, K. B. 2010. Re-sampling in Linear Regression Model Using Jackknife and Bootstrap, Iraqi Journal of Statistical Science, 18, 59-73.
- [3] Bassett, G.W., Chen, H.L. 2001. Quantile style: return-based attribution using regression quantiles, PHYSICA-VERLAG HD, Chicago, 293-305.
- [4] Baur, D., Saisana, M., Niel, S.N., 2004. Modelling The Effects of Meteorological Variables on Ozone Concentration a Quantile Regression Approach, Atmospheric Environment, vol:38, No.28, pp. 4689-4699.
- [5] Chen, L., 2005. An Introduction to Kantil Regression and the QUANTREG Procedure, Statistics and Data Analysis, 213-230.

- [6] Chowdhury, J., Chaudhuri P. 2019. Nonparametric Depth and Quantile Regression for Functional Data. *Bernoulli*, vol.25, number 1, 395-423.
- [7] Dumas, D. 2018. Relational reasoning and divergent thinking: An examination of the threshold hypothesis with quantile regression. *Contemporary Educational Psychology*, Volume 53, April, Pages 1-14
- [8] Efron B., 1990. More Efficient Bootstrap Computations. *JASA*. 85(409)
- [9] Efron, B., 1979. Bootstrap methods: another look at the jackknife, *The Annals of Statistics*, 7, 1-26
- [10] Erilli N.A., Alakuş K., 2016. Parameter estimation in theil-sen regression analysis with jackknife method. *Eurasian Academy of Sciences, Eurasian Econometrics, Statistics & Empirical Economics Journal*, Volume: 5 S: 28 - 41.
- [11] Freedman, D.A. 1981. Bootstrapping Regression Models, *Annals of Statistics*, 1 (6), 1218-1228.
- [12] Gujarati, D.N. 2004. *Basic Econometrics*. THE MC-GRAW HILL COMPANIES, USA, s. 18.
- [13] Koenker, R., 2005. *Kantil Regression*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, USA.
- [14] Koenker, R., Hallock, K.F., 2001. Quantile Regression: An Introduction, *Journal of Economic Perspectives*, 15, 143-156.
- [15] Leping K-O., 2005. Public-Private Sector Wage Differential in Estonia: Evidence From Quantile Regression, Tartu University, Faculty of Economics and Business Administration, Tartu University Press, Orden No:431, Tartu.
- [16] Smeekes, S., 2009. Bootstrapping nonstationary time series (Doctoral Thesis), Maastricht University.
- [17] Stoffer, D.S., Wall, K.D., 1991. Bootstrapping State Space Models. *Gaussian Maximum Likelihood Estimation and Kalman Filter*, *JASA*, Aralık, Vol.56. N.416, s.1024.
- [18] Şahinler, S., Topuz D. 2007. Bootstrap and Jackknife Resampling Algorithms for Estimation of Regression Parameters, *Journal of Applied Quantitative Methods*, 2 (2), 188-199.
- [19] Volgushev, S., Chao S.K., Cheng G. 2019. Distributed Inference for Quantile Regression Processes. *The Annals of Statistics*, vol.47, number 3, 1634-1662.
- [20] Wang, H., 2007. *Quantile Regression: Overview and Applications to Risk Assessment*, North Carolina State University, 1-26.
- [21] Wu C.F. J., 1986. Jackknife, Bootstrap and Other Resampling Methods in Regression Analysis. *Am. Of Stat.* 14(4): 1261-1295.
- [22] Yorulmaz, Ö., 2009. Dayanıklı Regresyon Yöntemi ve Çeşitli Sosyal Veriler Üzerinde Aykırı Gözlemlerin Teşhisi, *Balikesir University Journal of Social Sciences Institute*, 12(21).
- [23] Zaman, T., Alakuş, K. 2019. Bootstrap Tahminini Kullanarak Pearson Korelasyon Katsayısının Önemliliğinin Araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 14(1), 77-88.
- [24] Zaman, T., Alakuş, K. 2019. Comparison of Resampling Methods In Multiple Linear Regression. *Journal of Science and Arts*, 19(1), 91-104.
- [25] Zhang, W., Quan, H., Srinivasan D. 2019. An Improved Quantile Regression Neural Network for Probabilistic Load Forecasting. *IEEE Transactions on Smart Grid*, vol. 10, Issue:4.
- [26] Zhu, J., Jing, P. 2010. The Analysis of Bootstrap Method in Linear Regression Effect. *Journal of Mathematics Research*, vol.2, no:4, 64-69.

Yazar Notu: Bu çalışma; Doç. Dr. Necati Alp Erilli tarafından danışmanlığı yapılan Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, Ekonometri Bölümü, Sosyal Bilimler Enstitüsü'nde yapılmış Seçkin ÇAMURLU'nun "Kantil Regresyon Analizinde Bootstrap Tahmini" Konu Başlıklı, Yüksek Lisans Tez çalışmasından türetilmiştir.

Van Pomzası Üzerinde Kurşun İyonunun Adsorpsiyon Kinetiği

Ali Rıza Kul*¹, Hasan Elik², Veysel Benek³

*¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, VAN

²Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, VAN

³Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, VAN

(Alınış / Received: 18.11.2018, Kabul / Accepted: 12.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler

Kinetik,
Van Pomzası,
Kurşun,
Ağır Metal.

Öz: Van Pomzası, boşluklu, süngerimsi, volkanik kayalar sonucu oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadır.

Pomza daki gözenekler, 1 mm den küçük boyutludur. Gözenekler, düzensiz ve küresel, oval, uzamış boru şeklindedir. Kurşun, organizmaya genel olarak hava yoluyla (solunarak), daha az olarak de sindirim yoluyla (su ve gıdalar aracılığıyla) alınır. Cilt yoluyla emilim sınırlıdır. Solunum yoluyla alınan kurşun akciğerlerden, sindirim yoluyla alınan kurşun mide sıvısında çözülerek ve mideden emilerek, cilt yoluyla emilen kurşun ise cilt altı damarlar aracılığıyla kana karışır. Bu çalışmada kurşun iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 308 ve 318 K sıcaklıkta Van Pomzası ile çalışmalar yapılmıştır. Katı faz ile sıvı faz arasında ki dinamik dengeye 90. dakikadan sonra ulaşıldığı belirlenmiştir. Kesikli sistemde alınan deney verileri yalancı birinci dereceden kinetik ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygulanmış ve birinci derece kinetik modelde 298 K de $R^2= 0.7608$ ikinci derece kinetik modelde 298 K de $R^2 = 0.9980$ değerleri bulunmuş olup, korelasyon faktörüne bakıldığında çalışmamız yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Adsorption Kinetics Of Lead Ion On Van Pumice

Keywords

Kinetic,
Van Pumice,
Bullet,
Heavy Metal.

Abstract: van pumice, cavity, spongy, formed as a result of volcanic rocks, physical and chemical factors resistant, porous glass volcanic rock.

Pores in the pumice are less than 1 mm in size. Pores are irregular and spherical, Oval, elongated pipes]. Lead is taken to the organism by air (breathing) in general, and less by digestion (through water and food). Absorption through skin is limited. The lead absorbed through the skin is absorbed into the blood through the subcutaneous vessels. In this study, adsorption of lead ions on Van pumice was investigated. 298, 308 and 318 K at the temperature of the van pumice was carried out. The dynamic equilibrium between solid phase and liquid phase is 90. it has been determined that it has been reached after minutes. The experimental data obtained in the discrete system were applied to the first degree kinetic and second degree kinetic model of false and 298 K in the first degree kinetic model. $R^2= 0.7608$, 298 K and second order Kinetics model $R^2 = 0.9980$ and correlation values were found to fit the kinetic Model second-order factor when looking for a liar was found in our study.

1. Giriş

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik kayalar sonucu oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadır [1]. Ponz veya Pomza adı İtalyancadan gelir. Değişik dillerde farklı adlandırılır. Fransızcada "Ponce", İngilizcede orta taneli olanlarına "Pumice", doğal olarak ince taneli olanlarına "Pumicite" denir. Almandada ise, iri taneli olanlarına "Bimstein", küçük taneli olanlarına "Bims" adı verilir.[2]. Türkçe de ise "Süngertaşı", "Köpük taşı", "Topuk taşı" gibi adlarla bilinmektedir [3]. Pomza taşları son yıllarda ülkemizde çeşitli sanayi dallarının kuruluş gelişmesine paralel olarak aranılan bir endüstriyel hammadde olarak

güncellik kazanmaya başlamıştır.[4]. Pomza, başlıca hafif yapı malzemesi, çimento üretimi, filtre malzemesi, aşındırıcı ve parlatici olarak endüstride geniş bir alanda kullanılmaktadır.[5]. Ülkemizde ise çoğunlukla kot giysilerin ağartılması ve hafif yapı malzemesi olarak briket imalinde uygulama alanı bulunmuştur [6]. Kurşun, yüksek yoğunluğa, düşük erime sıcaklığına, düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahip, yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Atom numarası 82 olan kurşunun 206 Pb, 207 Pb ve 208 Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Parlak mavimsi gümüş bir renge sahip olan kurşun, havayla temasında oksitlenerek parlaklığını yitirmektedir [7-8-9]. Kurşun, uzun yıllardan beri pek çok alanda kullanılan önemli metallere biridir. Kurşun, ağırlıklı olarak akü ve pil üretiminde kullanılmasının yanı sıra alaşım üretimi, lehim, mühimmat, elektrikli eşya üretimi, metal yüzey kaplama elemanı, boru, levha üretimi, cam, sır, cila, seramik, vernik, boya ve PVC için katkı maddesi olarak birçok sanayi dalında kullanılmaktadır. [9]. Şehir sularının taşınması için kullanılan boruların yapımında da geçmişte genellikle kurşun tercih edilmiştir. Günümüzde PVC boruların kullanımının yaygınlaşması ile kurşun boru kullanımı azalmış olsa da birçok eski binada halen kurşun borulara rastlanılmaktadır.[10]. Dolayısıyla içme suyu ile vücudumuza aldığımız kurşun, hava ve yiyeceklerle aldığımız oranda oldukça yüksek bir miktarı oluşturmaktadır. Başka bir ifade ile günümüzde insanların vücutlarına kurşun alımlarının en büyük sebebinin içme suları oluşturmaktadır. Musluk sularında bulunan kurşun nadiren doğal kaynakların çözünmesinden, daha çok kurşun içerikli su tesisatlarından ve borulardan kaynaklanmaktadır. Su tesisatlarından çözünerek içme sularına karışan kurşunun miktarı; pH, sıcaklık, su sertliği, suyun boru içerisinde kalma süresi gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir [10].

2. Materyal ve Metot

Pomzanın, Yıkama işlemi; değirmende öğütülen 230 mesh'lik elekten geçirilen pomza, etüvde 5,5 saat kurutuldu. 100 gram pomza 1,7 litre saf su ile karıştırıcıda 12 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat bekletildi. Sulu faz ile katı faz birbirinden ayrıldığı gözlemlendi. Katı faz süzülerek ayrıldı. Katı fazı kuruması için 168 saat oda sıcaklığında bekletilmek suretiyle kuruması sağlandı. Kuruyan pomza 230 mesh'lik tekrar elekten geçirildi. Saklama kaplarına konularak, deneyde kullanılmak üzere desikatöre konuldu. Pomza değirmende öğütüldü. Daha sonra 230 mesh'lik elekten geçirilerek tanecik boyutu küçültüldü. Adsorpsiyon denge çalışmalarında pomza 1 gramı 500 ml ağır metal çözeltileri ile muamele edildi. Hazırlanan ağır metal çözeltileri 298 K, 308 K, 318 K sıcaklıklarda pomzayla farklı zaman (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 150, 180, 240 dakika) periyotlarında çalkalandı. Pomza örneğinin içinde kurşun adsorpsiyonu derişim, sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelendi. Tüm adsorpsiyon ölçümleri Solar AA series v1.23 model spektrometre ile yapıldı.

3. Bulgular

3.1.Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci derecen kinetik model (pseudosecond order kinetik model) olarak incelenebilir.

3.1.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresidir. Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır [11].

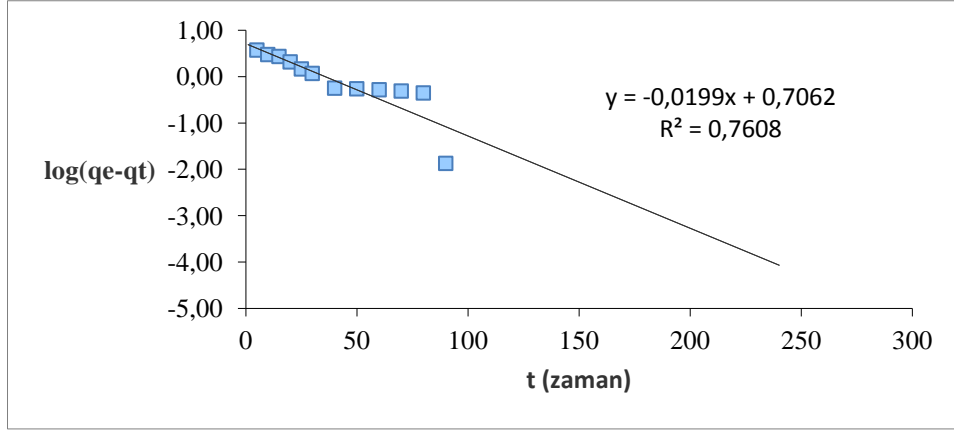
3.1.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilir. Bu model,

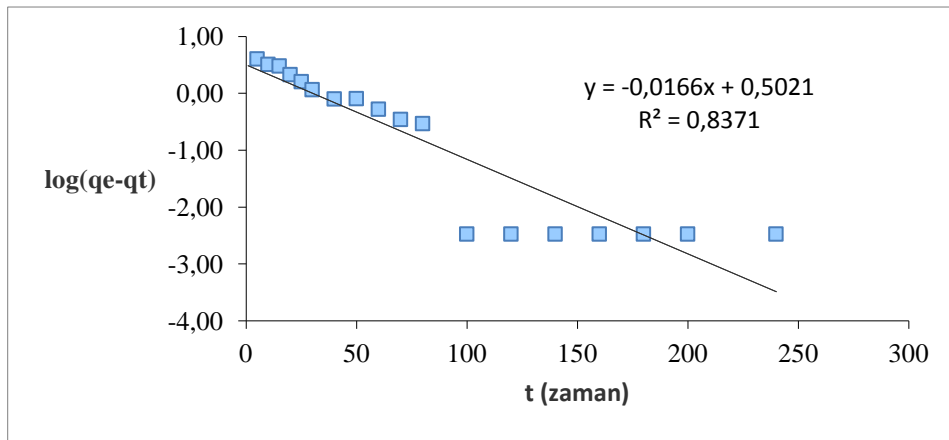
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

bağıntısıyla verilir. Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti ($g/mg.dk$) dir.

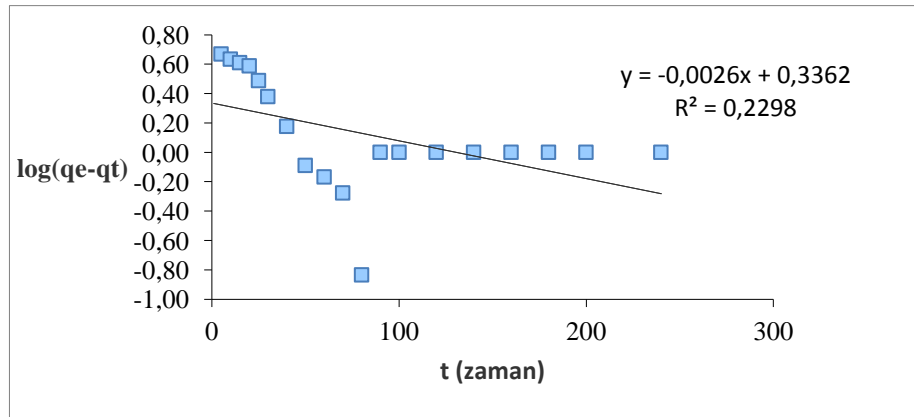
Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır [11].



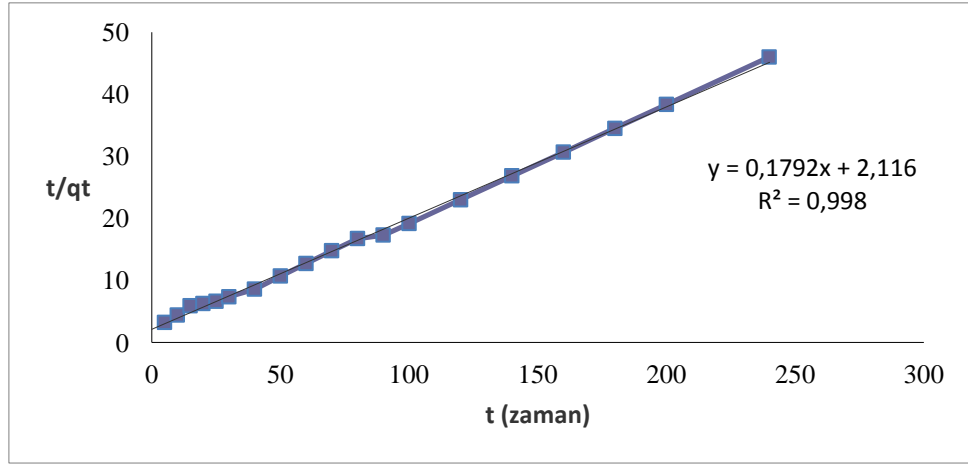
Şekil 1. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı birinci dereceden kinetik grafiği (298 K)



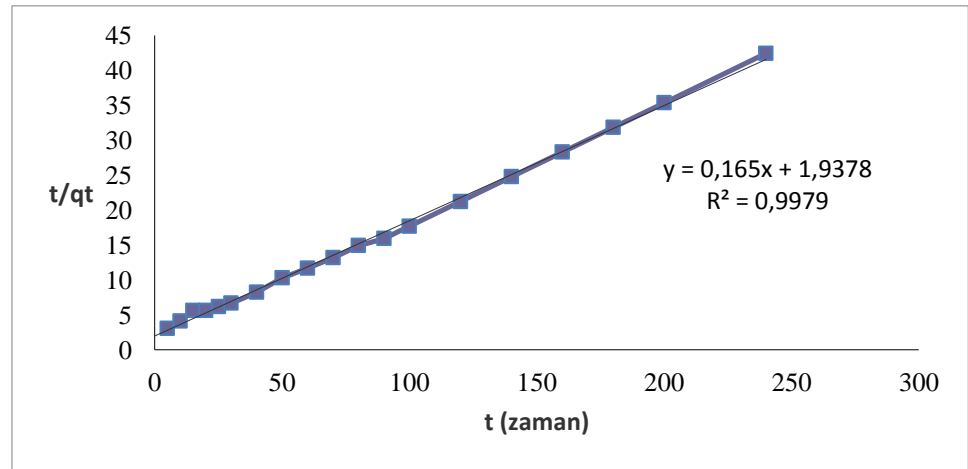
Şekil 2. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı birinci dereceden kinetik grafiği (308 K)



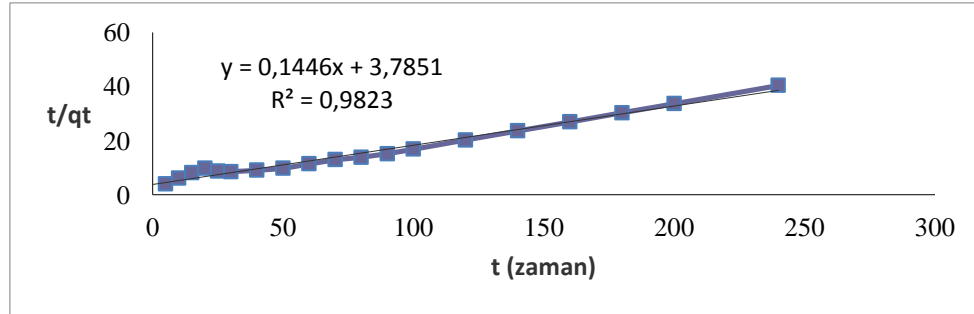
Şekil 3. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı birinci dereceden kinetik grafiği (318 K)



Şekil 4. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği (298 K)



Şekil 5. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği (308 K)



Şekil 6. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği (318 K)

Tablo1. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı birinci dereceden kinetik hesaplamaları

T (K)	k_1	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0458	5,0837	5,2167	0,7608
308	0,0383	3,1776	5,6633	0,8371
318	0,0059	2,1688	5,9500	0,2298

Tablo2. Van Pomzasının kurşun üzerindeki yalancı ikinci dereceden kinetik hesaplamaları

T (K)	k_2	Theoric q_e (mg/g)	Experimental q_e (mg/g)	R^2
298	0,0152	5,5798	5,2167	0,9980
308	0,0141	6,0597	5,6633	0,9979
318	0,0055	6,9135	5,9500	0,9823

4. Tartışma ve Sonuç

Yaptığımız literatür taramalarında, benzer bir yüksek lisans tezinde, elde edilen sonuçlarda kurşun (II) iyonunun sepiyolit tarafından adsorbe edilmesine ilişkin adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimine ait deney sonuçlarının hayali ikinci mertebeye kinetik model ile uyumlu olduğu ve buna bağlı olarak hızı belirleyen adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğu saptanmıştır [12]. Başka bir yüksek lisans tezinde ise çözeltilerdeki ağır metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla iyon miktarlarının arttığı ve aynı zamanda ağır metal iyonlarının çözeltisinin Van Pomzası ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının çoğunlukla arttığı gözlenmiştir [13]. Bizim yaptığımız kinetik çalışmalarda adsorpsiyon hız sabiti (k_a) ya da desorpsiyon hız sabitinden (k_d) biri belirlenmekte, bunlardan diğeri denge sabiti yardımıyla $K = k_a / k_d$ eşitliğine göre bulunmaktadır. Bu nedenle kinetik sabitlerin belirlenmesi için önce denge deneyleri yapılarak, denge sabitinin bulunması gerekmektedir. Ancak bunların birbirine matematiksel bağıllığı nedeniyle birindeki hata diğeri için doğruluk değerini etkilemektedir. Yaptığımız deneysel çalışmalar sonucunda Van pomzasının kurşun üzerindeki yalancı birinci dereceden kinetik hesaplamaları Tablo 1’de verilmiştir. Van pomzasının kurşun üzerindeki yalancı ikinci dereceden hesaplamaları Tablo 2’de verilmiştir. R^2 değerleri karşılaştırıldığında 298 K’de birinci derece kinetik hesaplamada $R^2=0.7608$, ikinci derece kinetik hesaplamada 298 K için $R^2=0.9980$ bulunmuştur. Bu nedenle yaptığımız çalışmanın yalancı ikinci dereceden kinetik hesaplamasına uyduğu görülmüştür. Taramasını yaptığımız literatürlerdeki sonuçlar ile bizim yaptığımız çalışmadaki sonuçların paralel olduğu uyumluluk gösterdiği ortaya çıkmıştır. Bu bakımdan elde ettiğimiz sonuçlar Van pomzası üzerindeki kurşun iyonunun adsorpsiyon kinetiğinin benzer çalışmalara uygunluğu açısından önemlidir.

Kaynakça

- [1] Yıldız, M. 2017. Portakal Kabuklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu Ve Kurşunun Adsorpsiyonunda Kullanılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78s, Van.
- [2] Sarıışık, A. Tozaçan, B. Davraz, M., Uğur, İ. Çankiran, O. 1998. Pomza Teknolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Müh. Mim. Fak., Isparta, 285s.
- [3] Kuşçu, M. Gedikoğlu. 1990. Isparta-Gölcük Yöresi Pomza Yataklarının Jeolojik Konumu. Jeoloji Müh. Dergisi, 37 (1990), 69-78s.
- [4] Aksay, E.K. 2005. İzmir-Menderes Yöresi Pomza Cevherinin Kullanımına Yönelik Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 86s, İzmir.

- [5] Çevikbaş, A., İlgün, F. 1997. Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi. I. Isparta Pomza Sempozyumu. 13-18 Ocak, Isparta, 13-18.
- [6] DeZuane, J. 1997. Handbook of Drinking Water Quality, 2. Baskı, John Wiley& Sons, Kanada,(2011), 72-85.
- [7] Kayman, E. 2009. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu. İstanbul Teknik Üniveritesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 77s, İstanbul.
- [8] Mishra, P. C., Patel, R. K., 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, Journal of Hazardous Materials, 168(2009), 319-325.
- [9] Geitgey, R.P. 1994. "Industrial Minerals and Rocks", 6. th Edition, Society for Mining, Metalurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado ,803-813s.
- [10] Fawell, J. K. Lund, U. Mintz, B. Galal-Gorchev, H., Helmer, R. Bonnefoy, X. Espinoza, O. and Sheffer, M. 2003. Lead in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, İsviçre, 9s.
- [11] Sekar, M., Sakthi, V. Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, Journal of Colloid and Interface Science, 279(2004), 307-313.
- [12] Araç, E. 2014. Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Sepiyolit ile Adsorpsiyonu. Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, İstanbul.
- [13] Benek, V. 2015. Van Bölgesindeki Bazı Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65s, Van.

Pozitif ve Negatif Bölgeleme Kısıtlı Çift- Taraflı U-tipi Montaj Hattı Dengeleme Problemi

Yılmaz Delice*¹,

*¹ Kayseri Üniversitesi, Develi Hüseyin Şahin Meslek Yüksekokulu, Yönetim ve Organizasyon Bölümü,
KAYSERİ

(Alınış / Received: 09.08.2019, Kabul / Accepted: 30.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler

Çift-taraflı U-tipi Montaj
Hattı Dengeleme,
Pozitif ve Negatif Bölgeleme
Kısıtı,
Parçacık Sürüsü
Optimizasyon Algoritması

Öz: Çift-taraflı bir montaj hattının U şeklinde tasarlanması ile oluşan Çift-taraflı U-tipi montaj hatları her iki montaj hattı yapısının avantajlarını bir araya getirmektedir. Herhangi bir montaj hattında pozitif ve/veya negatif bölgeleme kısıtlarının bulunması o hattı gerçek hayat uygulamalarına daha da yaklaştırıp daha gerçekçi bir yapı elde edilmesini sağlamaktadır. Bu amaçla bu çalışmada pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlı Çift-taraflı U-tipi montaj hattı dengeleme problemi (PNBKÇUMHDP) ele alınmış ve bu problemi çözmek için Parçacık Sürüsü Optimizasyon (PSO) algoritması temelli bir çözüm yaklaşımı geliştirilmiştir. Önerilen model ve çözüm yaklaşımını daha detaylı açıklayabilmek için örnek bir montaj hattı problemi çözümlenerek elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

Two-sided U-type Assembly Line Balancing Problem with Positive and Negative Zoning Constraints

Keywords

Two-sided U-type Assembly
Line Balancing,
Positive and Negative Zoning
Constraints,
Particle Swarm Optimization
Algorithm

Abstract: The two-sided U-type assembly lines, which are formed by the U-shape of a two-sided assembly line, combine the advantages of both assembly line structures. The presence of positive and / or negative zoning constraints in any assembly line brings that line closer to real-life applications, resulting in a more realistic structure. For this purpose, in this study, the two-sided U-type assembly line balancing problem with positive and negative zoning constraints (TUALBPwPNC) is discussed and a Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm based solution approach is developed to solve this problem. In order to explain the proposed model and solution approach in more detail, the results obtained by solving a sample assembly line problem are presented.

1. Giriş

Montaj hatları, başta otomotiv endüstrisi olmak üzere birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Montaj hatları genellikle pazar talebini karşılamak için yüksek kaliteli ve düşük maliyetli standart homojen ürünler üretmek için tasarlanmıştır. Tipik bir montaj hattı, 'çevrim zamanı' adı verilen sınırlı bir sürede bir operatör tarafından 'görev' adı verilen bir dizi iş elemanının tekrarlı bir biçimde yerine getirildiği birbirine bir taşıma sistemi ile bağlı bir dizi ardışık istasyonu içermektedir [1, 2]. Belirli bir düzende yerleştirilmiş bir dizi istasyona bir dizi görevin belirli temel ve/veya özel kısıtlar altında bir veya daha fazla amacı optimize edecek şekilde atanması problemi, montaj hattı dengeleme (MHD) problemi olarak adlandırılmaktadır. Bu tür sistemlerin yönetiminde ortaya çıkan karar problemleri arasında MHD problemi orta vadeli üretim planlamasında önemli bir yere sahiptir [3]. MHD problemi için bilinen ilk formülasyon Salveson tarafından 1955'te ortaya konmuştur [4,5,6,7].

Tasarım yapısı göz önüne alındığında, montaj hattında üretilen modellerin sayısına göre (tek, çoklu veya karma model), akış tipine göre (U tipi, düz) görev zamanlarının yapısına göre (stokastik, deterministik) ve istasyon yapısına göre (tek-taraflı, çift-taraflı veya çok-insanlı) şeklinde çeşitli sınıflandırmalar yapılabilir [8]. Bu çalışmada, U şeklinde deterministik görev zamanlarının yer aldığı çift-taraflı montaj hattı yapısı kullanılmıştır. Böylece her iki montaj hattının avantajlarının bir araya getirildiği bir yapı ortaya konmaktadır [9, 10, 11].

U-tipi MHD problemini ilk olarak Miltenburg ve Wijngaard [12] sundu ve Urban [13], U-tipi MHD probleminin tam sayılı programlama modelini geliştirdi. U şeklindeki hatlarda hattın giriş ve çıkış istasyonları aynı konumda yer almaktadır. Bu nedenle operatörler U şeklinin ortasına yer alarak görevlerini yürütürler. Bu hatlarda operatörler montaj hattının hem giriş koluna hem de çıkış koluna aynı anda müdahale edebildikleri için 'çapraz istasyon' adı verilen bir istasyon türü ortaya çıkabilmektedir. U-hatları düz montaj hatlarına göre birçok avantaja sahiptir. Gerekli işçi sayısını artırma veya azaltma esnekliği sayesinde talebin dalgalanmalarına karşı korunmak daha kolaydır. Operatörler arasındaki iletişim ve görünürlüğün gelişmiş olması, problem çözme ve değişikliklere uyum sağlama çabalarını desteklemektedir [14].

Geleneksel olarak düz bir montaj hattının sadece bir tarafı kullanılır. Bununla birlikte, birçok endüstride, özellikle otomotiv endüstrisinde, montaj hattının hem sol hem de sağ tarafı eş zamanlı olarak kullanılmaktadır. Bu tür bir üretim hattında, operatör hattın bir tarafında çalışmalıdır, çünkü iş parçası etrafında hareket etmek çok zaman alabilir. Bartholdi [15] ilk olarak 1993 yılında hattın her iki tarafında eş zamanlı olarak çalışan operatörlerin aynı bileşen üzerinde aynı görevleri yerine getirebildikleri çift-taraflı MHD yapısını önermiştir. Çift-taraflı montaj hatlarında birbirine bakan iki karşılıklı istasyon, 'eş istasyon' olarak adlandırılır ve bunlar üretim boyunca birbirine eşlik eder. Çift-taraflı montaj hattında görevlerin bazıları hattın belirli bir tarafında (Sağ tipi görev/ Sol tipi görev) yürütülmesi gerekirken, diğerleri ise hattın herhangi bir tarafında da (H tipi görevler) yürütülebilir.

Literatürde PNBKÇUMHDP konusunda bildiğimiz kadarıyla herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak herhangi bir bölgeleme kısıtı bulunmayan Çift-taraflı U-tipi MHD ile ilgili bazı çalışmalar yer almaktadır. Bunlardan ilki montaj hattının sadece bir tarafının U-şeklinde düzenlenmiş olduğu ve bir çözüm prosedürünün sunulduğu bir MHD modeli Yegül ve diğ. [9] tarafından ortaya konulmuştur. Daha sonra Ağpak ve diğ. [10] ise Çift-taraflı U-tipi MHD problemini çözmek için iki amaçlı bir 0-1 tam sayılı programlama modeli önermiştir. Delice ve diğ. [11], Çift-taraflı U-tipi MHD yapısını detaylı olarak ortaya koyarak bu problemi çözmek için değiştirilmiş bir PSO algoritması geliştirmiştir.

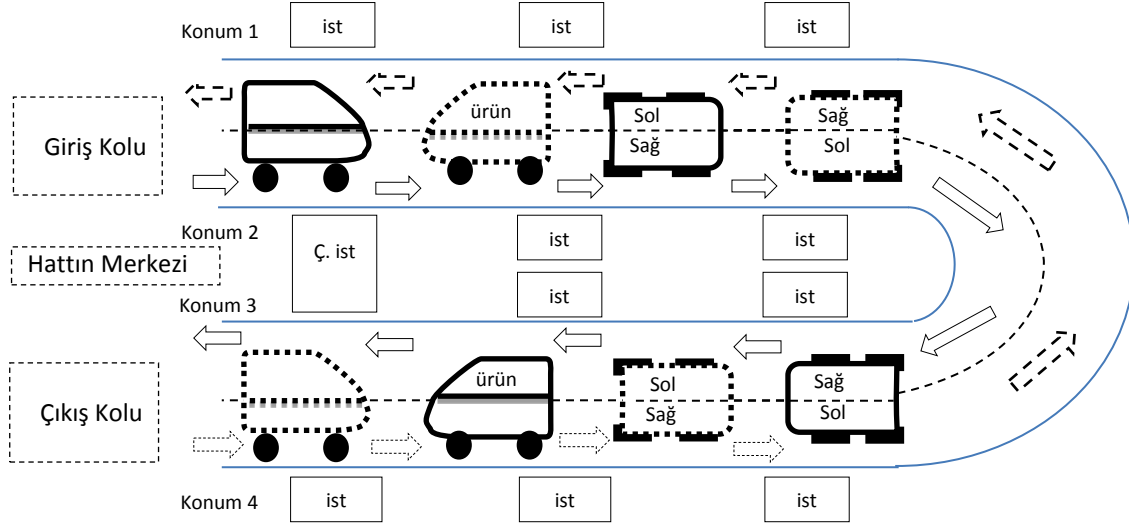
Bu çalışma ile otobüs ve kamyon gibi büyük hacimli ürünlerin üretimini daha gerçekçi bir şekilde modelleyebilecek ve çözüm getirebilecek bir MHD yapısı oluşturulmaya çalışılmıştır. Çünkü büyük hacimli ürünlerin üretimi için daha uygun olan Çift-taraflı montaj hattı yapısının U şeklinde tasarlanması önerilen montaj hattı yapısının U-tipi montaj hatlarının sahip olduğu avantajlara da sahip olmasını sağlamaktadır. Böylece daha kısa, yeniden dengeleme esnekliği yüksek, iletişim ve görünürlüğü daha güçlü, daha düşük malzeme & maliyet gerektiren ve işçi hareketlerinin daha az olduğu bir montaj hattı yapısı ortaya konmuştur. Ayrıca önerilen montaj hattı yapısında pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlarının bulunması gerçek hayata daha uygun bir yapı ortaya koymaktadır. Pozitif bölgeleme kısıtı, aynı istasyonda yürütülmesi gereken görevleri ifade ederken negatif bölgeleme kısıtı ise aynı istasyonda bulunmaması gereken görevleri ifade etmektedir. Pozitif bölgeleme kısıtı, genellikle görevlerin üretiminde benzer kaynakların kullanılması ya da benzer teknolojik şartlar bulunması nedeniyle oluşmaktadır. Benzer şekilde negatif bölgeleme kısıtı ise teknolojik ya da güvenlik nedeniyle bazı görevlerin aynı istasyonda yürütülememesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. İşte bu kısıtların modelimize dahil edilmesi, gerçek hayat şartlarını daha iyi temsil eden bir MHD modeli ortaya koymamızı sağlamaktadır.

Pozitif ve Negatif Bölgeleme Kısıtlı Çift-taraflı U-tipi MDH yapısı

Çalışma kapsamında ele alınan PNBKÇUMHDP ile gerçek hayatta var olan üretim sistemlerinin daha doğru modellenmesi amaçlanmaktadır. Çünkü hem önerilen montaj hattı yapısının sahip olduğu avantajlar hem de pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlarının varlığı önerilen modeli daha gerçekçi bir hale getirmektedir. Ancak bir çift-taraflı montaj hattının U şeklinde yerleştirilmesi bazı zorlukları da beraberinde getirmektedir. Sahip olduğu kombinatoriyal (combinatorial) doğa gereği NP-Zor sınıfta olan MHD problemleri problem boyutunun artması nedeniyle kesin çözüm yöntemleri ile çözülmesi imkansız problemler haline gelmektedir [16]. Düz bir montaj hattı bile böyleyken hem iki farklı montaj hattının birleştirilmesi hem de bölgeleme kısıtları önerilen problemi çok daha zor hale getirmektedir. Bu nedenle önerilen problem için güçlü bir meta-sezgisel çözüm yöntemi olan PSO algoritması kullanılmıştır.

Önerilen PNBKÇUMHDP çözülürken iki farklı çözüm alternatifi söz konusudur. Bu alternatifler üretilecek ürünün U şeklindeki montaj hattının hangi ucundan girdiğine bağlı olarak değişmektedir. Şekil 1'de de görüldüğü üzere U şeklindeki montaj hattının üstteki kolu giriş kolu alttaki kolu ise çıkış kolu olarak adlandırılmaktadır [17]. Ürünün girdiği kola bağlı olarak belirli görevler montaj hattının ortasındaki işçiler tarafından yürütülebilir diğerleri ise dıştaki işçiler tarafından yürütülebilir olmaktadır. Bu da görevlerin farklı özelliklerde olması nedeniyle farklı çözüm alternatiflerinin ortaya çıkabilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle her iki durum için de söz konusu olan tüm olası çözümler elde edilerek en iyi alternatif ortaya konmaktadır. Ürünün montaj hattına

giriş ve çıkış kolundan girişi durumunda oluşacak her iki alternatif durum Şekil 1’de detaylı olarak gösterilmiştir. Ayrıca Çift-taraflı montaj hatlarında görevlerin bazılarının sadece sol ya da sağ tarafta yürütülebilir (sol/sağ tür görev) iken bazılarının herhangi bir tarafta yürütülebilir (H tür görev) olması da birbirinden farklı alternatif durumların oluşmasını etkileyen unsurlardandır.

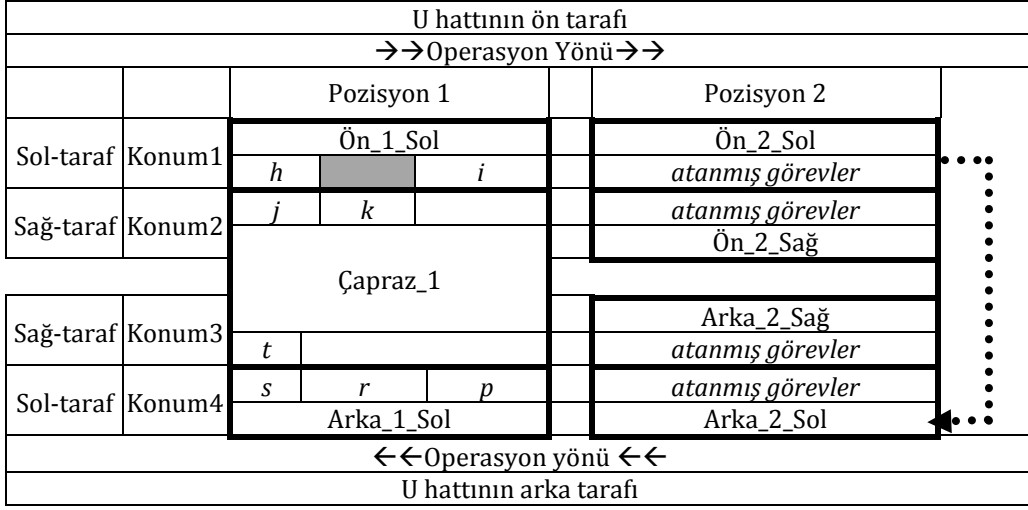


Şekil 7 PNBKÇUMHDP yapısı için 2 farklı alternatif durum [17]

Önerilen bu yeni montaj hattı yapısında her bir montaj işlemi, U şeklinde yerleşmiş dört farklı konumdaki istasyonlarda gerçekleştirilmektedir [11]. Tüm öncülleri tamamlanmış olan görevler giriş kolundaki istasyonlarda (konum 1 ve 2) yürütülmek için seçilirken tüm ardıkları tamamlanmış olan görevler ise çıkış kolundaki istasyonlarda (konum 3 ve 4) yürütülmek için seçilir. Her iki merkezi konumdan da (konum 2 ve 3) bazı görevler aynı işçi tarafından birbirine bakan iki istasyonda (çapraz/geçişli istasyon) yürütülebilir. Şekil1’de de görüldüğü üzere hattın giriş kolunda ve çıkış kolunda yer alan bazı görevler aynı işçi tarafından yapıldığı için konum 2 ve 3’te yer alan iki istasyon birleşerek bir çapraz istasyon (Ç. ist) oluşmuştur. Çapraz istasyonlarda da 1 adet işçi bulunmaktadır ve çevrim zamanı diğer istasyonlar ile aynıdır. U tipi hatlarda, çapraz istasyonlardan dolayı düz hatta kıyasla eşit veya daha az sayıda istasyon oluşmaktadır. Bu durum U-tipi montaj hatlarında ardıkları tamamlanmış görevlerin de hattın baş tarafına atanabilmesi nedeniyle çözüm uzayının genişlemesi ile mümkün olmaktadır. Görevlerin sahip olduğu yön değerlerine (Sol tip, Sağ tip ve H tip), görevlerin öncelik durumlarına ve görevlerin istasyonlara atanma sırasına bağlı olarak, merkezi konumlarda (konum 2 ve 3) 1 adet geçişli istasyon, iki ayrı bağımsız istasyon veya boş istasyon(lar) oluşabilmektedir. Ayrıca, ürünün montaj hattına girdiği kollarına bağlı olarak ürünün sağ veya sol tarafındaki görevler merkezi konumlarda yürütülebilmektedir. Bu durum da daha fazla çözüm olasılığının var olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, ürünün her iki girişten de girdiği alternatif de dikkate alınarak olası tüm çözümler elde etmektedir.

Bu yeni montaj hattı yapısını daha detaylı açıklayabilmek için şekil 2’de yer alan bilgiler verilmiştir [17]. Ortaya konulan montaj hattının operasyon yönü, hattın ön ve arka tarafı bilgisi, pozisyon ve konum bilgileri ile istasyon isimleri ayrıntılı bir biçimde gösterilmiştir. Ayrıca görevlerin herhangi bir istasyondaki öncelik ilişkisine bağlı olarak yerleşimi ve çapraz istasyon yapısı da Şekil 2’de gösterilmiştir. Şekil 2’de, görev numaraları dikdörtgenlerin içerisinde yer alırken (örn: h, i, j, k) gri boyalı dikdörtgen ise o istasyonun boşta kalma süresini göstermektedir. Ön_1_Sol isimli istasyonda yer alan h ve i görevleri arasında bekleme olmasının sebebi k görevinin i görevinin öncülü olması ve k tamamlanmadan i görevinin yürütülememesidir. Burada görevlerin başlangıç zamanları belirlenirken ‘sıraya bağlı tamamlanma zamanı’ kavramı dikkate alınmaktadır. Ayrıca hattın ön tarafındaki j, k görevleri ile hattın arka tarafındaki t görevi aynı işçi tarafından yürütülmektedir. Bu nedenle burada bir çapraz istasyon oluşmuştur.

Şekil 2’deki ürün montaj hattının ön tarafından sisteme giriş yapmıştır. Ayrıca istasyona atanmak için görevler seçilirken pozitif ve negatif bölge kısıtlarına da dikkat edilmektedir. Bir arada olması gereken görevlerin farklı istasyonlara atanması ve bir arada olmaması gereken görevlerin aynı istasyona atanması engellenmektedir. Böylece daha zor ve bir o kadar da gerçekçi bir yaklaşım ortaya konulmuştur.



Şekil 2 PNBKÇUMHDP yapısına ait detaylı görünüm [17]

Bu çalışmada ele alınan PNBKÇUMHDP aşağıdaki varsayımları içermektedir:

- İşçiler, U hattının her iki tarafında da eş zamanlı olarak görev yaparlar.
- Bazı görevlerin hattın bir tarafında yapılması gerekebilir (sol ve sağ tür görev), diğerleri ise hattın her iki tarafında da gerçekleştirilebilir (H tür görev).
- Görev zamanları deterministiktir ve atandığı istasyondan bağımsızdır.
- İşçilerin yürüme süreleri dikkate alınmaz.
- Paralel görevlere ve paralel istasyonlara izin verilmez.
- Yarı mamul stokuna izin verilmez.
- Bitişik iş istasyonları arasındaki malzeme hareket süresi önemsizdir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada önerilen PNBKÇUMHDP için PSO temelli bir çözüm yaklaşımı geliştirilmiştir. PSO kombinatoriyal optimizasyon problemlerinin çözümünde etkin çözümler veren bir meta-sezgisel yaklaşımdır. Kesin çözüm yöntemlerinin bu tür problemlere makul sürelerde cevap verememesi meta-sezgisel çözüm yöntemlerini kullanılabilir hale getirmektedir. Çünkü meta-sezgisel algoritmalar zor problemler için makul sürelerde belirli bir oran dahilinde kabul edilebilir alternatif çözümleri sunmaktadır. Böylece hızlı bir şekilde elde edilen bu alternatif çözümlerden en iyi olan seçilerek uygulamaya konmaktadır.

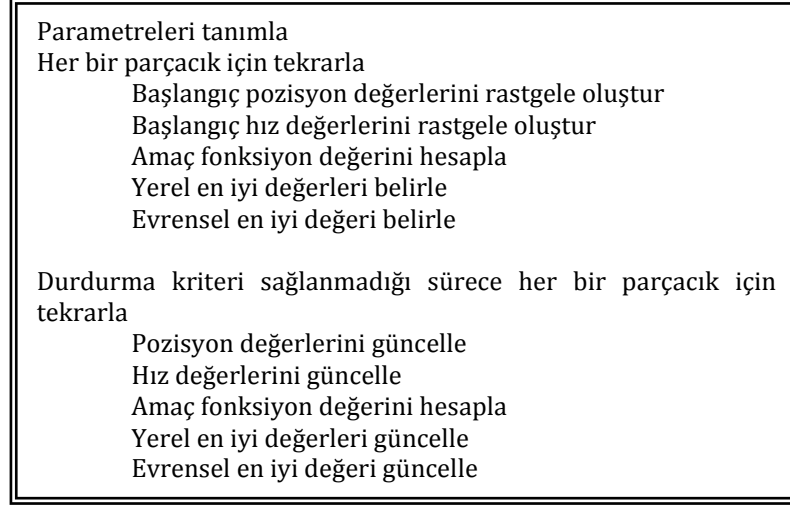
2.1. Önerilen PSO Algoritması

PSO, sürekli optimizasyon problemleri için 1995 yılında Kennedy ve Eberhart tarafından geliştirilen popülasyon temelli bir stokastik optimizasyon tekniğidir [18]. PSO'nun gelişimi, yiyecek bulmak için kuşların birlikte uçuşması ve balıkların birlikte yiyecek araması gibi sosyal etkileşim ve iletişime dayanmaktadır. PSO'nun ana fikri, sürüyü oluşturan bireyler arasındaki sosyal bilgi paylaşımını sağlamak ve bu bilgiyi sürekli iyileştirmektir.

PSO algoritmasında her bir aday çözüme parçacık denir ve her bir parçacık kendi deneyimleri ve komşu parçacıkların deneyimleriyle sürekli güncellenen bir hız değerini kullanarak çok boyutlu arama alanında hareket etmektedir. Parçacıkların tümü, optimize edilecek amaç fonksiyonu tarafından değerlendirilen bir uygunluk değerine sahiptir. Her tekrarda, her bir parçacığın o ana kadar elde ettiği en iyi çözüm ve bu çözümün amaç fonksiyon değeri hafızada tutulur. Bu değer "Pbest" olarak adlandırılır. Ayrıca, sürü içindeki herhangi bir parçacık tarafından elde edilmiş en iyi çözümü ile bu çözümün amaç fonksiyon değeri de, küresel en iyi "Gbest" olarak bellekte tutulur.

Kennedy ve Eberhart [19] ayrık parçacık sürüsü optimizasyonu (DPSO) olarak bilinen ayrık optimizasyon problemleri için alternatif bir PSO sürümünü de sunmuştur. Daha sonra Shi ve Eberhart [20], Kennedy ve ark. [21] ve Liao ve diğ. [22] PSO ile ilgili detaylı çalışmalar yapmışlardır.

Genel PSO algoritmasının pseudo kodu Şekil 3'te verilmiştir. İlk olarak, kullanılacak parametreler ve sürü parametreleri tanımlanmaktadır. Pozisyon ve hız değerleri rastgele değerlerle oluşturulur. Pozisyon değerleri, *CLO* ve *CLA* olarak adlandırılan aday görev listelerinden görevlerin seçilmesi aşamasında kullanılmaktadır. Bu nedenle pozisyon değerlerinin doğru tespiti algoritma başarısında çok önemli bir süreç konumundadır.



Şekil 3. PSO Algoritması Adımları

D-boyutlu arama (çözüm) alanında PSO'nun parametreleri şu şekilde tanımlanır:

- Pozisyon: D-boyutlu arama uzayında *i*. parçacığın sahip olduğu pozisyon değeri $X_i = [X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{iD}]$ şeklindedir. Parçacıkta yer alan her bir eleman ilgili görevin sahip olduğu atanma istekliliğini göstermektedir. Bu değer 0 ile 1 arasında rastgele değer ile başlatılmaktadır.
- Hız: D-boyutlu arama uzayında *i*. parçacığın sahip olduğu hız değeri $V_i = [V_{i1}, V_{i2}, \dots, V_{iD}]$ şeklindedir. Hız değerleri $[V_{min}, V_{max}]$ aralığında tutulur.
- Yerel En İyi (P_{best}): P_{best} her bir parçacık tarafından elde edilmiş en iyi çözümü ifade eder ve $P_i = [P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{iD}]$ şeklinde ifade edilir.
- Evrensel En İyi (G_{best}): G_{best} her tüm parçacıklar tarafından elde edilmiş en iyi çözümü ifade eder ve $G = [G_1, G_2, \dots, G_D]$ şeklinde ifade edilir.

Hız vektörünün başlangıç değerleri, $[V_{min}, V_{max}]$ aralığında rastgele değerler ile oluşturulur. Pozisyon vektörü değerleri tanımlandıktan sonra, bu pozisyon değerleri ile görevlerin istasyonlara atanması ile ilgili amaç fonksiyon değerleri hesaplanır. Daha sonra, yerel ve evrensel en iyi çözümler bu amaç fonksiyon değerlerine göre belirlenir. Sonraki adımda, Denklem 1 kullanarak hız vektörü güncellenir [21].

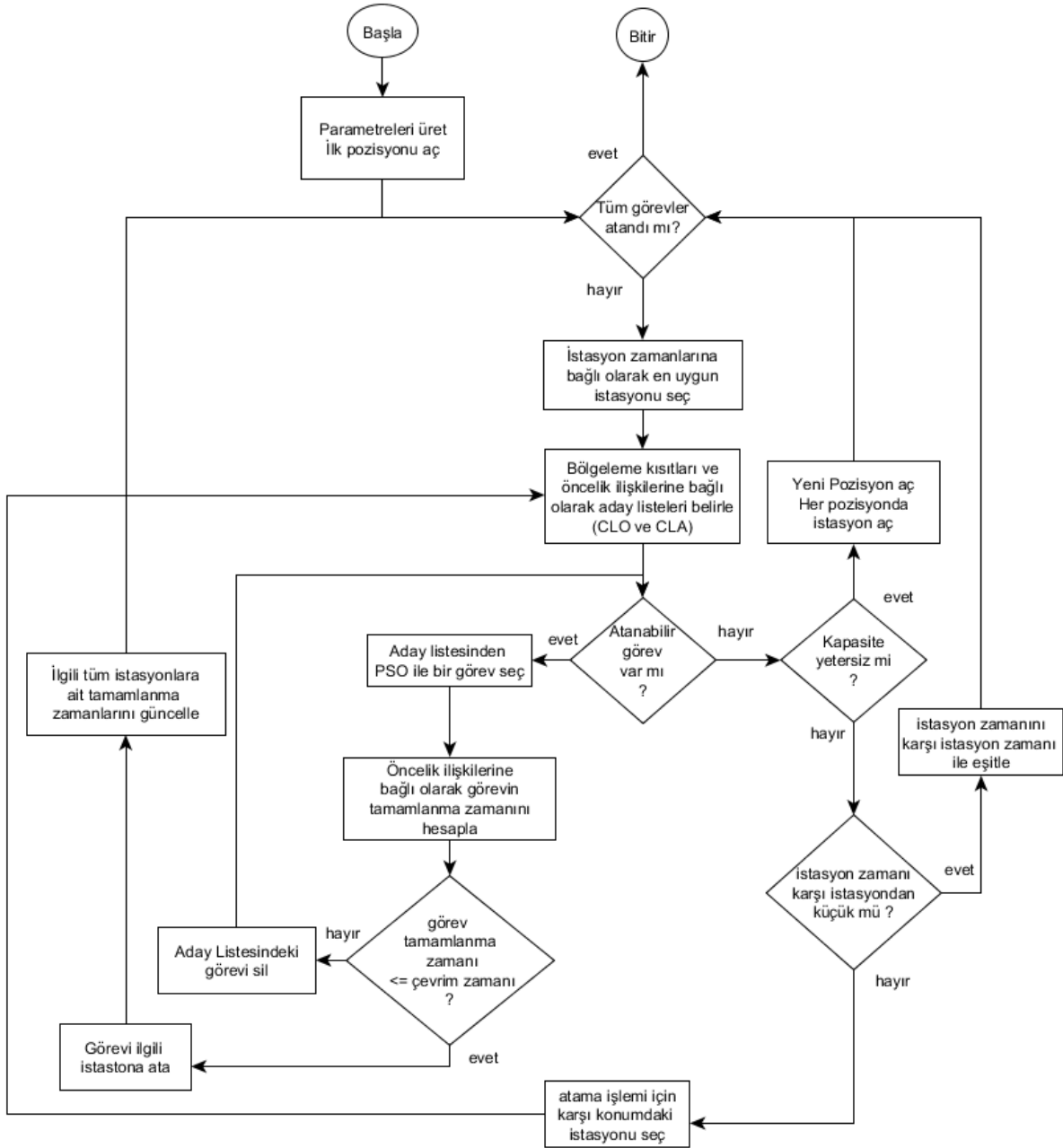
$$V_{id} = (w * V_{id}) + c_1 * r_1 * (P_{id} - X_{id}) + c_2 * r_2 * (G_d - X_{id}) \quad (1)$$

Denklemden yer alan r_1 ve r_2 değerleri 0 ile 1 arasında rastgele değer alan değişkenlerdir. Sırasıyla c_1 bilişsel, c_2 ise sosyal parametre olarak adlandırılır. "atalet ağırlığı" adı verilen w ise sabit bir faktördür ve parçacık hızlarının önceki değerlerinin mevcut değerine olan etkisini belirlemektedir.

$$X_{id} = X_{id} + V_{id} \quad (2)$$

Pozisyon vektörü, Denklem 2' deki gibi mevcut pozisyon değerlerine hız vektör değerlerinin eklenmesiyle güncellenmektedir. Bu yeni pozisyon vektörünü kullanarak elde edilen yeni montaj dengeleri değerlendirilir ve yerel en iyi ve global en iyi çözümleri her adımda güncellenir. Bu işleme sonlandırma koşuluna ulaşılan kadar devam edilir.

Önerilen algoritmanın PSO parametreleri ve değişkenleri (yineleme sayısı, parçacık sayısı, atalet ağırlığı, c_1 , c_2 , V_{min} , V_{max}) ilk adımda tanımlanmaktadır. Önerilen PSO algoritması, rastgele bir sürü çözümü ile başlatılmaktadır. Her bir parçacığa ait amaç fonksiyon değerini yani çözüm kalitesini belirlemek için aşağıdaki akış şemasında gösterilen görev atama şeması adımları uygulanmaktadır:



Şekil.4. Önerilen Algoritmaya Ait Görev Atama Şeması

Önerilen algoritmanın doğru bir şekilde çalışması, görevlere ait temel bilgilerin, öncelik ilişkilerinin ve bölgeleme kısıtlarının doğru bir biçimde yönetilmesi ile mümkün olmaktadır. Bu nedenle tüm bunların geliştirilen algoritmaya daha kolay bir biçimde dahil edilebilmesi için matris yapısından yararlanılmıştır. Bu değerler önceden bilinen sabit bilgiler olduğu için matris yardımıyla programa yüklenmektedir. Görevlere ait görev zamanları, öncelik ilişkileri ve bölgeleme kısıtları önerilen algoritma tarafından kullanılarak alternatifler arasından en uygun montaj hattı yerleşimi çıktı olarak bize sunulmaktadır. Algoritma tarafından kullanılan bu matrisler şu şekildedir:

Görev matrisi ($G_{i,j}$ $i = 1,2,\dots,n$ $j = 1,2,3$) : Problem verisi ile ilgili tüm değerler bu matriste tutulur. Bunlar görev numarası, görev yönü ve görev zamanlarıdır.

Öncelik matrisi ($O_{i,j} \quad i,j = 1,2,\dots,n$): Probleme ait tüm görevler arasındaki öncelik ilişkileri bu matriste tutulmaktadır.

Pozitif bölgeleme matrisi ($P_{i,j} \quad i,j = 1,2,\dots,n$): Probleme ait tüm görevler arasındaki pozitif bölgeleme ilişkileri bu matriste tutulmaktadır. Aynı istasyonda bir arada olması gereken görevler arasındaki değerler 1 diğerleri 0 değerini almaktadır.

Negatif bölgeleme matrisi ($N_{i,j} \quad i,j = 1,2,\dots,n$): Probleme ait tüm görevler arasındaki negatif bölgeleme ilişkileri bu matriste tutulmaktadır. Aynı istasyonda bir arada olmaması gereken görevler arasındaki değerler 1 diğerleri 0 değerini almaktadır.

2.2. Çözüm Süreci

Önerilen algoritmadaki çözüm süreci yeni bir pozisyonun açılmasıyla başlar ($NP = 1$). 1 nolu pozisyonun açılmasıyla bu pozisyonda bulunan ve şekil 2'de de görülebilen dört konumda yer alan istasyonlar da açılmış olur. Bu aşamada tüm istasyonların istasyon zamanları sıfırdır. İstasyon zamanları görevlerin istasyonlara atanmasıyla sürekli olarak güncellenir. Ayrıca istasyon zamanı kavramı görevlerin istasyonlara atanması sürecinde de önemli rol oynamaktadır. Herhangi bir atama yapılmayan istasyonlar boş olarak kalabilmektedir.

Çözüm sürecindeki en önemli faktörlerden birisi de ürünün U şeklindeki montaj hattına hangi koldan giriş yapacağı meselesidir. Bu durum hm (hattın merkezi) değişkeni ile kontrol edilmektedir. Eğer ürün şekil 1'de de görülebileceği gibi U şeklindeki hattın giriş kolundan montaj hattına girdiyse ve ürünün sağ tarafındaki görevler montaj hattının merkezindeki istasyonlara denk geliyorsa hm değişkeninin değeri 1, diğer durumda 0 değerini almaktadır. Bu değişkenin değeri algoritmanın farklı alternatif çözümler elde etmesine neden olacağı için algoritmanın her iki alternatifi de göz önünde bulundurması sağlanmaktadır.

Montaj hattının ilk pozisyonu ve o pozisyondaki istasyonlar açıldıktan sonra öncelik matrisine bağlı olarak tüm uygun, atanabilir görevler belirlenmektedir. Öncelik matrisine göre tüm öncülleri atanmış olan görevler belirlenerek CLO listesinde saklanır. U-tipi montaj hattının bir özelliği olarak öncelik matrisine göre bütün ardıları atanmış olan görevler de montaj hattının arka tarafına (çıkış koluna) atanabilmek için CLA listesinde tutulmaktadır. PSO algoritmasının pozisyon vektörü, her bir görevin sahip olduğu atanma isteklilik değerini saklamaktadır. Tüm aday görevler bu atanma isteklilik değerlerine göre rulet tekerleği yaklaşımına göre değerlendirilir ve herhangi birisi atanmak için seçilir. Böylece hem hızlı bir şekilde iyi değerlere doğru ilerleme sağlanırken hem de yerel minimum noktalara takılmanın da önüne geçilmiş olmaktadır.

2.3. Kullanılan Amaç Fonksiyonu

Önerilen algoritmada birincil amaç belirli bir çevrim süresi (C) içinde toplam pozisyon sayısını (TPS) en aza indirmektir. Algoritmadaki ikincil amaç ise toplam istasyon sayısını ($TİS$) en aza indirmektir. Böylece mümkün olduğunca daha kısa ve daha az sayıda istasyon elde edilebilecektir.

3. Uygulama ve Bulgular

Önerilen model için geliştirilmiş olan PSO temelli algoritmasının etkinliğini değerlendirmek için literatürde yer alan Kim ve diğ. [23] tarafından üretilen ve 12 ile 24 görevden oluşan iki adet test problemi ile Lee ve diğ. [24] tarafından üretilen ve 65 görevden oluşan bir test problemi kullanılmıştır. Problem ile ilgili öncelik ilişkisi, görev zamanları ve görev yönleri gibi temel bilgiler olduğu gibi kullanılmıştır. Probleme ait görevler arasındaki pozitif ve negatif bölgeleme kısıtları ise çalışma kapsamında oluşturulmuştur.

Önerilen algoritma, Borland Delphi 7 programlama dilinde programlanmıştır ve tüm test problemleri Intel i7-3630QM, 2.4 GHz işlemci ve 16 GB RAM bulunan kişisel bir bilgisayarda test edilmiştir. Test problemi, bölgeleme kısıtlı ve bölgeleme kısıtsız olacak şekilde her bir çevrim süresi için beş kez çözülmüş ve toplam pozisyon sayısı ve toplam istasyon sayısı ile en iyi çözümün CPU zamanı karşılaştırma tablolarında sunulmuştur. PSO için literatürde yaygın olarak kullanılan ve Tablo 1'de verilen parametre değerleri kullanılmış özel bir parametre optimizasyonu yapılmamıştır.

Tablo 1. Parametre listesi.

Parametre Adı	Parametre Değeri
Parçacık Sayısı	100
Adım Sayısı	100
C_1, C_2	0,7
w	0,8

Önerilen algoritmanın daha iyi anlaşılabilmesi için P12 problemine ait görev numarası, görev süresi, görev yönü bilgileri ile öncelik ilişkileri, pozitif bölgeleme kısıtları ile negatif bölgeleme kısıtları sırasıyla aşağıdaki Tablo 2-5’de verilmiştir:

Tablo 2. P12 Problemine ait temel değerler

Görev No	Görev Yönü	Görev Zamanı
1	Sol	2
2	Sağ	3
3	H	2
4	Sol	3
5	H	1
6	Sol	1
7	H	3
8	Sağ	3
9	H	2
10	H	2
11	H	2
12	Sağ	1

Tablo 3. P12 problemine ait öncelik ilişkileri matrisi

Görev No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	-	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	-	0	0	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	-	0	0	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	-	0	1	1	1	0	0	0
6	0	0	0	0	0	-	0	0	1	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	-	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	-	0	1	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	1	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	1
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-

Tablo 4. P12 problemine ait pozitif bölgeleme matrisi

Görev No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	-	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	-	1	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	-	1	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-

Tablo 5. P12 problemine ait negatif bölgeleme matrisi

Görev No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	-	1	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	1
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-

P12 problemi çevrim zamanı=5 olacak şekilde, yukarıdaki Tablo 2-5’te verilen değerler doğrultusunda ve $hm=1$ olacak şekilde (ürün giriş kolundan girmiştir) çalıştırıldığında Şekil 5’teki yerleşim elde edilmiştir (TPS = 2, TİS = 6). Yerleşim incelendiğinde hem öncelik kısıtlarının hem de pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlarının sağlandığı görülmektedir. Ancak bu sonucun bölgeleme kısıtları olmadan elde edilmiş olan en iyi çözümden daha kötü olduğu Tablo 6’da verilen değerlerden anlaşılmaktadır. Bölgeleme kısıtları problemi daha zor hale getirmekte ve çözüm uzayını daraltarak alternatif çözüm sayısını azaltmaktadır. Ancak bu tarz kısıtların eklenmesi gerçek hayata daha uygun modeller elde etmenin yollarındandır.

		U hattının ön tarafı									
		0	P1		5	P2		10			
Giriş kolu	sol	Görev-Yön	6-sol	1-sol		5-H	4-sol				
		<i>başlangıç zamanı</i>	2	3		5	6				
		<i>bitiş zamanı</i>	3	5		6	9				
		İstasyon No	Ön_1_Sol			Ön_2_Sol					
	sağ	Görev-Yön	3-H	2-sağ		Boş istasyon					
		<i>başlangıç zamanı</i>	0	2							
		<i>bitiş zamanı</i>	2	5							
	İstasyon No	Ön_1_Sağ									
Çıkış kolu	sağ	Görev-Yön	12-sağ	11-H		9-H	8-sağ				
		<i>başlangıç zamanı</i>	17	15		13	10				
		<i>bitiş zamanı</i>	18	17		15	13				
		İstasyon No	Arka_1_Sağ			Arka_2_Sağ					
	sol	Görev-Yön	10-H	7-H		Boş istasyon					
		<i>başlangıç zamanı</i>	18	15							
		<i>bitiş zamanı</i>	20	18							
		İstasyon No	Arka_1_Sol								
		20		15			10				
		U hattının arka tarafı									

Şekil 5. P12 problemine ait çözüm

Ek. A' da yer alan bölgeleme kısıtları kullanılarak P12, P24 ve P65 test problemleri önerilen PSO temelli algoritma ile çalıştırılmış ve elde edilen çift-tarafılı montaj hattı dengeleme sonuçları Tablo 6'da listelenmiştir. Ayrıca aynı problemler için Delice ve diğ. tarafından Çift-tarafılı U-tipi MHD problemleri için önerilen değiştirilmiş-PSO algoritması sonuçları da Tablo 6'da verilmiştir [11]. Böylece önerilen algoritma ile pozitif ve negatif bölgeleme kısıtları altında elde edilen sonuçların yorumlaması daha doğru bir şekilde yapılabilmektedir.

Elde edilen sonuçlar bölgeleme kısıtlarının çözüm uzayını ciddi şekilde daralttığını bu nedenle bölgeleme kısıtlarının olmadığı durumdaki en iyi çözüm alternatiflerinin çoğunlukla yakalanamadığını göstermiştir. Çözüm alternatifinin daha az olduğu küçük boyutlu problemlerde bile en küçük amaç fonksiyonu değerleri elde edilememiştir. Bu çalışmadaki amaç, pozitif ve negatif bölgeleme kısıtları altında en düşük pozisyon sayısını ve toplam istasyon sayısını elde ederken aynı zamanda pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlarının etkilerini de detaylı bir şekilde ortaya koyabilmektir.

Sonuçlar incelendiğinde P12 probleminde çevrim_zamanı=4 için uygun çözüm elde edilemediği görülmektedir. Bunun nedeni bu çevrim zamanı için pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlarını birlikte sağlayan bir çözüm bulunmamasıdır. Küçük boyutlu problemlerde bölgeleme kısıtları altında en iyi çözümün elde edildiği durumlar da görülmektedir. Ancak problem boyutu büyüdükçe bölgeleme kısıtlarının olumsuz etkisinin daha fazla olduğu sonuçlardan anlaşılmıştır. Ayrıca çevrim zamanının küçülmesi bölgeleme kısıtlarını daha zorlayıcı kısıtlar haline getirmektedir.

Ürünün montaj hattına giriş kolundan ya da çıkış kolundan girmesi durumu da birbirinden farklı çözümler oluşmasına neden olmaktadır. Giriş yönünün farklılaşması sonucunda problemde farklılıklar oluşmakta, bazısında sağ, diğerlerinde ise sol için elde edilen sonuçlar daha iyi olabilmektedir.

Tablo 6. Test Problemlerine ait Sonuçlar

Problem	Çevrim Zamanı	Alt Limit	Çift-tarafli U-tipi MHD											
			Değiştirilmiş PSO [11]						Önerilen Bölgeleme Kısıtlı PSO					
			Right			Left			Right			Left		
			NP	NS	NP	NP	NS	CPU	TPS	TİS	CPU	TPS	TİS	CPU
P12	4	7	2	7	<1	3	7	<1	*	*		*	*	
	5	5	2	5	<1	3	5	<1	3	6	2	2	6	<1
	6	5	2	5	<1	2	5	<1	2	5	1	2	5	<1
	7	4	1	4	<1	2	4	<1	2	4	<1	2	4	<1
	8	4	1	4	<1	1	4	<1	1	4	<1	1	4	<1
P24	18	8	2	8	<1	3	8	<1	3	9	5	3	9	1
	20	7	2	7	55	4	7	40	3	8	<1	3	8	3
	24	6	2	6	<1	2	6	3	2	6	3	3	7	<1
	25	6	2	6	<1	2	6	<1	2	6	<1	3	6	3
	30	5	2	5	<1	2	5	<1	2	5	<1	2	5	<1
	35	4	1	4	5	2	4	<1	2	5	<1	2	5	<1
	40	4	1	4	<1	1	4	<1	1	4	<1	2	4	<1
P65	326	16	5	17	35	6	17	25	6	19	15	8	19	6
	381	14	5	14	15	6	14	24	5	15	23	7	17	3
	435	12	6	12	127	6	12	300	5	14	8	5	15	1
	490	11	4	11	2	4	11	15	5	13	9	5	14	18
	544	10	4	10	1	4	10	3	4	11	17	4	12	4

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada pozitif ve negatif bölgeleme kısıtlı Çift-tarafli U-tipi montaj hattı dengeleme problemi ele alınmış ve bu problemi çözmek için Parçacık Sürüsü Optimizasyon (PSO) algoritması temelli bir çözüm yaklaşımı geliştirilmiştir. Geliştirilen model ile ilgili detaylı açıklama yapılmış ve kritik yönleri ön plana çıkarılmıştır.

Pozitif bölgeleme kısıtları aynı teknolojik gereklilikler nedeniyle aynı istasyonda yürütülmesi gereken görevleri ifade eder. Negatif bölgeleme kısıtları ise güvenlik veya teknolojik imkansızlıklar nedeniyle bir arada yürütülmemesi gereken görevleri ifade etmektedir. Montaj hatlarında görevlerin istasyonlara atanması sırasında görevler arasındaki öncelik ilişkilerine dikkat edilir. Yani herhangi bir görev kendi öncülleri tamamlanmadan yürütülmeye başlanamaz. Bu durum istasyonlardaki görevler arasında boş zamanların oluşmasına neden olmaktadır. Pozitif ve negatif bölgeleme kısıtları ise normal şartlarda uygun olan bir montaj hattı yerleşiminin uygun olmayan çözüm haline getirmektedir.

Literatürdeki test problemleri ile yapılan çalışma, bu kısıtların birçok iyi çözümü uygun olmayan çözüm haline getirdiğini ve çevrim zamanlarının çoğunda en iyi çözümlere ulaşamadığını göstermiştir. Bu durum P12 problemi ile yapılan görselleştirilmiş örnek üzerinde açıklanmıştır.

Sonuç olarak pozitif ve negatif bölgeleme kısıtları kullanılarak daha gerçekçi, gerçek hayat uygulamalarına daha yakın bir montaj hattı yapısı elde edilmiştir. Önerilen bu MHD yapısının farklı meta-sezgisel algoritmalarla çalıştırılması geleceğe yönelik iyi bir uygulama olacaktır.

Kaynakça

- [1] Boysen, N., Fliedner, M., Scholl, A. 2007. A classification of assembly line balancing problems. *European Journal of Operational Research*. 183, 674–693.
- [2] Li, M., Tang, Q., Zheng, Q., Xia, X., Floudas, C. A. 2017. Rules-based heuristic approach for the U-shaped assembly line balancing problem, *Applied Mathematical Modelling*, 48, 423-439.
- [3] Becker, C., Scholl, A. 2006. A survey on problems and methods in generalized assembly line balancing. *European Journal of Operational Research*. 168, 694–715.
- [4] Salveson, M. E. 1955. The assembly line balancing problem. *Journal of Industrial Engineering*. 6(6), 18-25.
- [5] Urban, T. L., Chiang, W. C. 2006. An optimal piecewise-linear program for the U-line balancing problem with stochastic task times. *European Journal of Operational Research*. 168(3), 771-782.
- [6] Boysen, N., Fliedner, M., Scholl, A. 2008. Assembly line balancing: Which model to use when? *International Journal of Production Economics*. 111, 509–528.
- [7] Battaia, O., Dolgui, A. 2013. A taxonomy of line balancing problems and their solution approaches. *International Journal of Production Economics*. 142,259–277.
- [8] Sivasankaran, P., Shahabudeen, P. 2014. Literature review of assembly line balancing problems. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 73 (9-12), 1665-1694.
- [9] Yegül, M. F., Ağpak, K., and Yavuz, M. 2010. A new algorithm for U-shaped two-sided assembly line balancing. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*. 34 (2), 225–241.
- [10] Ağpak, K., Yegül, M.F., Gökçen, H. 2012. Two-sided U-type assembly line balancing problem. *International Journal of Production Research*. 50(18), 5035-5047.
- [11] Delice, Y., Aydoğan, E. K., Özcan, U., İlkay, M. S. 2017. Balancing two-sided U-type assembly lines using modified particle swarm optimization algorithm. *4OR*. 15, 37-66.
- [12] Miltenburg, J., Wijngaard, J. 1994. The U-line balancing problem. *Management Science*. 40(10), 1378–1388.
- [13] Urban, T. L. 1998. Optimal balancing of U-shaped assembly lines. *Management Science*. 44(5), 738–741.
- [14] Miltenburg, J. 1998. Balancing U-lines in a multiple U-line facility. *European Journal of Operational Research*. 109, 1-23.
- [15] Bartholdi, J.J. 1993. Balancing two-sided assembly lines: A case study. *International Journal of Production Research*. 31, 2447–2461.
- [16] Ajenblit D.A., Wainwright R.L. 1998. Applying genetic algorithms to the U-shaped assembly line balancing problem. *Proceedings of the 1998 IEEE International Conference on Evolutionary Computation Proceeding*. Anchorage, Alaska, 96-101.
- [17] Delice, Y., Aydoğan, E. K., Özcan, U. 2016. Stochastic two-sided U-type assembly line balancing: a genetic algorithm approach, *International Journal of Production Research*, 54:11, 3429-3451.

- [18] Kennedy J, Eberhart R. C. 1995. Particle swarm optimization. In IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, 1942–1948.
- [19] Kennedy, J. and Eberhart, R. C. 1997. A discrete binary version of the particle swarm algorithm, 1997 IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics. Computational Cybernetics and Simulation, Orlando, FL, USA, pp. 4104-4108 vol.5. doi: 10.1109/ICSMC.1997.637339.
- [20] Shi Y, Eberhart RC. 1998. A modified particle swarm optimizer. Proceedings of the IEEE Congress on Evolutionary Computation USA, 69–73.
- [21] Kennedy, J, Eberhart, R. C., Shi, Y. 2001. Swarm intelligence. San Francisco, CA: Morgan Kaufman.
- [22] Liao CJ, Tseng CT, Luarn P. 2007. A discrete version of particle swarm optimization for flowshop scheduling problems. Computers and Operations Research, 34; 3099–3111.
- [23] Kim YK, Kim Y, Kim Y.J. 2000. Two-sided assembly line balancing: a genetic algorithm approach. Production Planning and Control, 11; 44-53.
- [24] Lee TO, Kim Y, Kim YK. 2001. Two-sided assembly line balancing to maximize work relatedness and slackness. Computers and Industrial Engineering, 40; 273-292.

Ekler**Ek A. Problemlere Ait Görevler Arasındaki Bölgeleme Kısıtları**

P12		P24		P65	
Pozitif Bölgeleme kısıtları	Negatif Bölgeleme kısıtları	Pozitif Bölgeleme kısıtları	Negatif Bölgeleme kısıtları	Pozitif Bölgeleme kısıtları	Negatif Bölgeleme kısıtları
2-3	1-3	5-6	1-5	1-2	7-8
4-5	6-7	9-13	3-6	9-12	22-24
8-9	10-12	15-20	8-18	32-33	33-34
		17-21	19-24	40-54	37-39
				52-53	63-64

Ordu Kenti Tarihi Dokusu Üzerine Kentsel Baskılar; Tarihi Sit Alanı Örneği

Ömer Atabeyoğlu *1, Kübra Nur Beyli 2, Aslıhan Argan 3

*1Ordu Üniversitesi Ziraat Fakültesi Peyzaj Mimarlığı Bölümü, ORDU

²Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, ORDU

³Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, ORDU

(Alınış / Received: 25.07.2018, Kabul / Accepted: 17.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler

Tarihi kent çekirdeği,
Kentsel miras,
Ordu kenti,
Kent imajı,
Kent kültürü

Öz: Her kent uzun bir tarihi geçmiş ile şekillenir. Kentler, bu uzun süreç boyunca edindikleri tecrübeleri, kültürel dokusu ve sosyal mirası ile değer kazanır. Günümüz kentleri, tüm bu birikimleri kentin kalbinde barındırır. Tarihi kent çekirdekleri, kentin hem ilk kurulduğu yer, hem de en yaşlı dokusudur. Kentler, tarihi çekirdekleri ile okunur, tanınır ve anlaşılır hale gelir. Bir kentin tarihi çekirdeği, o kentin tüm sakinlerinin ortak geçmişini, atalarını ve geleneklerini barındırır. Hızla gelişen kentler içerisinde son derece küçük yerler kaplasalar da, varlıkları ve dokuları ile genelden farklı olduklarını her fırsatta gösterirler. Hem köklere saygı, hem geçmişi merak ve hem de nostalji hevesi kentsel tarihi dokunun korunmasını sağlamaktadır. Kentlerdeki tarihi yerleşim örnekleri çoğu zaman ya bütünüyle, ya da kısmen koruma kullanma dengesi içerisinde açık hava müzeleri olarak işlev görmektedir. Bununla birlikte kentsel doku ve sistemlerin tarihi doku üzerine baskısı günümüz kentlerinin gerçeği ve önemli bir sorundur. Çalışmada; Ordu kent merkezinde yer alan Kentsel Sit Alanı kapsamında kentsel dokunun baskısı incelenmiştir. Çalışmanın amacı, Ordu kenti tarihi dokusuna dikkat çekerek, farklı şekillerde kendisini gösteren kentsel baskı etkenlerinin bertaraf edilmesi için çağrıda bulunmaktır. Böylece tarihi kent çekirdeğinin sürekliliğine katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu kapsamda, tarihi sit alanında yerinde gözlem ve incelemeler gerçekleştirilmiş, baskının çeşidi ve büyüklüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte çalışma alanı içerisinde gerçekleştirilen koruma ve restorasyon çalışmaları da incelenmiş, koruma-kullanma dengesinin sağlanması için önerilerde bulunulmuştur.

Urban Pressure on The Historical Structure of Ordu City, The Case of The Historical Site

Keywords

Historical urban core,
Urban heritage,
Ordu city,
Urban image,
Urban culture

Abstract: All cities shape with a long historical background. Urban gain value with its experiences, its cultural structure and its social heritage during this long time. Modern urban contain the background in the heart of urban. The historical core of urban is both first place of the urban and its most old structure. The urban is understood, known and read with its historical core. The historical core of urban has common past, ancestry and tradition of all citizen. The historical core has a small area in the cities rapidly expanding. It shows that different from generally with structure and existence of it. Both respect to roots, worry to past and enthusiasm to nostalgia provide to protect of historical structure. Samples of the historical places in the cities usually are used either completely or partly in balance of protection and use as open-air museums. Besides pressure of the urban structure and systems on the historical structure are a problem and fact of the modern cities. In this study, the pressure of urban structure was examined on Historical Site in Ordu City center. Purpose of the study is to draw attention to historical structure of Ordu City and to call for remove to the factor of urban pressure. Thus, the purpose is also to contribute to continuity of historical urban core. In this context, examination and observation in the historical site were done and, variety and size of pressure were confirmed. Protection and restoration

works in the study area also were examined and, it was made suggestions to ensure the balance of protection and use..

1. Giriş

Geçmişten günümüze kadar her dönemde insanlar topluluk halinde yaşamaya ihtiyaç duymuşlardır. Topluluk halinde yaşamının gerektirdiği bir takım gereksinimler çevrenin insana, insanın ise çevreye göre şekillenmesinde etkin olmuştur. İnsanlık bu şekillendirme yeteneği ile kendi kültür ve inançlarını, yaşam tarzını, gelenek ve göreneklerini kurduğu her kentte yaşatmış ve kentsel zenginliğin gelişmesini sağlamıştır. Bu etkenler doğrultusunda yaşam alanlarının şekillenmesi, günümüzdeki kent olgusunu ortaya çıkartmıştır. Kentlerin çoğunda tarihsel dönemlere ait kentsel yapılar ve kalıntılar bulunmaktadır ki bunlar kentlinin geleneksel yaşam şeklini yani tarihi geçmişi yansıtmaktadır.

Her kentin sahip olduğu kent hafızası, kent kültürünün nesilden nesile aktarılmasının teminatıdır. Ancak Uysal'a [1] göre; zamanın getirdiği değişimle birbirine benzeyen kentler özgünlüklerini de kaybetmekte ve kentsel hafızalarını koruyamamaktadır.

Günümüzün teknolojik gelişmeleri, hızlı nüfus artışı, göçler, barınma ihtiyacındaki artış ve değişen ihtiyaçlar gibi pek çok etken önce kentsel kültürel yapının değişimine ve sonrasında da kentlerin tarihi yapısının bozulmasına, kentlerde kimlik karmaşasına, korunması gerekli özel karakterlerin baskılanmasına ve çevreleri ile olan uyumun kaybedilmesine neden olmaktadır [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Pendlebury [9] ve Delafons'a [10] göre; kentlerde yaşanan tüm gelişmeler sonucunda tarihi kent dokularındaki baskının arttığı ülkeler sosyo-kültürel değerlerinin yok olması tehdidinin dışında özgün mimarisi ve kentsel kimliklerinde de ciddi tahribatın etkisindedir [11].

Kent kimliği kentin fiziksel, sosyal, kültürel, ekonomik ve tarihi özelliklerine göre şekillenen ve o kenti nitelendiren canlı veya cansız objelerden oluşan insanların görsel, işitsel vb. duyularıyla algılanan kente has olan bir biçimdir [12]. Bununla birlikte kentler bu sosyal, kültürel ve ekonomik özellikleri toplumların refahını ve yaşam tarzını şekillendirmek için değerlendiren sistemlerdir [13]. Bu şekillenme süreci içerisindeki kentsel sistem; değişim ve dönüşümler yoluyla zamanın gereklilikleri ve çeşitlenen ihtiyaçlara ayak uydurmaya mecbur kılınır. Bu değişim süreci; kentsel sistemlerin ayrılmaz özelliği, maddi ve manevi parçası olan kentsel miras, toplumsal hafıza ve tarihi değerlerin de etkilenmesi durumunu gündeme getirir.

Tarihi çevreler bir kentin algılanmasını, okunabilirliğini, kültürünün ve geleneğinin en iyi hali ile tanımlanmasında önemli rol oynar. Bu nitelikleri ile tarihi kentsel dokular, gelecekle bugün arasında anılarla dolu bir tiyatro sahnesi gibi izlerini günümüze kadar taşıyan ve yaşayan arşivlerdir [14]. Tarihsel kültürel miras, geçmişle gelecek arasında bağ kuran, toplumların yaşamsal kimliklerini belirleyen, tekrarı olmayan, toplumsal tarih bilinci oluşturan ve kuşaklar arasındaki iletişimi sağlayan, sınırlı kaynak niteliği olan değerlerdir. Bu değerlerin kaybolması; toplumsal benliğin yitirilmesine, nereden geldiği ve nereye gidiliyor olduğunun unutulmasına ve bulunulan ortama ait olunmama duygusuna yol açar [15, 16].

Her kent uygarlıklara ve medeniyetlere ev sahipliği yapmış ve birikimini bu güne taşıyabilen kentler bu nitelikleri ile karakterize edilir hale gelmiştir. Tarihi kentlerin ve onu oluşturan öğelerin her biri birer kültürel mirastır. Ne kadar geçmişe dayanırsa dayansın kültürel mirasların atfettiği değerler eskimez. Bununla birlikte, zaman içerisinde çeşitli çevresel ya da insan etkilerinin neden olduğu etkenler ile yıpranmaktadırlar. Bu şartlar altında tarihi kent dokularının kültürel miras olarak sürdürülebilirliklerinin sağlanması adına korunmaları önemlidir [17]. Kentsel kültür ve mirasın önemli parçası olan tarihi dokuların ortak sorumluluk anlayışı ve kurallar ile korunması tüm dünyanın ortak sorumluluğudur [18]. Korumanın temel amacı fiziksel ve kültürel mirasın gelecek nesillere aktarılmasıdır. Kentlerin ya da kent parçalarının korunması, kültürel mirasın aktarılması türünden bir belgeleme ve eğitim amacının ötesinde, estetik açıdan da kentlere vazgeçilmez ve yeri doldurulmaz katkılar sağlar [16]. Kentlerde özellikle tarihsel süreçler çerçevesinde oluşmuş olan kentsel yapılar ve çevresinde oluşturulacak olan yapılaşma veya insan yapımı etkenlerde alanların koruma-kullanma dengesi göz önünde bulundurularak kentler şekillendirilir.

Tarihi çevrelerde yer alan kültür varlıklarından günümüze ulaşan yapıların orijinal hallerindeki veya yeni kazandırılmış işlevleri ile değerlendirilmesi korumanın önemli kazanımlarından birisi ve korumanın gerekliliğinin nedenidir. Korumanın tarihi çevreler için kazanımlarından ve korumanın önemini vurgularından bir diğer önemlisi ise kültürel birikim, kentsel tecrübeler ve medeniyet seviyesinin günümüzde

sergilenebilmesine olanak tanınmasıdır [19]. Tarihi çevrelerin koruma kullanma dengesi çerçevesinde kentlerin yaşayan parçaları haline getirilmesi toplumsal hafıza açısından Türkiye'nin tüm kentleri için bir zarurettir.

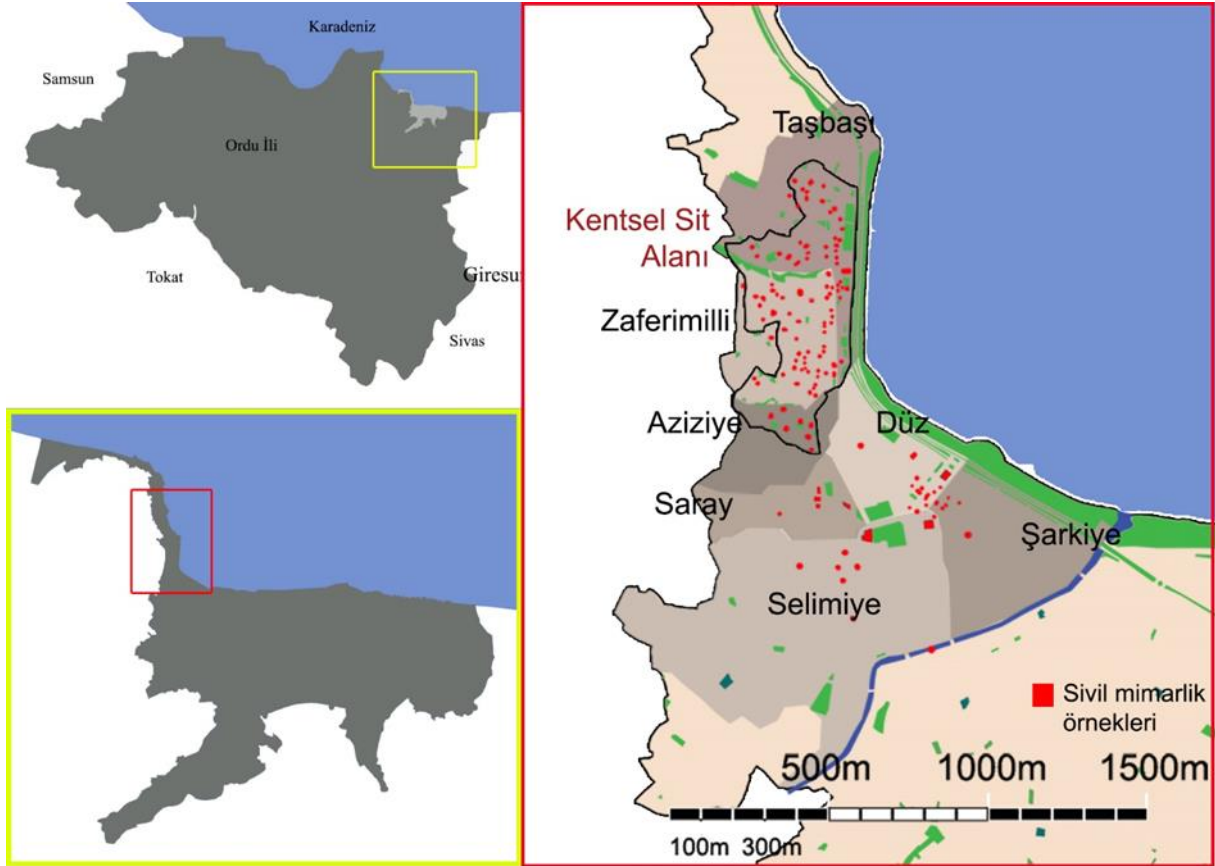
Çalışmanın amacı; Ordu kenti örneğinde kentsel gelişim ve değişimden kaynaklanan etkilerle sosyal, kültürel ve yapısal olguların tarihi doku üzerine oluşturduğu baskıyı değerlendirmektir. Böylece kentin tarihi çekirdeğini oluşturan yerleşime dikkat çekmek amaçlanmıştır. Çalışma da ayrıca tarihi doku ile ilgili gerçekleştirilmiş olumlu örneklerin ortaya koyularak bu hedefte olumlu ilerlemelerin olduğu ve daha fazlasının da gerçekleştirilebileceği potansiyelin mevcudiyetine dikkat çekmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Ordu ili Karadeniz bölgesinde yer almakta olup, ilin toplam yüzölçümü 5861km²'dir [20]. 100km'lik kıyı şeridi bulunan Ordu İlinin 60km'lik kıyı bölümü kumsallardan oluşmaktadır. 2015 Verilerine göre ilin toplam nüfusu 758,588 kişidir [21]. Senenin ortalama olarak 143 günü yağışlı geçmektedir. Yıllık ortalama sıcaklık 13,8°C'dir [22].

Çalışmanın materyalini Ordu kent merkezinde yer alan Aziziye, Selimiye ve Taşbaşı mahallelerinin alanları içerisinde bulunan Kentsel Sit Alanı oluşturmaktadır (Şekil 1). Çalışma alanını oluşturan mahallelerin nüfusu; Aziziye mahallesi 974, Selimiye Mahallesi 9247, Taşbaşı Mahallesi 1454 kişidir [23]. Kentsel Sit Alanı 24 ha'lık bir alanı kapsamaktadır [24].



Şekil 1. Çalışma alanı

2.1.1. Çalışma Alanının Fiziki ve Mimari Analizi

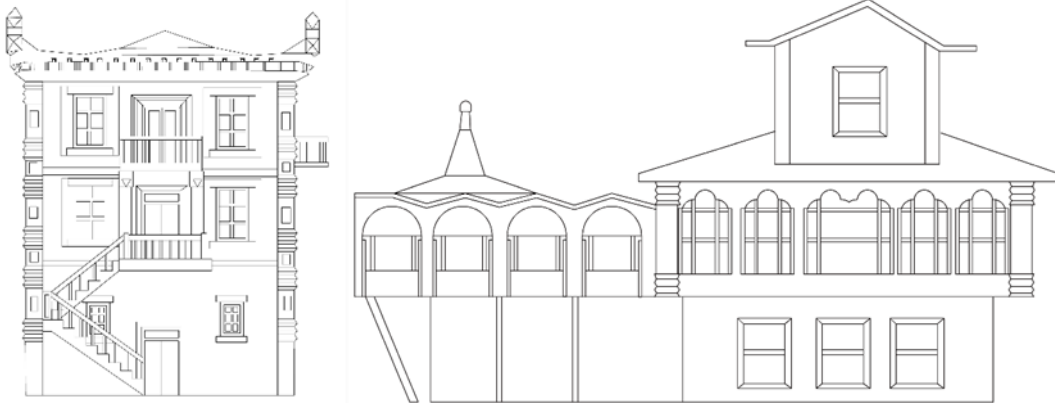
Çalışma alanı, doğu yönünde deniz manzarasına hakim yaklaşık 10 m ile 100 m rakım aralığında çeşitlilik gösteren değişken bir arazi yapısına konumlanmıştır. Çalışma alanı ile deniz arasından Karadeniz sahil yolu geçmektedir (Şekil 2). Kentin odak noktası olan belediye, meydan ve ticaret alanlarının bulunduğu yerleşime hakim konumda bulunan sit alanı kent merkezi ile doğrudan bağlantıya sahiptir. Bu durum kolay ulaşım avantajı ve kentsel hareketliliğin potansiyel faydalarından yararlanabilme imkanı sağlamaktadır. Karadeniz sahil yolu ve

kent içi ana ulaşım aksı üzerinden ulaşılarak, nispeten eğimli araç yolları ile sit alanı sirküle olmaktadır. Alan hakimiyeti nedeniyle, kentin ve denizin izlenebileceği pek çok vista noktasına sahiptir. Ayrıca alan karayolu ve kent içinden bakanlar için son derece etkili silüetler oluşturmaktadır. Bu silüeti etkin kılan unsur eğimli arazi yapısında bir birini kesmeyecek şekilde konumlanmış geleneksel yapıların görüntüsüdür. Plantasyon genel itibarıyla bu mimariyi desteklemektedir. Yerleşimin eğimli bir arazi yapısına kurulmuş olması manzara hakimiyetini ve doğal hava sirkülasyonunu mümkün kılmaktadır. Ancak uzun yıllardır tarihi doku ve geleneksel mimariye uygun olmayan yapılaşma hem Vista noktalarını kapatmakta, silüeti olumsuz etkilemekte, alandan manzara hakimiyetini kaldırmakta ve hem de doğal havalanmayı perdelemektedir.



Şekil 2. Çalışma alanına ilişkin uydu görüntüsü ve Koruma Amaçlı İmar Planı [26, 27].

Geleneksel yapı tipi; yığma taş temel üzerine bağdadi tekniğinde inşa edilmiştir. Evler genellikle iki veya üç katlı, konaklar ise üç veya dört katlı inşa edilmiştir. Çoğunluğunda köşeler ve katlar arasında ahşap direk ve silmeler mevcuttur. Bazen bu silmeler taştan düz veya işlemeli olup, taş silmeler köşelerde sütun başlığını andırır durumdadır. Çatı yapısı, alaturka kiremit örtülü, kırma çatılı, geniş veya dar ahşap saçaklıdır. Bazı yapılarda saçaklar taş profillidir ve saçak altları da taş desteklerle süslüdür. Çoğunlukla üçgen alınlıklı olup, bazen de üçgen çatı gözü penceresi bulunmaktadır. Yapılar çoğunlukla ahşap çerçevesi, giyotin tipi, dikdörtgen pencerelidir. Bazı yapılarda çıkma, bazılarında direklerle desteklenmiş cumba, bazı yapılarda ise demir korkuluklu balkon bulunmaktadır. Yapılar çoğunlukla beyaz veya sarı badanalıdır. Yapıların bazıları bahçe içerisinde yer almaktadır. Bahçe duvarları çoğunlukla moloz taş duvar niteliğindedir. Yapı girişleri çoğunlukla taş basamaklı olup, bazı girişlerin üzeri ahşap sundurmalıdır. Çok nadiren kapı girişleri ve taş merdivenlerin üzerindeki sundurmayı sütunlar taşır [28] (Şekil 3, 4).



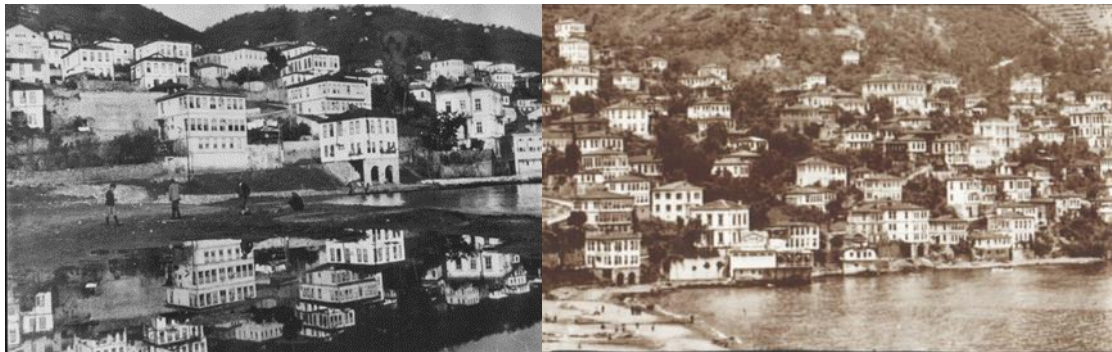


Şekil 3. Geleneksel Ordu evi modellerinden örnekler (Ordu Müzesi'nde bulunan geleneksel yapı maketlerinden faydalanılmıştır) [29].



Şekil 4. Geleneksel Ordu evlerinden örnekler (Orijinal).

Geleneksel şekli ve yapıldığı dönem özellikleri ile evlerin kat sayısı ve formları Ordu kentinin genel topografyasına uygun olarak şekillenmiştir (Şekil 5). Yükseklik arttıkça yapılar Boztepe'nin yamaçlarına doğru yayılım gösterir. Sivil mimari örneklerinde evlerin zemin katında genel olarak ahır ve depo gibi mekânlar, üst katlarında ise mutfak, odalar, banyo, balkon, tuvalet ve teras yer almaktadır. Avlu genel olarak çalışma alanındaki yapılarda mevcut değildir.



Şekil 5. Sit alanı içerisindeki yerleşimin özgün halinden görüntüler [30, 31].

2.1.2. Ordu Kentinin Tarihsel Gelişimi

Ordu'da M.Ö. 7.yy'da ilk yerleşimin kurulduğu bilinmektedir. İlin tarihi çekirdeği bu gün Krazlımanı Mahallesi'ndeki Bozukkale'dir. M.Ö. 2. Yy'da Pontus Kralı tarafından yerleşim boşaltılmış ve halk Giresun'a yerleştirilmiştir. M.Ö. 675'ten M.S. 63'e kadar sırasıyla Kimmerler, Miletliiler, Persler, Makedonyalı İskender, Pontus Devleti bölgeye hakim olmuştur. Daha sonra Roma İmparatorluğu bölgeye hakim olmuştur. 1461 Yılında Türkler'in bölgedeki hakimiyetine kadar da Trabzon Rum Devleti etkinliği devam etmiştir. Türkler Ordu'da günümüzdeki Eskipazar Mahallesi'nde bir kasaba kurarak yerleşmişlerdir. Eskipazar yerleşim açısından bir dönüm noktası olmasına rağmen, Kirazlımanı şehrin ilk kurulduğu yer olması açısından önemlidir (Demir 2007, URL 2019,) [35, 36].

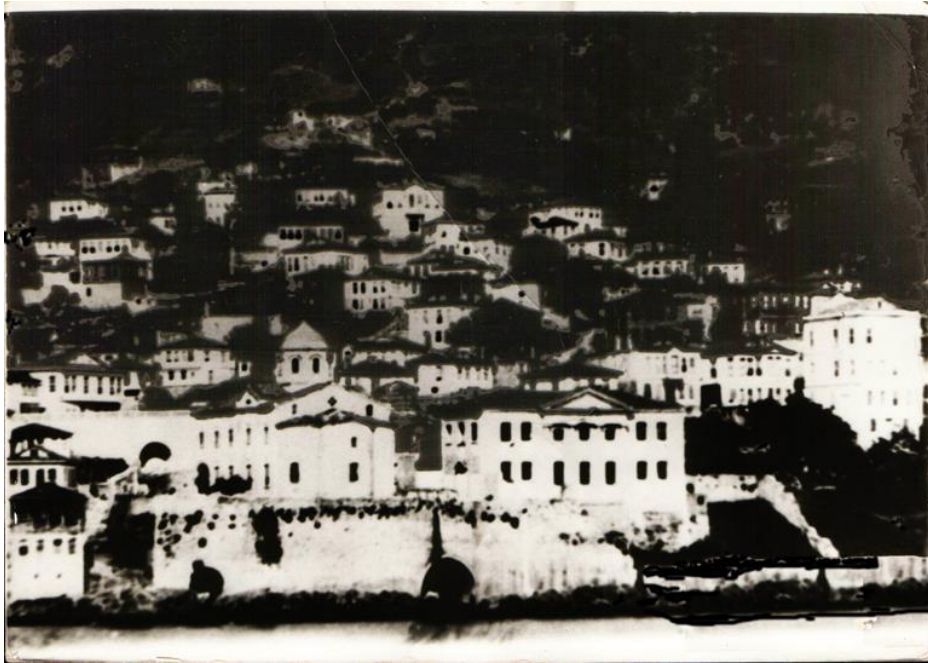
1883 Yılı Temmuz ayında çıkan büyük bir yangın Ordu şehrini yıkıma uğratmıştır. O dönemde fırınlarda kadayıf dökülmektedir. Yangın gecesi Pavli adındaki bir Rum genci de kadayıf dökerken fırından çıkan kıvılcımlar bacayı tutuşturup, diğer binalara da sıçrar. O dönemde belediyenin itfaiye teşkilatı olmadığı için tüm mücadeleye rağmen yangın söndürülemez. Geleneksel yapı tarzı ahşap malzeme olduğu için yangın hızla yayılır ve tüm ahşap yapılar yanar. Yangından sadece Orta ve Yalı Camileri çevrelerinin boş olması sebebiyle kurtulmuştur. Rum ve Ermenilere ait taş olan bazı yapılarla, taş malzemedeki Osmanpaşa Şadırvanı'da zarar görmemiştir. Yangın felaketinden yıllar sonra 1939 yılında gerçekleşen Erzincan depremi şehirde yeniden büyük bir tahribat oluşturmuştur. Bu felakette de Ordu'da bulunan bazı önemli yapılar yıkılarak yok olmuştur [32].

2.1.3. Alana İlişkin Tarihi Doku Özellikleri

Ordu ili önem arz edecek derecede geniş bir tarihsel dokuya sahiptir. İlde 30 arkeolojik, 2 kentsel, 1 kentsel arkeolojik, 6 doğal ve arkeolojik sit alanı olmak üzere toplamda 39 adet sit alanı bulunmaktadır. Ayrıca tek yapı ölçeğinde korunan 475 tarihi eser mevcuttur. Bunlardan 291'i sivil mimarlık örneği, 54'ü dinsel yapı, 52'si mezarlık, 48'i kültürel yapı, 9'u kalıntı, 8'i idari yapı, 7'si askeri yapı, 6'sı endüstriyel ve ticari yapıdır.

Kentteki tarihi yapılar kentin tarihi çekirdeğini de oluşturan Taşbaşı, Zaferimilli, Aziziye, Saray, Düz, Selimiye ve Şarkıye mahallelerinde bulunmaktadır. Mücavir alan sınırları içerisinde bir adet kentsel sit alanı bulunmaktadır. Sit alanı toplam 246.939m² alana sahiptir. Bu alanın 100.598m²'si Taşbaşı, 116.595m²'si Zaferimilli ve 29.746m²'si de Aziziye mahallesinde bulunmaktadır. Ancak kentte sit alanı dışında da tescilli yapılar bulunmaktadır. Toplam tescilli yapı sayısı 143 olup, bunların 131 âdeti sivil mimarlık örneği, 12'si de tescilli anıt eser kategorisindedir. Bunların 94 adedi sit alanı içerisinde 49 adedi de sit alanı dışındadır [29] (Tablo 1).

Çalışma alanı içerisinde ve yakın çevresinde yer alan tarihi çeşmeler, tarihi duvarlar, Taşbaşı Kültür Merkezi (kilise), Paşaoğlu Konağı ve Etnografya Müzesi ve Boztepe gibi önemli tarihi ve rekreatif yerler alanın kıymetini artırmaktadır. Tüm bu unsurlar mahalle ve sokak dokularını zenginleştirmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Sit alanında yer alan tarihi doku elemanlarından görüntüler [33].

Tablo 1. Mahallere göre tarihi yapıların dağılımı [28].

	Tescilli Anıt Eserler	Tescilli Sivil Mimarlık Örnekleri	Toplam
Taşbaşı	1	38	39
Zaferimilli	-	52	52
Aziziye	1	8	9
Selimiye	4	6	10
Saray	2	3	5
Düz	2	17	19
Kirazlımanı	2	-	2
Şarkiye	-	7	7
Toplam	12	131	143

2.1.4. Koruma Planları

Ordu Kentsel Sit Alanı; Gayrimenkul Eski Eserler ve Anıtlar Yüksek Kurulu'nun 20.10.1979 tarih ve A-1976 sayılı kararı ile kentsel sit statüsü ile 24 hektar olarak koruma altına alınmıştır. Daha sonrasında ise, Taşınmaz Kültür ve Tabiat Varlıkları Yüksek Kurulu'nun 02.07.1987 tarih ve 3440 sayılı kararı ile tescillenmiştir. Sit alanına ilişkin hazırlanan Koruma Amaçlı İmar Planı da aynı tarih ve madde ile kabul edilmiştir. Sit alanında 114 adet tescilli yapı bulunmaktadır. Bu yapıların 3'ü anıtsal yapı, geri kalanları sivil mimarlık örneğidir [25, 37].

Ordu kentsel alanı içinde iki defa Koruma Amaçlı İmar Planı çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilki 9.12.1988 yılında, ikincisi ise 21.09.2006 yılında onaylanarak yürürlüğe girmiştir. İki plan arasında çok büyük farklılıklar ve farklı plan hükümleri bulunmamaktadır. Sadece plan revizyonu gerçekleştirilmiştir. 1988 Tarihli koruma kanununda ilke kararı olarak Taşınmaz Kültür ve Tabiat Varlıkları Yüksek Kurulu'nun 06.01.0984 tarihli korunması gerekli camiler ve anıtsal yapılar ile ilgili kararlar ilke kararı olarak koruma planı raporuna dahil edilmiştir. Planda, parsellerde küçük tabanlı yeşil alanlar kaldırılmış, çocuk bahçesi adı ile geçen yerler de park olarak genel kullanıma dönüştürülmüştür. Plana göre, alan içerisindeki yollar araç trafiğine de izin verecek şekilde genişletilmiş ve dönüştürülmüştür. Alan içerisindeki tüm yollar hem araç, hem de bordürsüz şekilde yaya trafiği için ortak kullanımlı olarak düzenlenmiştir. Eğitim tesislerinin alanları olduğu gibi korunmuş, Fatih Lisesi yanındaki çocuk bahçesi iptal edilerek alanı okula dahil edilmiştir. Plan kararlarında eskiden kır kahvesi olarak işlenmiş olan yer iptal edilerek, yerine konut kullanımı getirilmiştir.

Aynı planda, korunması gereken yapı olarak işaretlenen yapılar, "Korunması Gerekli Taşınmaz Kültür Varlığı" tanımına uygun ancak tescilli yapılmamış yapılar ile sit alanı içerisinde toplayıcı ve dağıtıcı yollar dışındaki sokak ve yollar aynen korunacaktır şeklinde raporlandırılmıştır. Ayrıca, parsellerde uyulması gereken mesafe ve yavaşmalar, çekmeler, cephe özellikleri, yollar ve meydanlara ilişkin hükümler de yer almaktadır. yeşil alanlarla ilgili olarak tüm ağaçların korunması, anıtsal yapılar çevresindeki koruyucu yeşil alanların hiçbir şekilde değişikliğe uğrayamayacağı ve park ve çocuk bahçesi gibi yeşil alanlarının geliştirilmesinin çevre dokusuna aykırı olamayacağına ilişkin hükümler de bulunmaktadır.

1996 Tarihli planda, önceki planla paralel olarak 1984 tarihli Taşınmaz Kültür ve Tabiat Varlıkları Yüksek Kurulu kararları ilke kararı olarak rapora girmiştir. Aynı plan raporunda boş parsellerin kullanımı ile ilgili de hükümler yer almaktadır. Madde 33'te; Koruma İmar Planı alanı içerisinde yapılacak yeni yapılar ile ilgili yöresel mimari uygun, modern malzeme ve teknik ile yapılabilir şeklinde bahsedilmektedir. Cephe özelliklerinin çevre ile uyumlu, beyaz ve tonlarında olması şartı koşulmuştur. Madde 34, yapılarda kat adedi ile ilgili olarak da yeniden yapılacak yapılarda bodrum hariç iki kat olup 9,5 m'yi geçmeyecektir hükmü yer almaktadır. Bununla birlikte, yeni yapılar ve mevcut yapıların nitelikleri ile ilgili pek çok yapı detayına da yer verilmiştir [38, 39].

2.2. Yöntem

Araştırmada analiz ve senteze dayalı, peyzaj araştırma yöntemleri kullanılmıştır. Öncelikle konu ile ilgili literatür çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada Ordu kentine ait 1/1000 ölçekli Ordu Merkez Revizyon İmar Planı ve 1/1000 ölçekli Koruma Amaçlı İmar Planı da temin edilerek incelenmiştir. Yeni ve güncel Koruma Amaçlı İmar Planı'na ilişkin çalışma ise devam etmektedir. Daha sonra yerinde gözlem ve incelemeler yapılmış ve çalışmayı desteklemek üzere fotoğraflar çekilmiştir. Sonraki aşamada çalışma alanını oluşturan mahallelerdeki mevcut tarihi evler tespit edilmiş ve tarihi doku üzerindeki kültürel baskılar (yapılar, ulaşım ağırları, donatılar), doğal baskılar (plantasyon, iklim) ile tarihi dokuya yönelik gerçekleştirilmiş güncel uygulamalar (restorasyon, renovasyon) değerlendirilmiştir. Son olarak ise mevcut duruma öneriler getirilmiştir.

3. Bulgular

Kentsel tarihi doku kentin farklı yerlerine dağılmış durumdadır. Tarihi cami, kilise, türbe, çeşme, şadırvan, konak ve ev gibi pek çok kültürel miras kentin farklı mahallelerinde modern kent doku içerisinde yer almaktadır. Ancak önemli bir bölümü kentin tarihi çekirdeğinde kümelenmiştir. Kent içerisinde dağınık ve tek tük bulunan tarihi yapılar yoğun ve baskın modern yapılaşmanın hükmü altına çoktan girmiştir. Ancak tarihi çekirdekte yer alan tarihi yapı örnekleri kentin genelinden çok daha yoğun bir topluluk oluşturdularından hala büyük oranda dikkat çekiciliklerini korumaktadırlar. Fakat çağımızın kimliksiz ve kişiliksiz kentleşme sistemi ve yapı tarzı tüm ülkede olduğu gibi çalışma konusu alanı da esir almıştır. Sit alanındaki yeni yapılaşma son hızıyla devam etmekte ve yeni yapılaşma tarzı eski dokuya yapı malzemesi, yapı sitili ve kent planı açısından uymamaktadır. Alanın manzaraya hakim konumu ve kent merkezine olan yakınlığının cazibesi imara açık alanların veya tahribata uğrayarak elden çıkan eski yapıların yerlerine yeni yapıların yapılmasını tetiklemektedir. Yeni yapılar, geleneksel dokunun aksine betonarme olarak inşa edilmekte, modern yapıım teknikleri kullanılmaktadır. Yeni yapılar planlama açısından da mevcut dokuya aykırılıklar göstermekte kat adetleri artmakta, alanın hakim vista noktaları yeni yapılar ile kapatılmakta, silüet yeni yapılar ile kirlenmektedir. Yapıların dışında alanda kullanılan aydınlatma, döşeme gibi donatı elemanları da malzeme ve tasarım açısından doku ile örtüşmemekte olup, bir standarda da sahip değildir.

Alandaki yapılar büyük çoğunlukla yerli halk tarafından konut olarak kullanılmaktadır. Bunlardan bir kısmı mülk sahiplerinin kendisi tarafından kullanılırken, bir kısmı da kiralanmış şekildedir. Özellikle restore edilmiş bir gurup yapı ise sanat galerisi, belediyeye ait kurumsal yapı, tv kanalı, konuk evi, otel gibi işlevlere dönüştürülmüştür. Alandaki yapıların bazılarının alt katları ticari amaçlarla değerlendirilmiştir. Ancak bu ticari mekanlar yerel zanaat işleri veya şehre özgü kültürel ürünlerin ticaretinin yapıldığı özel amaçlı nitelikte değildir.

Çalışma alanı restore edilmiş ve işlevlendirilmiş Menekşe Sokak ve sokak üzerindeki sivil mimarlık örnekleri ve aynı yerdeki tarihi kilise ile turistik açıdan dikkat çekmektedir. Kilise kültür merkezi olarak değerlendirilmekte olup, zaman zaman kültürel etkinliklere ev sahipliği yapmaktadır (Şekil 7). Aynı sokak üzerindeki ve restore edilmiş geleneksel bir yapıyı kullanan sanat galerisi de kültürel ve turistik amaçlı hizmet veren mekanlardandır. Yüksek potansiyeline rağmen turistik anlamda istenilen etkinin geniş ölçekte sağlanamadığı sit alanı şuanda turistik nitelikten daha ziyade bir yerleşim yeridir.

Yerleşim sakinleri çoğunlukla kentin yerlileridir. Yerleşim sakinlerinin bir kısmı mülkün sahibi niteliğindeki, bir kısmı da kiracıdır. Bu nedenle de ekonomik açıdan geniş bir yelpazeyle karşılaşmak mümkündür. Farklı gelir seviyelerinden sakinlerin, yerleşim ve konutlarına olan alakası, bakış tarzı ve bakımı için ayırdıkları gider kalemi de farklılık göstermektedir. Bu da yerleşimdeki yapıların nitelikleri arasında farklılıklar ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ekonomik farklılıklar talep ve beklentileri de değiştirmekte, bu da yerleşimin nitelikli gelişim ve korunmasını olumsuz etkilemektedir.

Tarihi çekirdek içerisinde araçla ve yaya olarak ulaşım sağlanabilmektedir. Alan aynı zamanda bir konut yerleşimi olduğu için alan içerisinde araç dolaşımı, hatta toplu taşıma amaçlı minibüs hattı mevcuttur. Sokakların yol kaplamasında asfalt, arnavut kaldırımı ve kilit parke taşı kullanılmıştır. Yaya ulaşımı araç yolunun her iki kenarındaki kaldırımlar vasıtası ile sağlanmaktadır. Kaldırımlar ve bordürleri standart ölçü andezit taş kaplamadır. Alanın çok kısa bir kısmında araç yolu ile yaya yolunu ayırmakta kullanılan andezit, küçük, dikdörtgen ve estetik babalar mevcuttur (Şekil 7). Ordu kent merkezinin engebeli topoğrafik yapısı nedeniyle ulaşım ağını genel olarak dar sokaklar oluşturmaktadır. Yol tüm güzergah boyunca eğimli olup, çoğunlukla makul olarak nitelendirilebilir. Ancak yer yer nispeten artan eğime sahiptir. Sirkülasyon, konutların oluşturduğu sokak içerisinde ilerlemekte ve yer yer kent ve deniz manzarasına hakim vistalar sunmaktadır. Bu durum seyir zevkini artırmaktadır.

Alan engelli kullanıcıları açısından topoğrafyanın getirdiği zorunlu eğim nedeniyle nispeten sorunludur. Kaldırım yol ile çoğu yerde oldukça az kot farkına sahiptir. Bazı yerlerde kot farkı yüksek olarak kabul edilebilir. Ancak pek çok yerde kaldırımlarda rampalar mevcuttur. Fakat kaldırım bazı yerlerde oldukça daralmakta yada kaldırım üzerine konumlandırılmış aydınlatma direkleri özellikle tekerlekli sandalye ile geçişi zorlaştırmaktadır. Alan içerisinde trafik tabelaları dışında, tarihi dokuya ilişkin bilgilendirme tabelaları ve açıklamalar mevcut değildir. Bununla birlikte alanın algılanabilirliği genel itibarıyla son derece zayıftır. Yeni ve yoğun yapılaşma, bakımsız dar sokaklar ve bakımsız bitkiler tarihi dokuyu perdelemekte olup, hem tarihi örneklerin görünmesini engellemekte, hem de alanın içeriden ve dışarıdan algılanan bütünlüğünü bölmektedir.



Şekil 7. Alandaki yol ve sokak kaplamalarından örnekler. Tarihi kilise (Orijinal).

Alanda kullanılmış olan donatı elemanları nitelik bakımından tarihi mekan gereklerinde olmamakla birlikte, nicelik bakımından da yetersizdir. Alan aydınlatması sadece sokak ve yol aydınlatmasından ibaret olup, estetik amaçlı duvar, yapı, bitki gibi obje aydınlatmalarına yer verilmemiştir. Tercih edilen aydınlatma ekipmanları hem son derece eski, hem de bakımsızdır. Alan içerisinde nitelikli oturma alanı mevcut değildir. Alandaki çöp kutusu, işaret tabela ve levhaları gibi diğer kentsel donatılar da tarihi dokuyla uyumsuz, ekonomik ömrünü doldurmuş tasarım özellikleri olmayan donatılardır.

Alanda sosyal fonksiyon veya toplanma alanları son derece sınırlıdır. Alan içerisinde meydan niteliğinde değerlendirilebilecek sadece Menekşe Sokak'taki geniş açıklık ile tarihi kilisenin bahçesi bulunmaktadır (Şekil 8).



Şekil 8. Yerleşimde bulunan meydan niteliğindeki alanlardan görüntüler (Orijinal).

Alandaki fonksiyon çeşitliliği son derece yetersizdir. Alanda mevcut bulunan fonksiyonlar ne yerleşim sakinlerine ne de turistler için yeterli olanakları sağlamamaktadır. Alanda, bir adet çocuk oyun alanı bulunmaktadır. Büyüklük açısından yeterli olmakla birlikte, oyun alanı donatıları renkli plastik materyalden imal edilmiş olup alanın kimlik ve dokusuyla uyumsuzdur. Ayrıca alanın hemen kenarında ve alan içerisinden geçen ana yola açılan otel ve restoran da mevcuttur.

3.1. Tarihi Dokuya Baskılar

Tarihi çevreler dönemlerinin sosyal, kültürel ve ekonomik yapısı, yaşam biçimi ve felsefesini yansıtmaktadır. Tarihi çevreler geçmişle günümüz arasında bağ kurması açısından önem taşır. Tarihi yapılar bir araya gelerek sokakları ve meydanları; sokaklar ve meydanlar bir araya gelerek tarihi dokuyu meydana getirir [34]. Tarihi doku bir kentin kimliğini yansıtır. Kültürel kimlik, uzun yıllar boyunca gelişen sosyal, kültürel ve ekonomik nedenlerle çeşitlenir ve değişir. Bu süreçte kentlerin fiziki yapılarında da sürekli ve hızlı bir şekilde farklılıklar meydana gelir. Değişen ve gelişen kentsel ortam ve tarihi doku içinde insanlar çevreyle karşılıklı kültür alışverişinde bulunur ve birbirlerini etkiler. Bu etkileşim geçmişle bugün arasında kültürel köprüler kurar. Bu köprü'nün devamlılığı ise tarihi dokunun korunması, yaşatılması ve işlev kazandırılması ile mümkündür.

Kentlerin hızlı büyümesi, sanayi ve teknolojinin gelişmesi, plansız yapılaşma gibi olgular tarihi dokuyu olumsuz yönde etkilemektedir. Toplumsal ve mekânsal olarak ortaya çıkan bu olumsuz etkiler tarihi doku üzerinde bir baskı oluşturmaktadır. Tarihi doku içerisinde yaşayan kullanıcıların değişen ihtiyaçları, istek ve ilişkilerine bağlı olarak ortaya çıkan olumsuz etkiler çoğu zaman bilinçsiz olarak tarihi dokunun tahrip edilmesine sebep olmaktadır. Kullanıcıların tarihi dokuya yeni ve uyumsuz yapılar ilave etmeleri, yaşam alanlarını terk ederek tarihi dokunun bakımsız ve işlevsiz hale gelmesine sebep olmaları tarihi dokuyu olumsuz etkiler. Aynı zamanda tarihi dokuda kaçak yapılaşma ve uygun olmayan müdahaleler baskıyı artırmaktadır [34].

3.1.1. Kültürel Baskılar

Yapılar

Sit alanı, pek çok farklı dönem ve tarza sahip yapı nitelikleri barındırmaktadır. Alan için bu çeşitlilik geleneksel tarzdan uzaklaştıran olumsuz etkilerden birisidir. Genel karakterden uzaklaştıran yapı kitlesi alanın algılanmasını, geleneksel yapı tarzının dikkat çekmesini engeller. Çoğu zaman tek veya iki katlı olan geleneksel yapıların yakın çevresinde inşa edilen çok katlı yapılar, hem hantal kitleleri, hem de uyumsuz dokuları ile geleneksel yapıları baskılamaktadır. Yeni nitelikli yapılaşma yapım malzemesi, yapım tarzı ve mimari anlayışıyla sadece geleneksel yapı örneklerini dokunun hikayesini, hatıralarını, bakış perspektifi içerisindeki sahneyi ve kültürel deseni de tahrip etmektedir. Kısa görece vadede gerçekleşen tahribat, geri dönüşü uzun, son derece zor ve külfetli süreçleri de beraberinde getirmektedir. Çok uzun yılların tecrübesi ile ortaya çıkan mimari üslup bölgenin iklimsel, kültürel, sosyal ve ekonomik şartlarının toplam ürünüdür. Pek çok etkenin yontarak şekil verdiği tarihi yaşam alanı, yaşanabilirliği en yüksek ve uygun koşullara haiz yerleşim tarzını ortaya çıkartmıştır. İçerisine bir ur gibi saplanan zamanın aceleci ve anı kurtarıcı yapı kitleleri ile kendisi de yaşamdan kopmaktadır (Şekil 9). Yeni yapı kitlelerin inşai baskı ile kütlele olarak yaşattığı baskı, zamanla geleneksel sokak ve mahalle dokusunun ortadan kalkmasıyla bir adım ileriye, daha ileriki zamanlarda arazi rantları ile artan ekonomik baskı geleneksel yapı kitlelerinin hızlı bir şekilde yerini yeni yapı kitlelerine bırakmasıyla bir adım daha ileriye gidecektir. Geleneksel yapı kitlelerinin içinde yaşamasına müsaade ettiği sakin sayısına kıyasla yeni yapı kitlelerin iri cüsseleri içerisinde yaşayan kişi sayısının artması alandan faydalanan yerleşik nüfusun da artmasına neden olmaktadır. Alanın etkin kullanılabilirliği ve fayda zarar ilişkisi içerisinde ihtiyaç arz dengesini de bozan bu durum yeni yapılaşmanın alan üzerindeki olumsuz baskılarından bir diğeridir.

Yapı kitlelerinin bu denli kişisiz ve hantal yapıları alan içerisindeki seyir zevkini de ortadan kaldırmaktadır. Bu süreçte silüet de zorunlu bir değişim göstermiş, alanın dışarıdan algılan yüzü de bu baskıdan nasibini almıştır. İçerden ve dışarıdan cazibesi ve çekiciliğini kaybeden yerleşimin kültürel miras algısından ve turizm potansiyelinden bahsedebilmek mümkün olamayacaktır.



Şekil 9. Yeni yapı kitlelerince baskılanmış dokudan örnekler (Orijinal).

Ulaşım ağı

Çalışma alanını oluşturan Aziziye, Selimiye ve Taşbaşı mahalleleri kent merkezinin ulaşım ağının genel niteliğine uygun şekilde dar sokaklarla örülüdür (Şekil 10). Geleneksel yerleşim modelindeki bu dar sokaklar aynı zamanda komşuluk ünitelerinin de ortaya çıkmasını sağlayan bir özelliktir. Dokunun yapısal niteliğindeki bozulma yerleşimin kullanımını da etkilemekte, yüksek katlı yapılar nedeniyle artan kullanıcı sayısı dar sokakların yoğun trafik baskısı altına girmesine neden olmuştur. Taşıt yolunda kullanılan kaplama materyali de değişim göstererek zaman içinde asfalt, küp taş ve kilit parke ile değişmiştir.

Dar sokak yapısı nedeniyle yoğun araç trafiğine elverişli olmayan sokaklarda yaya kaldırımlardan çalınmak zorunda kalınmıştır. Bu da asıl niteliğinin yaya sirkülasyonu ağırlıklı olması gereken ulaşım sisteminin, konutlara araçlı ulaşım üzerine kurgulanmasına neden olmuştur. Yolun, yaya olarak ve gezinti nitelikli kullanımının yerini taşıt öncelikli ulaşımın alması, tarihi dokunun yolda yoğunluk yaratan ve park etmiş taşıtlar nedeniyle zaman tutarsızlığı etkisine girmesine neden olmaktadır. Bu durum alanın otantik dokusundan alınabilecek hazzı

azaltmaktadır. Ayrıca dar ve nispeten yüksek eğimli yol, araçların yüksek sesler çıkartmalarına sebebiyet vermekte, dokunun huzurlu ve tarihe odaklanabilir nitelikten uzaklaşmasına neden olmaktadır.



Şekil 10. Çalışma alanı içerisindeki ulaşım ağından örnekler (Orijinal).

Donatı elemanları

Tarihi yerleşke içerisinde pek çok farklı materyal ve tasarımda donatı elemanları mevcuttur. Bazı donatılar oldukça eski olmakla birlikte, restorasyonu yapılmış yapıların bulunduğu sokaklardaki donatılar yeni ve doku ile çok daha uyumludur. Geri kalanlarının ise bir kısmı vandalizmin etkisi ile fonksiyonelliği yitirmiş olup; aydınlatma, elektrik direği, işaret levha ve tabelası, döşeme, çöp kutusu, sınırlandırma elemanı ve korkuluk gibi donatı elemanları alanın tarihi dokusu ile uyumsuz kalmışlardır. Bu nedenle de restorasyonu yapılmış sokaklar dışında donatı yerleşime katkı sağlayamamaktadır. Görsel seyir zevki açısından olumsuz özellikteki donatı elemanları tarihi dokuyu kimlik açısından da zayıf düşürmektedir. Alanda kullanılan donatıların pek çoğunun sıradan tasarımlara sahip, beton veya metal konstrüksiyonlu elemanlardan seçilmiş olması dokunun yakalaması ve hissettirmesi gereken zaman-mekân ilişkisine de aykırı düşmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. Doku ile örtüşmeyen donatılardan örnekler (Orijinal).

3.1.2. Doğal Baskılar

Bitkiler

Araştırma alanındaki tarihi yapıların bahçelerinde sonradan oluşturulmuş plantasyonlar mevcuttur. Genel olarak mevcut plantasyonda meyve ağaçları, sarılıcı-tırmanıcı bitkiler ve çiçekli otsu bitki türlerini gözlemek mümkündür. Ancak evlerin birçoğunun atıl durumda olması bitkilerin zamanla bakımsız ve özensiz kalmasına yol açmıştır. Görsel bir plantasyondan ziyade tarihi evlere ve çevresine baskı oluşturan, görsel seyir zevkini düşüren bir plantasyon söz konusudur. Çalışma alanında bulunan ve kullanımda olan bazı konaklarda ise durum farklılık göstermektedir. Bu yapıların duvarlarından sarkan meyve ağaçları ve sarılıcı bitki türleri görsel olarak etkili bir sokak peyzajı oluşturmaktadır (Şekil 12).



Şekil 12. Doku içerisindeki plantasyondan örnekler (Orijinal).

İklim

Ordu kenti yazları ılık ve yağışlı kışları ise soğuk ve bol yağışlı olarak tipik Karadeniz iklim özellikleri göstermektedir. Çalışma alanında yer alan ahşap yapıları tarihi evler Karadeniz ikliminin sebep olduğu yağış, nem, güneş, deniz tuzu ve bakımsızlık gibi etkenlerle zaman içerisinde tahribata uğramış ve doğal baskıya yenik düşmüştür.

Ayrıca kent kurulduğu ve imar edildiği zaman itibarıyla doğal olgularla uyumlu olarak tasarlanmış ve planlanmış olduğundan doğayla uyumlu ve elverişli yaşam koşulları vadettiği bellidir. Doğal hava akımlarının yerleşimin içlerine kadar nüfuz etmesini sağlayan eski yapılaşma aynı zamanda bir birini perdelemeyen planı nedeniyle de tüm yapıların güneşten en uygun ve verimli şekilde yararlanmasını sağlamak üzere iklimsel şartları lehine çevirebildiği bir gerçektir. Ancak yeni ve kontrolsüz ilaveler yerleşimin iklimsel avantajlarını da ortadan kaldırarak artık iklimin lehte değil, aleyhte baskısına yol açmıştır.

3.1.3. Kullanımdan kaynaklı baskılar

Atıl kalmışlık-bakımsızlık: Terk edilmiş yapılar da başlı başına bir başka sorundur. Terk edilen evlerin çoğunluğu ciddi şekilde tahrip olmuş durumdadır. Kullanımda olan evlerin bir kısmı ise bakımsızdır. Alandaki tarihi evlerin bir kısmı terk edilmiş olup, kullanılmayan bu evlerde bakım ve onarım çalışmaları da yapılmamaktadır. Bakım ve onarım ihtiyacı bulunan evlerden bazıları büyük tahribata uğramış durumdadır. Zaman içerisinde ise bunların birçoğu yıkılmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. Tahribata uğramış sivil mimari örnekleri (Orijinal).

3.2. Tartışma ve Sonuç

Kentteki tarihi dokunun geliştirilmesi, araştırılması ve ortaya çıkartılması için gerek yerel araştırmacılar, gerek akademisyenler ve gerekse yerel yönetimler tarafından pek çok çalışma gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalarla kentte önemli adımlar atılmıştır. Başlangıç niteliğindeki bu çalışmalar planlanan çalışmalar için hem alt yapı oluşturulmuş, hem de kültürel mirasın değerinin fark edilirliğini artırmıştır. Tarihi doku niteliği adına il bazında gerçekleştirilen pek çok çalışma olmasına rağmen, burada listelenenler kent içerisinde ve özellikle de sit alanı ve çevresinde gerçekleştirilen ve sit alanındaki gelişime altlık oluşturacak çalışmalardan önemli olan bazılarıdır (Tablo 2).

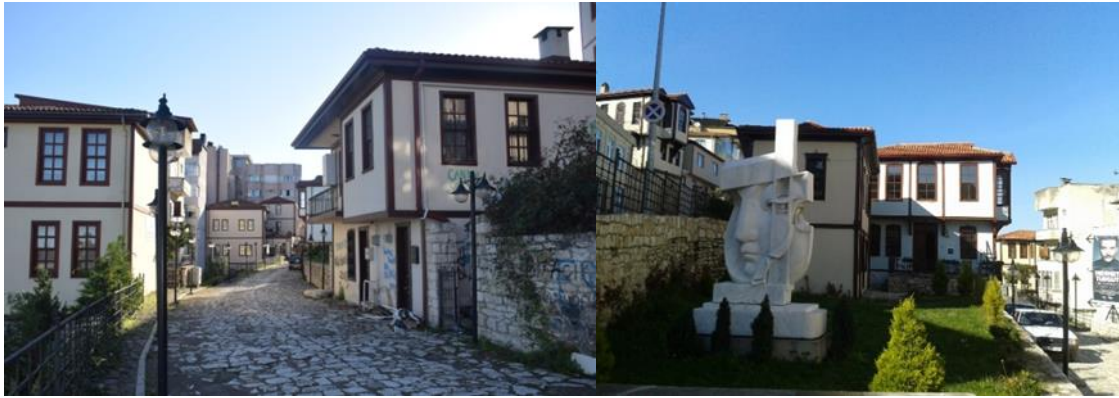
Tablo 2. Ordu kenti tarihi dokusuna yönelik yerel yönetimlerce gerçekleştirilen çalışmalar

Çalışma	Yer	Tarih	İşin özelliği
Merkez Sıtkıcan Caddesi ve Menekşe Sokak (I.ve II. Etap)	Merkez Sıtkıcan ve Menekşe Sokak	2012	Tarihi Ordu evleri restorasyonu ve sokak sağlıklılaştırması
Sağralar Konağı	Merkez ilçe Selimiye Mahallesi	2009	Tarihi konak restorasyonu
Eski Vali Konağı	Merkez Taşbaşı Mahallesi	Devam ediyor	Tarihi yapı restorasyonu
Ordu Taşınmaz Kültür Varlıkları Envanteri		2009	Envanter kitabı
Koruma Amaçlı İmar Planı	Taşbaşı, Zaferi Milli ve Aziziye Mahalleleri	Devam ediyor	Kentsel sit alanını kapsayan eski koruma amaçlı imar planının yenilenmesi.

Ordu kenti Taşbaşı mahallesi, Menekşe sokakta sit alanı kapsamında bulunan 13 adet sivil mimarlık örneği ve yer aldıkları sokakta restorasyon çalışması yapılmış ve alana tarihi kent dokusu büyük ölçüde yeniden kazandırılmıştır. Alanda bulunan yapılar sanat evi, müzik evi, kent konseyi ve yaşam alanı olarak işlev görmektedir. Alanda bulunan tarihi Taşbaşı Kilisesi ise kültür merkezi olarak işlev görmektedir. Her ne kadar tarihi doku yeniden sağlanmış olsa da evlerin duvarlarında vandalizimin etkileri görülmektedir (Şekil 14).

Ayrıca 2009 yılında, Ordu'daki arkeolojik sit alanları, kentsel sit alanları, doğal sit alanları, kentsel arkeolojik sit alanları, arkeolojik ve doğal sit alanları, anıt ağaç ve mağara, sivil mimarlık örnekleri, dinsel yapılar, kültürel yapılar ve askeri yapıları içeren 520 sayfadan oluşan "Ordu Taşınmaz Kültür Varlıkları Envanteri" hazırlanmıştır. Bu kitapla kentte tarihi niteliğe sahip tüm eser ve sivil mimarlık örneklerinin bilinirliği artmış, gelecekteki koruma çalışmalarına alt yapı oluşturulmuştur.

Mevcut Koruma Amaçlı İmar Planı 1987 yılına aittir. Hazırlanan planın üzerinden 30 yıl geçmiş ve bu zaman süresi içerisinde sit alanı içerisinde de pek çok değişiklik meydana gelmiştir. Bu farkındalıkla şimdilerde Koruma Amaçlı İmar Planının güncellenmesi çalışmaları başlatılmış olup, yakın zamanda yeni planın kullanıma girmesi hedeflenmektedir.

**Şekil 14.** Menekşe sokaktan görüntüler (Orijinal).

4. Tartışma ve Sonuç

Geleneksel değer ve kültürel mirasın hızla tüketildiği günümüz koşullarında sanayi ve teknolojinin gelişimi, plansız kentleşme ve imar değişiklikleri, nüfus artışı gibi faktörler kentleri ve kentsel tarihi dokuyu olumsuz etkiler. Böylece doku hem estetik hem de fonksiyonel açıdan hızlı ve geri dönüşü olmayan bir değişim süreci içine girer. Tarihi çevreler geçmişten günümüze kalan ve gelecek nesillere en iyi şekilde aktarılması gereken kültürel miraslardır. Tarihi çevrenin sağlıklı bir şekilde korunması için var olan tarihi kültürel miras, koruyarak kullanma ve geliştirerek koruma dengesi içinde yönetilmelidir.

Kentlerin kaotik yapısı kentlerin barındırdığı, toplumsal özelliği bulunan, kültürel, tarihi, estetik, rekreatif ve doğa parçası pek çok niteliğini baskılamaktadır. Özellikle kentlerin zamanımızda dönüşmeye başladığı ve önlem alınmazsa gelecekte kesinlikle dönüşeceği konsantr, sıkıştırılmış ve her şeyci yapısı bir kanser gibi kentlerdeki olumlu şeylerin bile olumsuzla dönüşmesine neden olmaktadır. Zira kentin sunduğu avantajlar ve fonksiyonlardan tat alarak yararlanabilmek ancak en az stres etkeni, zorluk ve mücadele ile ulaşılabilirlik, en fazla algılanabilirlik ve kullanımda en fazla kazanımın sağlanabilmesi ile mümkün olur.

Dünyada pek çok kentin, ülkemiz de ise neredeyse tüm kentlerin çok yoğun şekilde yaşadığı bu kaotik ortam hem manen hem de madden toplumsal etkiler ortaya çıkartmaktadır. Kentlerimizdeki uzun devreli plan eksikliği anlık kararların önünü açmakta, günü kurtarmak için yapılanlar da uzun vadede sorunlar doğurmaktadır. Bu günün mümkünleri, yarının sorunları olabilmektedir. Özellikle kentsel hafızaların korunmasında çok daha hassas davranılmak zorundadır. Anlık kararlar ve ihtiyaçlara acil çözümlerle kaybedilen kentsel değerlerin geri dönüşü çoğu zaman çok mümkün olamamakta, ya da çok büyük maddi kayıplara neden olmaktadır. Kentsel hafızanın tazeliğinin korunarak kentlerin gelişiminin planlanması toplumsal hafızaların bütününe teşkil eden milli hafızanın kent, medeniyet ve mimari hafıza ve tarzımızın da zarar görmesinin de önüne geçilmesine ve geleceğe taşınmasına vesile olacaktır. Ayrıca ileride çıkabilecek sorunların baştan önlenmesine, gelecekte dönüşümler için harcanacak yüksek miktarların önüne geçilmesine ve turizmden elde edilecek maddi getirinin de yükselmesine neden olacaktır.

Bu kapsamda Ordu ili, bölgenin önemli yerleşimlerinden birisidir. Hem tarihin çok eski medeniyetlerinden gelen, hem de milli hafızamıza ait şehircilik, sosyokültürel ve mimari değerleri barındıran illerden birisidir. Kent merkezinde yer alan kentsel sit alanı da bunun en açık göstergelerindedir. Ancak Türkiye'deki pek çok kentteki gibi Ordu kenti de potansiyelini ortaya çıkartmak ve değerlerini korumak konusunda sorunlar yaşamaktadır. Zaman zaman koruma çalışmalarında yavaş kalınmakta, yanlış kararlar alınmakta, yâda mevcut ve kısıtlı imkânlar ile yapılması arzulananın sadece bir kısmı gerçekleştirilmektedir. Bununla birlikte kentsel koruma ve potansiyeli değerlendirme konusunda olumlu ve geleceğe yönelik ümit var adımlar da atılmaktadır. Ancak değerlerin ortaya çıkartılması, hak ettikleri değere kavuşturulması, korunması, işlevlendirilmesi ve hem kent sakini, hem de turizm faydasına sunulması her açıdan önemli artılar kazandıracaktır.

Günümüz koruma anlayışı, kullanarak ve fonksiyon kazandırarak korumayı temel almaktadır. Bu yaklaşım, sahiplenilmeyi ve uygun bakım koşullarını getirdiği için aslında en etkin yöntemdir. Çalışma alanını oluşturan koruma bölgesi için bu tip bir koruma anlayışı özellikle oturtulmaya çalışılmamış olmakla birlikte, koruma alanının kent merkezindeki bir mahalle olması, tescilli yapıların pek çoğunun konut olarak kullanılıyor olmasını getirmiştir. Konut kullanımının dışında alanda kendiliğinden fonksiyon kazanmış veya restorasyon çalışmaları ile birlikte fonksiyon yüklenmiş sivil mimarlık örnekleri de yer almaktadır. Bu işlevlendirme yapıların ve dokunun korunmasına önemli katkı sağlamaktadır. Bu yaklaşımın yaygınlaştırılması ve alanın kültür turizmi odaklı bir alana dönüştürülmek üzere pek çok farklı fonksiyon ile alanın donatılması etkin bir koruma model oluşturacak ve bunu güçlendirecektir.

Alan için iki farklı dönemde hazırlanmış olan Koruma İmar Planları içlerinde önemli uygulama yönergeleri, ilke kararları ve kısıtlar barındırmaktadır. Ancak, alan içerisinde yeni yapılaşmaya kesin bir şekilde engel olmaması en önemli eksiği olarak görülmektedir. Ayrıca yıkılan ve yok olan yapılar yerine, orijinallerine uygun olarak değil de, genel mimari tarza uygun yeni yapı için izin veriliyor olması da alandaki bozulmayı ve kaybı olumsuz etkileyen bir diğer önemli nedendir. Bununla birlikte ihtiyaç duyulan kararlar için, değerlendirme ve kararların Trabzon'da yer alan Koruma Kurulu'ndan alınması sistemin etkin işlemlerini engellemektedir. Sit alanının kent içerisinde ve kullanılabilir durumdaki bir mahalle olması koruma kararlarının etkin şekilde uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Bu nedenle de koruma imar planı hükümlerine rağmen, yerleşim sakinleri ve kentsel yaşam koşulları öncelikli tutulmuştur.

Çalışma alanı olan Ordu Kentsel Sit Alanı içerisindeki dokuya ilişkin bazı öneriler şöyle sıralanabilir;

- Sit alanı, içerisinde yer alan anıtsal, sivil mimarlık örnekleri, çeşmeler, donatılar ve kendisine özgün planlaması da dahil tüm kültürel değerleriyle birlikte korunmalıdır.
- Sit alanında yer yer kaybolmuş, yer yer ise zarar görmüş sokak ve mahallelere ait tarihi ve kültürel dokunun yeniden tesis edilmesine çalışılmalıdır.
- Alanda yer alan ve tarihi, kültürel niteliğe sahip tüm yapıların bakımı yapılmalı ve özüne sadık kalınarak restore edilmelidir.
- Sivil mimarlık örneklerinin yeni ve işlevsel anlamlar ve kullanımlar kazanması sağlanmalıdır.
- Yerleşimdeki mevcut donatılar kaldırılarak özgün, kültürel ve tarihi doku ile uyumlu kentsel donatılar kullanılmalıdır.

- Sit alanı içerisinde doku ile uyumsuz olarak ve sonradan inşa edilmiş pek çok yapı mevcuttur ve sit alanının özgün karakteri ile örtüşmedikleri gibi karaktere zarar vermektedirler. Bu yapılar kaldırılmalı, yerleri diğer sosyal ve kültürel donatı ve fonksiyon alanlarına terk edilmelidir.
- Sit alanı zorunlu durumlar için de kullanılabilir şekilde yayalaştırılmalıdır. Bu alanın tarihi, geleneksel ve kültürel dokusunun korunması ve canlandırılmasına imkan tanıyacaktır. Aynı zamanda turistik niteliğini de destekleyerek gezi ve fotoğraf çekimine uygun sahneler ortaya çıkmasını sağlayacaktır.
- Alanda sosyal ve kültürel fonksiyonlar son derece azdır. Sit alanı içerisinde sosyal iletişim ve kültürel faaliyet ve organizasyonlar için alan niteliği ile uyumlu sosyal ve rekreatif kullanımlar artırılmalıdır.
- Alanda bölgenin kültürel alt yapısının anlaşılmasını sağlayacak ve turistik nitelik taşıyacak kültürel fonksiyonlar bulunmamaktadır. Alan içerisinde kültürel etkileşimi mümkün kılacak şekilde çeşitlendirilmiş fonksiyon alanları oluşturulmalıdır.
- Yerel zanaat ürünlerinin üretilmesi, sergilenmesi ve özendirilmesine ilişkin ticarethane, atölye veya müze bulunmamaktadır. Hem yöre halkının faydalanabileceği, hem de turizm faaliyetleri için değerlendirilebilecek yerel zanaat ürünlerinin üretimi ve satışını yapan ticarethaneler teşvik edilmelidir. Bu fonksiyon alanları aynı zamanda yerel kalkınma ve ekonomik getiriye de katkı sağlayacaktır.
- Sit alanının kendisine özgü ve tüm yaşanmışlıklarının getirdiği bir kimliği mevcuttur. Ancak yıllar içerisinde bu kimlik deformasyona uğramış ve hatta alan kimliğini yitirmiştir. Tarihi kimlik yerleşime yeniden kazandırılmalıdır
- Alan şehri görüş alanı içerisine alan yüksek bir konumda yer almaktadır. Bu özellikleri nedeniyle de ziyaretçilerine görsel şölen sunan vista noktaları bulundurmaktadır. Alandaki seyir zevkini artıracak, hem yapıları kullananlar hem de turistler için çekici unsur olacak vista noktaları belirlenmeli ve ortaya çıkartılarak değerlendirilmelidir.
- Sit alanı ana yol ve bağlantılı pek çok sokaktan oluşmaktadır. Alanda alternatiflere sahip gezi rotaları oluşturulmalı ve bu rotalar turizm, bisiklet, yürüyüş, fotoğrafçılık gibi amaçlar için değerlendirilmelidir.
- Sit alanını kapsayan gezi rehberi, haritası ve tanıtıcı broşürler hazırlanmalıdır.
- Yıkılmış veya büyük oranda tahrip olmuş yapılardan özellikle önem arz edenleri aslına bağlı kalarak yeniden inşa edilmelidir.
- Yerel yönetimler ve koruma kurulu arasında eşgüdüm sağlanmalı, iş birliği artırılmalıdır.
- Yerel yönetimler ile üniversite işbirliği geliştirilmelidir. Üniversitenin ilgili bölümleri ile bağlantı kurulmalı, ortak çalışma ortamları tesis edilmelidir.
- Yenilenmesine başlanan Koruma Amaçlı İmar Planı hızla tamamlanmalı ve hayata geçirilmelidir.

Alan Ordu ili için büyük öneme sahiptir. Alanda gerçekleştirilecek restorasyon ve kimlik kazandırma çalışmaları hem kent hafızasının yeniden canlandırılması ve aktarımını sağlayacak, hem de kültürün yaşatılmasını mümkün kılacaktır. Ayrıca doğa turizmi ile Karadeniz bölgesinde önemli yere sahip olan ilin tarihi nitelikleri ile de anılmasını sağlayacaktır. Kent içindeki böylesi bir yerleşim kent turizmini canlandıracak, kentin tanınırlığı ve turistik popülaritesini artıracaktır.

Kaynakça

- [1] Uysal, A., B., 2013. Katılımcı Senaryo Tekniği Yardımıyla Tarihi Kentsel Alan İçin İyileştirme Stratejisinin Belirlenmesi. METU JFA, 30:2, s137-162.
- [2] Karaçor, K., E., 2014. Place Making Approachment to Accomplish Social Sustainability. European Journal of Sustainable Development, Cilt.3, Sayı.4, (253-262).
- [3] Türk, S., 2017. Beypazarı Kent Kimliğinin Bilişsel Haritalama Yöntemi İle Değerlendirilmesi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, Cilt 9, Sayı 19.
- [4] Ulu, A., Karakoç, İ., 2004. Kentsel Değişimin Kent Kimliğine Etkisi. Planlama Journal of the Chamber of City Planners, Cilt 3, Sayı 29, s59-66.
- [5] Oğuz, G., P., Aksulu, I., 2007. Adana Tepebağ'daki Tarihi Yerleşim Dokusunun İncelenmesi, Koruma Sorunları ve Öneriler. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 22, No 2.
- [6] Ünlü, T., 2009. Kentsel Dönüşüm Sürecinin Tasarlanması: Tarsus Tarihi Merkezi, Planlama Dergisi (3-4) 145-57.
- [7] Erdoğan, A., Özkök, M., K., 2017. Kentsel Korumada Detaylandırılmış Koruma Potansiyel Matrisinin Kullanılabilirliği. METU JFA, 34:2, 93-123.
- [8] Kuter, N., Erdoğan, E., 2008. Çankırı Kentsel Sit Alanı Kaynak Potansiyelinin Saptanmasında Bir Yöntem. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5 (1).

- [9] Pendlebury, J. (1999). The Conservation of Historic Areas in the UK: A Case Study of "Grainger Town", Newcastle Upon Tyne, *Cities*, 16(6): 423-433.
- [10] Delafons, J. (1997). *Politics and Preservation: A Policy History of the Built Heritage 1882-1996*, E & FN Spon, First Edition, London.
- [11] Kanlı, İ., B., 2014. Kültürel Mirasın Korunması ve Sürdürülebilirlik Arasındaki Paradoks. 8 Kasım Dünya Şehircilik Günü 38. Kolokiyumu, *Bildiriler Kitabı Cilt 1*, Sayfa: 359-376.
- [12] Karagüler, S., Korgavuş B. (2014) Kent Kimliğinin Kent Peyzajı Üzerinde Oluşturduğu Etkiler, Silüetler, Görünümler ve Dengeleri; *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*; Part: C, *Tasarım ve Teknoloji*; 2(2): 203-212 (2014).
- [13] Karaslan, Ç. (2010) *Tarihi Kentlerde Kimliksizleşme Sorunu ve Bir Çözüm Yolu Olarak Kentsel Canlandırma Projeleri*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Ankara.
- [14] Kiper, P. (2004) *Küreselleşme Sürecinde Kentlerimize Giren Yeni Tüketim Mekanları Ve Yitirilen Kent Kimlikleri*, TMMOB Şehir Plancıları Odası Yayını, ISSN 1300 – 7319, Sayı: 30, 2004/4.
- [15] Uslu, A. Kiper, T. 2006. Turizmin Kültürel Miras Üzerine Etkileri: Beypazarı/Ankara Örneğinde Yerel Halkın Farkındalığı. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3(3).
- [16] Küçük, A., A. (2010) *Küreselleşme ve Tarihi Alanlarda Dönüşüm: İstanbul- Tarlabası Örneği*; Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şehir ve Bölge Planlama Anabilim Dalı, Kentsel Koruma ve Yenileme Programı, İstanbul.
- [17] Enç, G. (2009) *Tarihi Kent Dokusunda Yeni Yapı Tasarım Ölçütleri ve Fener Senti Örneğinde Uygulanabilirliğin İrdelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mimarlık Anabilim Dalı, Mimari Tasarım Programı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [18] Özden, Ö., E., 2006. 'Kentsel Sit Alanı' İlanı 'Mutlak Korunuyor' Anlamına Geliyor Mu? *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 21*, No 4.
- [19] Kahya, N., C., Sağsöz, A., 2004. *Kentsel Sitlerde Değişim: Doğu Karadeniz Bölgesi Kentsel Sitleri*. Planlama, sayı 4.
- [20] Anonim (2014) *Ordu İli Yüz Ölçümü*, Harita Genel Müdürlüğü.
- [21] Anonim (2015) *Ordu İli Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Veri Tabanı (ADNKS)*, TUİK.
- [22] Anonim (2013) *Ordu İli Doğa Master Planı 2013-2023*.
- [23] Anonim (2016) *Türkiye Nüfus İl, İlçe, Köy ve Mahalle Nüfusları*
- [24] Anonim (2006) *Kentsel Sit Alanı*. Ordu Belediyesi İmar Müdürlüğü Sunusu, II. Tarihi Ordu Evleri Kurultayı, 5-6 Mayıs, Ordu.
- [25] Uçkun, E., 1987. *Ordu Koruma İmar Planı Hükümleri*. Ordu Belediyesi.
- [26] Google Earth, 2018. *Ordu kentine ait uydu görüntüsü*. E.T: 28.02.2018
- [27] Ordu Büyükşehir Belediyesi, 1987. *Koruma Amaçlı İmar Planı*.
- [28] Ordu Belediyesi, 2009. *Tarihi Ordu Evleri Envanteri*. Ordu Belediyesi ve Ordu Mimarlar Odası, 159 sayfa, Ordu.
- [29] Atabeyoğlu, Ö. (2011) *Ordu Kenti Yapısal Peyzaj Karakter Analizi ve Kentsel Planlama Stratejileri*. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [30] URL 2018a. Ordu Fotoğrafı. <https://www.tarihtarih.com/?Syf=4&Fa=2&Id=223822> (ET: 15.07.2018)
- [31] URL 2018b. Ordu Fotoğrafı. <http://www.karadenizfan.com/ordu/> (ET: 15.07.2018)
- [32] Ordu Valiliği, 2018. *Ordu'nun Tarihçesi*. <http://www.ordu.gov.tr/ordunun-tarihcesi>, (E.T. 27.02.2018).
- [33] URL 2018c. Ordu Fotoğrafı. http://www.ordukentgazetesi.com/image_gallery_detail.php?id=9 (E.T. 27.02.2018).
- [34] Kan, H., 2009. *Taraklı Yerleşimindeki Tarihi Dokunun Sürdürülebilirliği Bağlamında Kentsel Koruma Ve Geliştirme Stratejileri*. Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [35] Demir, 2007. Necati Demir, "Ordu İlinin Eski Adı 'Kotyora' ve Tarihî Alt Yapısı", *Türkojoloji Araştırmaları Dergisi*, 14(2), 2007, s. 179-180.

- [36] URL 2019. <http://ordu.gov.tr/ordunun-tarihcesi> [Eriřim tarihi Nisan 10, 2018].
- [37] Özgür, T., Kocatürk, F. 2018. Ordu Kentsel Sit Alanının Doku Özellikleri Üzerine Bir İnceleme. *Cihannüma Tarih ve Coğrafya Araştırmaları Dergisi* Sayı IV/2 – Aralık 2018, 83-113.
- [38] KAİP, 1988. Koruma Amaçlı İmar Planı. Ordu Belediyesi.
- [39] KAİP, 2006. Koruma Amaçlı İmar Planı. Ordu Belediyesi.

Mefenamik Asitin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Emine Coşkun^{*1}, Sümeyye Kırkinci Yılmaz¹, Nursel Açar Selçuki²

^{*1} Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, SAMSUN
² Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İZMİR

(Alınış / Received: 09.07.2018, Kabul / Accepted: 11.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 02.09.2019)

Anahtar Kelimeler

Mefenamik asit,
Non steroid
antiinflatuvar ilaç,
Kare dalga voltametri,
Yoğunluk fonksiyoneli
teorisi

Özet: Mefenamik asit (MEF) Nonsteroid Anti İnflammatuvar İlaçlardan (NSAİ), fenamik asit grubunun bir üyesi olup analjezik, antipiretik ve antiinflatuvar bir ilaçtır. Genellikle adet döngüsü ağrılarını gidermek amaçlı kullanılmasının yanı sıra osteoartrit, romatizmal artrit ve spor yaralanmalarında da ağrıyı azaltmak için kullanılabilir. MEF'in Alzheimer hastalığı ve beyin tümörü tedavisinde de kullanılabileceği üzerine yapılan çalışmalar sonucunda dikkatleri üzerine çekmiştir ve oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu çalışmada MEF'in B-R tamponunda pH 2,5-12,0 aralığında, asılı cıva damla elektrodundaki voltametik davranışları kare dalga voltametri (SWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. SWV ve CV çalışmalarında MEF için iki katodik pik (-0,472 V ve -1,220 V) gözlemlenmiştir. Elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli üzerine pH, tarama hızı ve frekans etkisi incelenerek asılı cıva damla elektrodu üzerinde meydana gelen indirgenme reaksiyonu üzerinde durulmuştur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile yapılan hesapsal çalışmalar da reaksiyonun kendiliğinden oluştuğu gösterilmiştir.

Investigation of the Electrochemical Behavior of Mefenamic Acid

Keywords

Mefenamic acid,
Nonsterid
antiinflammatory drug,
Square wave voltammetry,
DensityFunctionalTheory.

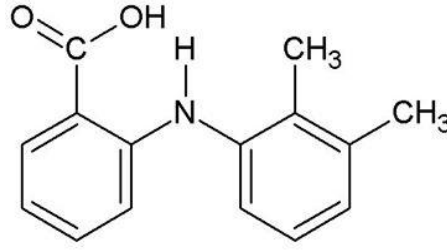
Abstract: Mefenamic acid (MEF) a non steroid antiinflammatory drug (NSAID), is a member of fenamate group which is used for analgesic, antipyretic and antiinflammatory effects. Besides the use of pain including menstrual pain, it is also used to relieve the symptoms of osteoarthritis, rheumatoid arthiridis and sports injuries. MEF attract attentions due to the studies on usage of MEF for Alzheimer disease and glioma and it has wide range of use. In this study, the voltammetric behaviour of MEF was investigated on hanging drop mercury electrode by using square wave voltammetry (SWV) and cyclic voltammetry (CV) methods in B-R buffer solutions which were between pH 2.5 and 12.0. Two cathodic peaks (-0.472 V and -1.120 V) were observed in SWV and CV measurements. Reduction reaction of MEF was researched by investigating the impact of pH, scan rate and frequency on peak current and peak potential. Density functional theory calculation shave revealed that there action occurs spontaneously.

1. Giriş

Nonsteroid antiinflatuvar ilaçlar (NSAİ) genel anlamda antipiretik, analjezik, antiinflatuvar etkiler nedeniyle kullanılmaktadırlar [1]. NSAİ'ler hücre çoğalmasını ve kolon kültürlü kanser hücrelerindeki hücre ölümlerini azaltarak ve kanser içerikli kolon tümörlerinin sayısı ve ebatlarını azaltarak antitümör ve büyük bir kemopriventif etki sergilerler. Bu ilaçlar aynı zamanda antitümör ilaçların etkinliğinde de önemli bir role sahiptirler [2,3].

İlaç olarak kullanılan NSAİ'lerin büyük çoğunluğu, aspirin, indometasin, diklofenak, mefenamik asit ve ketoprofen, flurbiprofen, naproksen, ibuprofen gibi bütün profenler de dahil olmak üzere, karboksilik asit fonksiyonel grubu içermektedirler[4]. Bunlardan biri olan mefenamik asit (MEF), nonsteroid antiinflatuvar ilaçlardan fenamik asit grubunun bir üyesidir ve o-klorobenzoik asitin 2,3-ksilidin ile potasyum karbonat

varlığında mefenamik asitin potasyum tuzunu vermek üzere girdiği kondenzasyon tepkimesi sonucunda sentezlenir[5].



Şekil 1. MEF [2-(2,3-dimetil fenil) amino benzoik asit]'in molekül yapısı

MEF (Şekil 1) romatizmal artrit, eklem dışı romatizma ve spor yaralanmaları gibi birçok hastalıkların semptomlarını rahatlatmak için, orta derece hafif ağrılı durumlarda, baş ağrılarında, diş ağrılarında, operasyon sonrası ve doğum sonrası ağrılarda, adet ağrılarında ve osteoartrit gibi eklem hastalıklarında kullanılır [6,7]. Birçok NSAİ'yle kıyaslandığında MEF bağışıklık sistemini uyarıcı özelliğe sahiptir ve iltihaplanmalara karşı aktivite sergiler. Ayrıca akut solunum yolları hastalıkları tedavisinde de kullanılmaktadır [7]. Aynı zamanda, insan kanser hücrelerine karşı (göğüs kanseri, mesane kanseri, küçük olmayan akciğer karsinoma hücresi) çoğalmayı önleyici etki gösteren bir ilaçtır [8].

MEF için spektrofotometri, flurometri, sıvı kromatografi, kemülüminisans gibi çeşitli tayin metodları geliştirilmiştir. Bu metodlar genellikle karmaşık ve zaman alıcı metodlardır. Çünkü ekstraksiyon ve türetme işlemi gerektirmektedir. Elektroanalitik metodlar ise genellikle daha basit ve duyarlı metodlardır. Bu nedenle MEF'in elektroanalitik çalışmalarına olan ilgi oldukça artmıştır [9].

Elektrokimyasal teknikler geniş yelpazede birçok ilacın tayini için doğrudan uygulanarak kullanılmaktadır. Ek olarak elektrokimyasal tekniklerde ilaçların elektrot mekanizmasına bağlı olarak tayinleri yapılmaktadır. İlaçların redoks özellikleri onların metabolik yolları, redoks süreçleri ve farmakolojik aktiviteleri hakkında bilgi verebilir [10].

Bu çalışmada MEF'in B-R tamponunda pH 2,5-12,0 aralığında, asılı cıva damla elektrodundaki voltametrik davranışları kare dalga voltametri (SWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen pik akımı ve pik potansiyeli üzerine pH, tarama hızı ve frekans etkisi incelenerek cıva elektrodu üzerinde meydana gelen indirgenme reaksiyonu üzerinde durulmuştur.

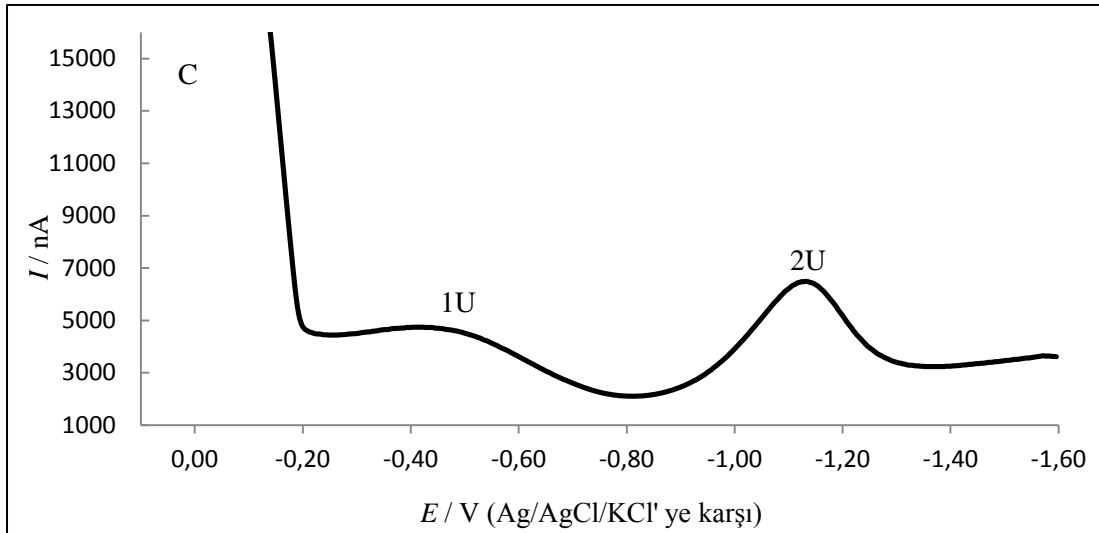
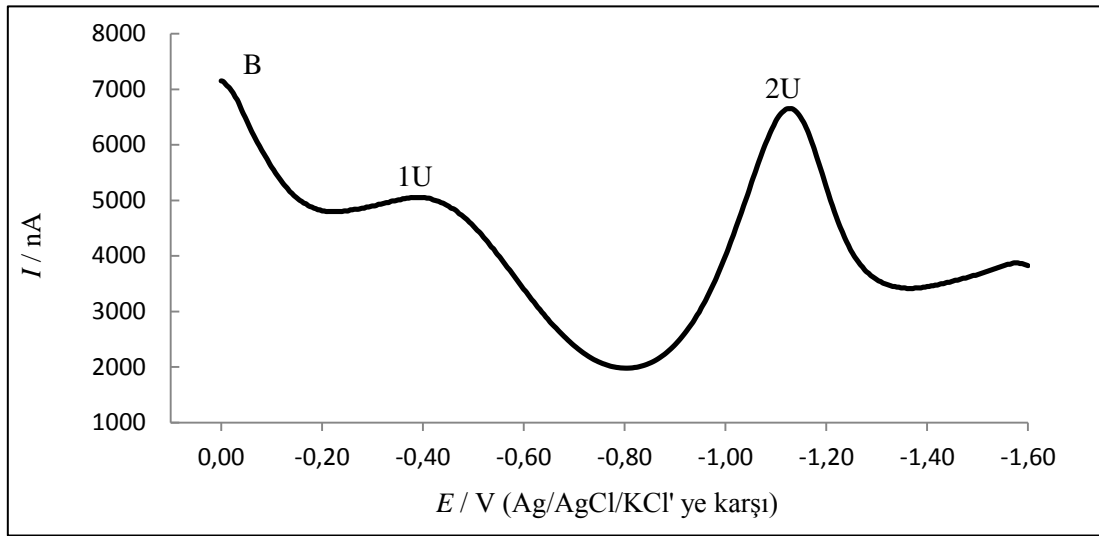
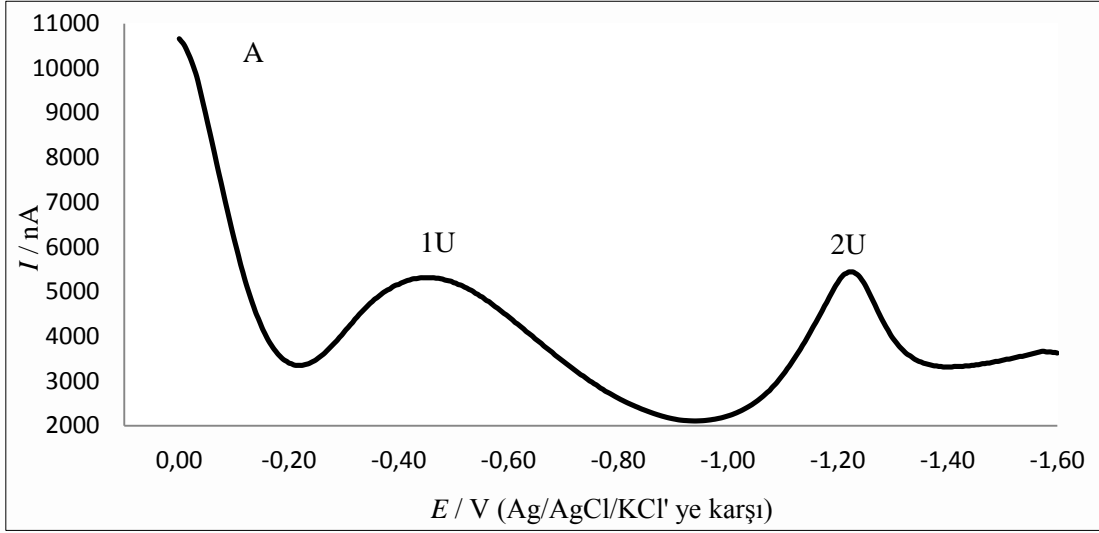
2. Materyal ve Metot

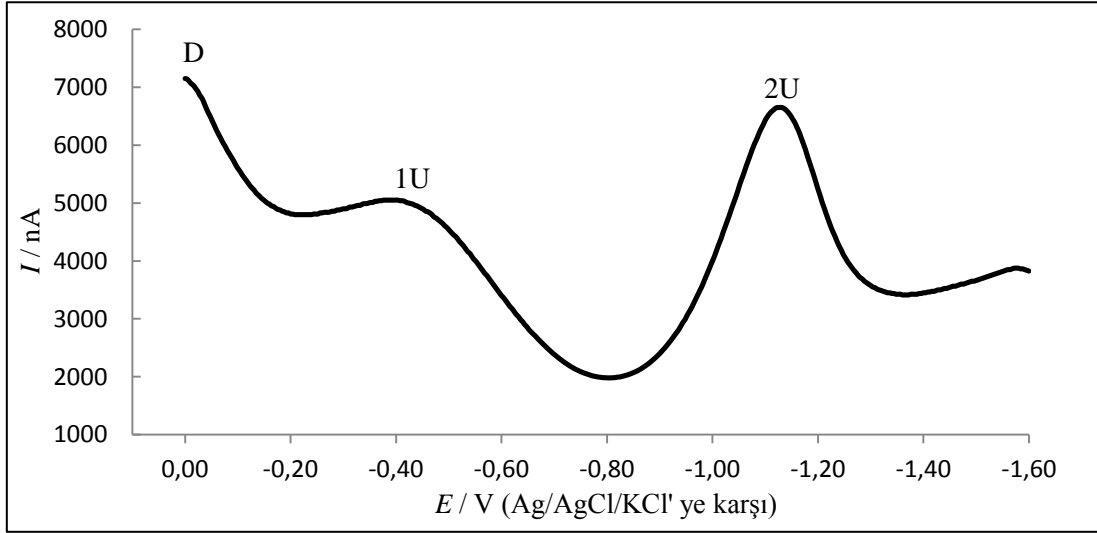
Voltametrik çalışmalar, EG&G PARC Model 303A üç elektrotlu sisteme bağlı EG&G PAR Model 384B polarografik analizör ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak statik cıva damla elektrodu (SMDE), referans elektrot olarak Ag I AgCl I doygun KCl ve ikincil elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. İncelenecek maddelerin çözeltileri ultra saf suda hazırlanmıştır. Destek elektrolit olarak Britton-Robinson (B-R) tamponu (pH 2,5-12) kullanılmıştır. Mefenamik asit Sigma'dan satın alınmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Yapılan voltametrik çalışmalarda, çalışma hücrelerine 10 mL B-R tampon çözeltisi konularak 300 s süreyle azot gazı geçirilmiş ve elde edilen voltamogram kaydedilmiş (blank), daha sonra mefenamik asite ait voltamogramlar elde edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Kare dalga voltametri(SWV) çalışmaları

MEF'in kare dalga voltamogramları farklı pH'larda (pH 5,7,9,11) alınmıştır (Şekil 2). Bunun için incelenen pH'da olan B-R tampon çözeltisinden 10 mL alınarak voltametri hücresine konulmuş ve 300 saniye azot gazı geçirildikten sonra Blank için voltamogram alınmıştır. Daha sonra hücredeki derişimi 5×10^{-5} M olacak şekilde MEF çözeltisi eklenerek SWV voltamogramları elde edilmiş ve tüm pH değerlerinde iki tane indirgenme piki gözlenmiştir. Bu piklerden birincisi adsorpsiyon piki, diğeri ise MEF'in indirgenmesine ait olan piktir.

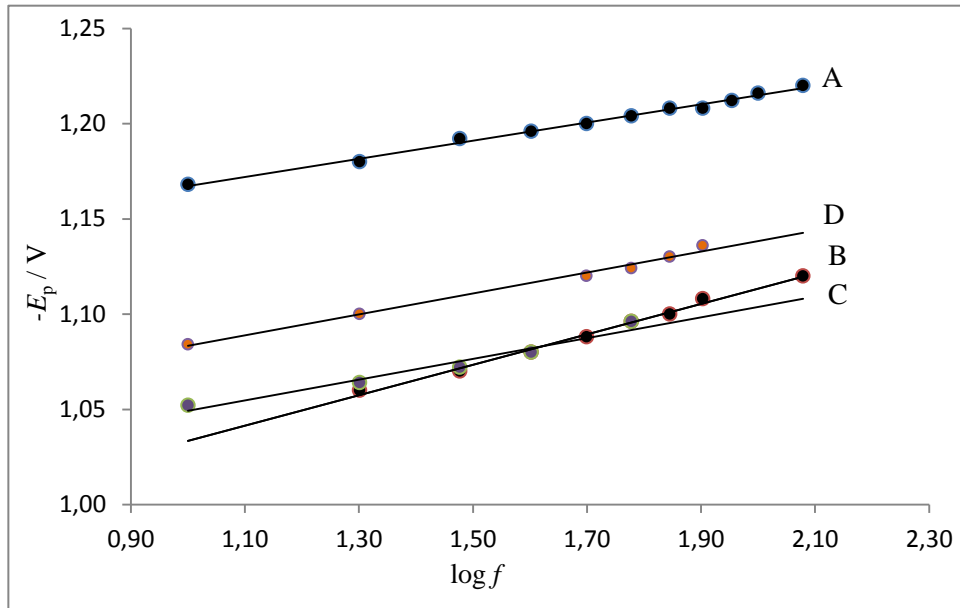




Şekil 2. 5×10^{-5} M MEF'in A) pH 5,0 B) pH 7,0 C) pH 9,0 D) pH 11'de kare dalga voltamogramları. 1U adsorpsiyon piki; 2U MEF'in indirgenme piki (DeneySEL şartlar frekans; 120 Hz, damla boyu; orta, denge süresi 5 s)

Şekil 2'de görüldüğü gibi MEF'e ait 1U ve 2U olmak üzere iki indirgenme piki gözlemlenmiştir. pH 5,0'da adsorpsiyon piki -0,472 V ve indirgenme piki -1,220 V'da, pH 7,0'da adsorpsiyon piki -0,440 V ve indirgenme piki -1,120 V'da, pH 9,0'da adsorpsiyon piki -0,484 V ve indirgenme piki -1,124 V, pH 11,0'da adsorpsiyon piki -0,452 V ve indirgenme piki -1,152 V'da gözlemlenmiştir.

B-R tamponunda, 5×10^{-5} M MEF'in pik potansiyeline frekansın etkisi pH 5, 7, 9, 11 değerlerinde incelenmiştir. SWV'den elde edilen verilere göre frekansın logaritmasına ($\log f$) karşı pik potansiyelinin ($-E_p$) grafikleri Şekil 3'de verilmiştir.



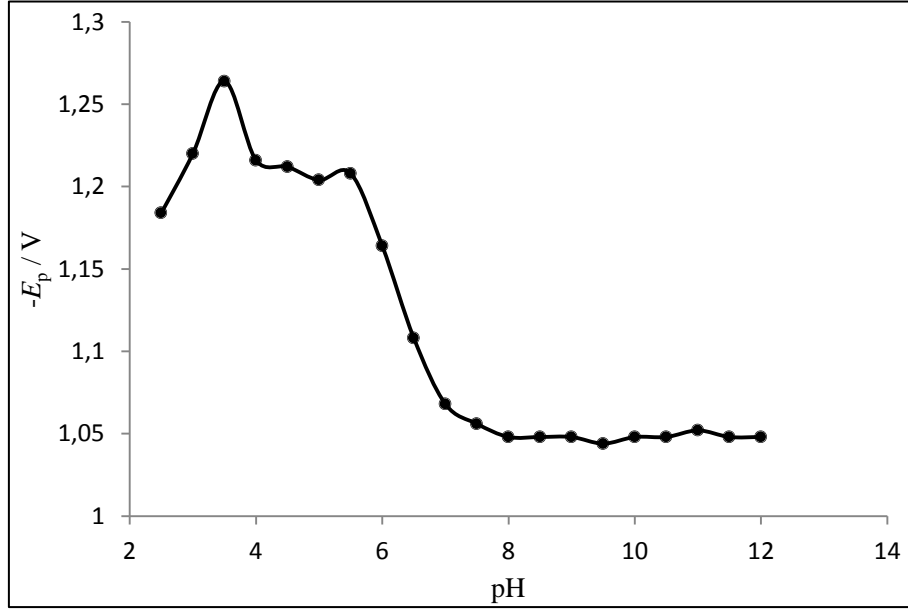
Şekil 3. 5×10^{-5} M kare dalga voltametrisinde A) pH 5,0 B) pH 7,0 C) pH 9,0 D) pH 11,0'da pik potansiyelinin ($-E_p$), frekansın logaritmasına karşı grafiği

pH 5, 7, 9 ve 11'de artan frekans aralığında (20-120 Hz), frekansın logaritmasına karşı pik potansiyeli ($-E_p$) grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denklemleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. B-R tamponunda MEF' in indirgenme potansiyeli ($-E_p$)- $\log f$ ilişkisine ait regresyon analiz sonuçları

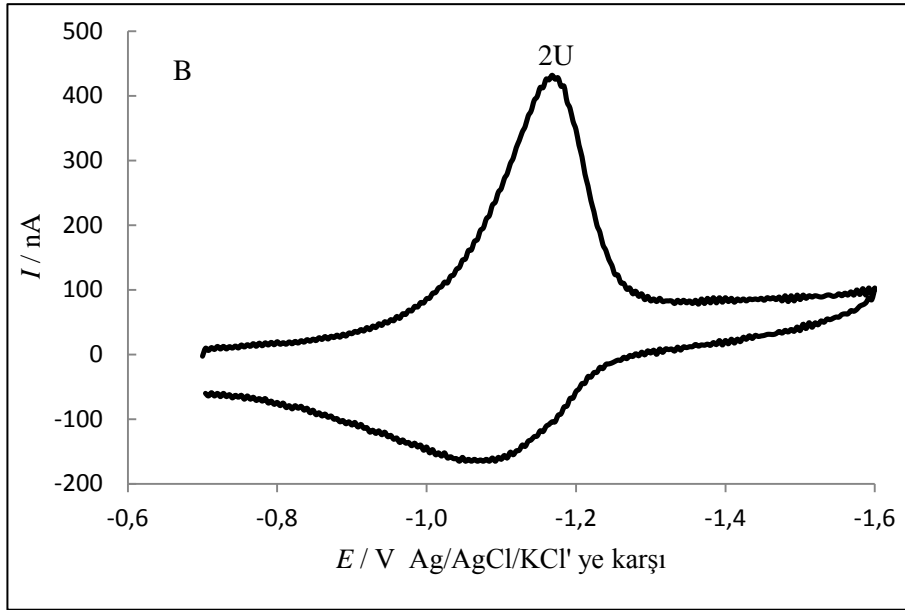
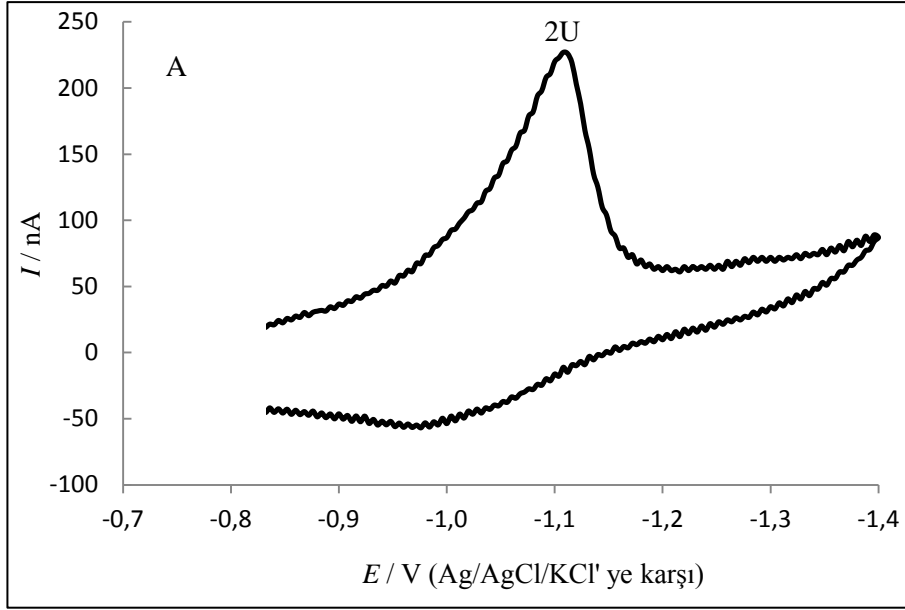
pH	Doğru Denklemi	Korelasyon katsayısı (r)	Doğrusallık aralığı (mV/s)	αn
5	$-E_p = 0,047 \log f + 1,119$	0,996	10 -120	1,231
7	$-E_p = 0,079 \log f + 0,954$	0,997	20 -120	0,748
9	$-E_p = 0,055 \log f + 0,995$	0,980	10 -120	1,075
11	$-E_p = 0,052 \log f + 1,031$	0,998	10 -120	1,135

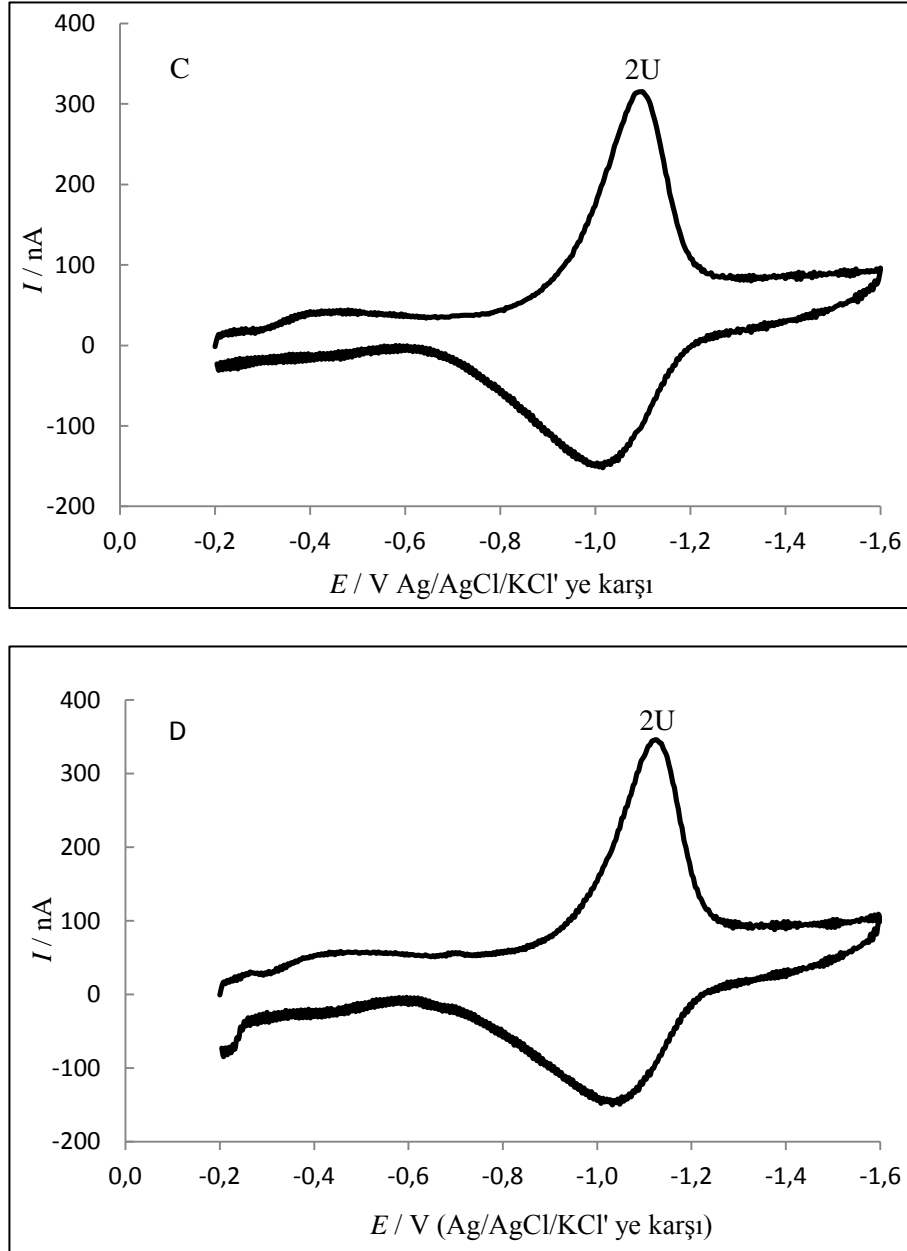
Ayrıca MEF'in elektrot reaksiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla SWV yöntemi kullanılarak pik potansiyeli (E_p)'nin pH ile değişimi incelenmiştir. 5×10^{-5} M MEF'in B-R tamponunda pik potansiyeli üzerine pH'nin etkisi Şekil 4'de verilmiştir.

**Şekil 4.** 5×10^{-5} M MEF'in pik potansiyelinin ($-E_p$), pH ile değişimi

3.2. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

5×10^{-5} M MEF'in B-R tamponunda dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Farklı pH (5, 7, 9, 11) değerlerinde alınan voltamogramlar şekilde verilmiştir.





Şekil 5. 5×10^{-5} M MEF'in A) pH 5,0 B) pH 7,0 C) pH 9,0 D) pH 11,0'da B-R tamponunda kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Deneysel şartlar:tarama hızı 400 mV/s, damla boyu orta ve denge süresi 5 s) pH 5,0' de (-1,108 V), pH 7,0'da (-1,168 V), pH 9,0'da (-1,092 V), pH 11,0'da (-1,124V).

5×10^{-5} M MEF'in pik akımı logaritmasının ($\log I_p$), tarama hızının logaritması ile ($\log v$) değişimi için elde edilen doğrusal regresyon analizleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. B-R tamponunda MEF'in $\log v$ - $\log I_p$ ilişkisine ait doğrusal regresyon analizi sonuçları

pH	Doğru Denklemi	Korelasyon katsayısı (r)	Doğrusallık aralığı (mV/s)
5	$\log I_p = 0,915 \log v + 0,066$	0,999	100 -1000
7	$\log I_p = 1,084 \log v - 0,461$	0,997	100 -400
9	$\log I_p = 1,070 \log v - 0,390$	0,993	50 -1000
11	$\log I_p = 1,077 \log v - 0,406$	0,998	50 -400

4. Tartışma ve Sonuç

MEF'in voltametrik davranışları B-R tamponunda pH 5, 7, 9, ve 11'de kare dalga voltametri yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 2.'de verilmiştir. Buna göre MEF'in kare dalga voltamogramlarında iki indirgenme piki gözlenmiştir. Bunlardan ilki 1U (-0,440 V) adsorpsiyon piki, ikincisi ise 2U(-1,120 V) MEF' in indirgenme pikidir.

SWV deneylerinde yer alan frekans, tersinir bir sistem için alınan veya verilen e^- sayısı hakkında bilgi veren, tersinmez sistemler için αn değerlerinin tahmin edilmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Aynı zamanda pik akımının şekli ve analitik duyarlılığı hakkında bilgi verir [11].

Aşağıda verilen eşitlik potansiyel ve frekans arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır;

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = - \frac{2,303RT}{\alpha nF}$$

n : alınan verilen elektron sayısı

α : yük transfer sabiti

$-E_p$ - $\log f$ grafiğinin eğiminden αn değerleri yukarıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır. Tablo 2'de MEF için B-R tamponunda SWV sonuçlarına göre hesaplanan αn değerleri görülmektedir.

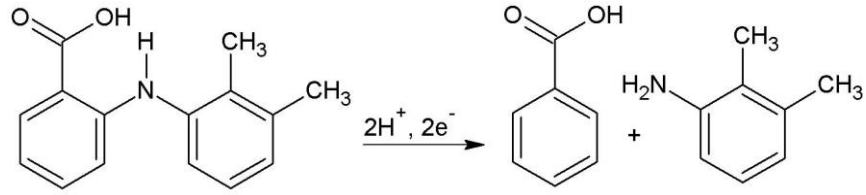
Pek çok organik madde cıva yüzeyinde adsorbe olabilir. Elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayının varlığı elektrot reaksiyonlarını değişik şekillerde etkiler ve difüzyon akımına dayalı eşitlikler ile belirlenen elektrokimyasal davranışlardan sapmalara neden olur. Bu nedenle organik maddelerin elektrokimyasal davranışları incelenirken adsorpsiyon etkisi mutlaka kontrol edilmelidir [11]. Bunun için dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır.

Asidik ortamda CV çalışmasında MEF için anodik pik gözlenmemiştir. Bu durum MEF'in pH 5,0 tamponunda tersinmez olduğunu göstermektedir (Şekil 5A). pH 7, 9 ve 11 için ise MEF'e ait olan CV voltamogramları incelendiğinde anodik pik gözlenmiş ve ayrıca tarama hızı artışı ile katodik pik potansiyeli daha negatif değerlere kaymıştır. Bu durum bazik pH'larda MEF'in indirgenme reaksiyonunun yarı tersinir olduğunu belirtmektedir.

B-R tamponunda MEF'in pH 5, 7, 9, ve 11' de indirgenme işleminin adsorpsiyon kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu araştırılmıştır. Difüzyon kontrollü sistemler için elde edilen $\log I_p - \log v$ grafiğinin eğimi $x = 0,5$ değerine yakın iken adsorpsiyon kontrollü sistemler için $\log I_p - \log v$ grafiğinin eğimi $x = 1,0'$ a yakındır [12,13]. Çizelge 2'ye göre elde edilen eğim değerleri 1'e yakın olduğu için MEF'in indirgenme reaksiyonunun incelen tüm pH değerlerinde adsorpsiyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Şekil 4'deki $-E_p$ -pH değişimi incelendiğinde pH 2-8 aralığında değişim olduğu, 8-12 aralığında ise pek bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. $2 < \text{pH} < 6$ aralığında MEF'in pik potansiyeli daha negatif değerlere kayarken, $6 < \text{pH} < 8$ aralığında daha pozitif değerlere kaymış ve $8 < \text{pH} < 12$ aralığında ise hemen hemen değişmemiştir. Bu durum MEF'in $2 < \text{pH} < 6$ aralığında indirgenmesinde hidrojen iyonlarının, $6 < \text{pH} < 8$ aralığında hidroksil iyonlarının etkili olduğunu ve hatta indirgenme reaksiyonunu katalizlediği, pH 8'den sonra ise toplam indirgenme reaksiyonunun ortamın pH değerinden etkilenmediğini göstermektedir.

Elde edilen veriler doğrultusunda optimum pH değeri olan 5 için MEF'in indirgenme reaksiyonu tersinmezdir. Tersinmez tepkimeler için $\alpha=0,5$ kabul edilebildiği için asidik ortamda MEF'in indirgenmesine ilişkin önerilen indirgenme reaksiyonu pH 5'de, muhtemelen $2 e^-$ ve $2 H^+$ ile gerçekleşmektedir [14]. Önerilen reaksiyon Şekil 6 ile verilmiştir.

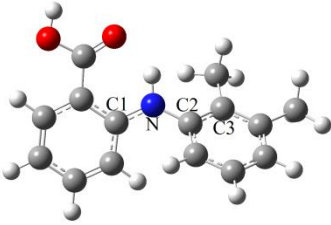
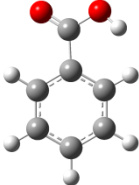
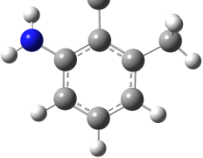


Şekil 6. MEF'in B-R 5 tamponunda önerilmiş indirgenme reaksiyonu

Moleküllerin geometrik yapılarının aydınlatılması ve Şekil 6'daki reaksiyon enerjisinin hesaplanabilmesi için kuantum kimyasal hesaplamalar yapıldı. Hesaplamalarda Spartan08 [15], Gaussian09 [16] and Gaussview5.0 [17] yazılım paket programları kullanıldı. Şekil 6'daki moleküller, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)[18] kullanılarak suda optimize edilmiş ve en kararlı yapıları Tablo 3'de gösterilmiştir. DFT hesaplamalarında hibrit B3LYP fonksiyoneli (Becke'sthree-parameter nonlocal Exchange functional [19, 20], Lee-Yang-Parr's correlation function [21]) 6-31G(d,p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. DFT hesaplamalarında, çözücü etkisini incelemek için Polarize Sürekli Hal Çözücü Modeli (PCM) [22, 23] kullanıldı.

Moleküllerin dipol momentleri, elektronik ve sıfır noktası enerjileri toplamı (E+ZPE), 25°C'deki elektronik ve serbest enerjileri, şekil 6'daki reaksiyona ait kararlık enerjisi ve 25°C'deki Gibbs serbest enerjisi Tablo 3 de verilmiştir. MEF molekülünde, N ile birbirine bağlı iki benzen halkasının planar yapıda olmadığı görülmüştür. C1-N-C2-C3 torsiyon açısı 140.44 derecedir. Şekil 6'daki reaksiyonun kararlılık enerjisi incelendiğinde, negatif değerler elde edilmiştir. Bu durum reaksiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir. 25°C'deki reaksiyon serbest enerjisi de negatif olup, bu sıcaklıkta reaksiyon oluşumu kolaylaşmıştır.

Tablo3. İncelenen moleküllerin suda B3LYP/6-31G(d,p) metoduyla hesaplanan dipol momentleri (μ), elektronik ve sıfır noktası enerjileri toplamı (E+ZPE), elektronikve termal serbestenerjileri (E+ Δ G), reaksiyonun 0 K'deki kararlılık enerjisi (ΔE_k) ve reaksiyonun 298 K'deki kararlılık enerjisi ($\Delta\Delta G$)

Moleküller	μ (D)	E+ZPE (E+ Δ G) (Hartree)	^a ΔE_k ^b ($\Delta\Delta G_k$) (kcal/mol)
MEF 	0,54	-785,632206 (-785,676779)	-249,4 (-261,6)
Benzoik asit 	6,04	-420,719726 (-420,751714)	
2,3-dimetilanilin 	2,12	-366,088267 (-366,121167)	

^a $\Delta E_k = (E+ZPE)_{\text{ürünler}} - (E+ZPE)_{\text{reaksiyona girenler}}$
^b $\Delta\Delta G_k = (E+\Delta G)_{\text{ürünler}} - (E+\Delta G)_{\text{reaksiyona girenler}}$

Teşekkür

Kuantum kimyasal hesaplamaların gerçekleştirilmesinde Fen Cluster bilgisayar donanımından yararlanmamızı sağlayan, Ege Üniversitesi Fen Fakültesine çok teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Santini, A. O., Pezza, H. R., Pezza, L. 2007. Development of a potentiometric mefenamate ion sensor for the determination of mefenamic acid in pharmaceuticals and human blood serum, *Sensors and Actuators B*, 128, 117–123.
- [2] Bukkitgara, S. D., Shettia, N. P., Nayaka, D. S., Bagehallia, G. B., Nandibewoor, S. T. 2014. Electrochemical sensor for the detection of mefenamic acid in pharmaceutical sample and human urine at glassy carbon electrode, *Der Pharma Chemica*, 6(2), 258-268.
- [3] Kianipour, S., Asghari, A. 2013. Room temperature ionic liquid/multiwalled carbon nanotube /chitosan-modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of Ascorbic Acid, Uric Acid, Acetaminophen, and Mefenamic Acid, *Ieee Sensors Journal*, 13(7), 2690-2697.
- [4] Xu, S., Rouzer, A., Marnett, L. 2014. Oxicams, a class of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs and beyond, *International Union of Biochemistry and Molecular Biology*, 66, 803-811.
- [5] Kar, A. 2000. *Medicinal Chemistry*, New Age International Publishers, 4th edition, 294.
- [6] Hajjizadeh, M., Jabbari, A., Heli, H., Moosavi-Movahedi, A. A., Haghgoo S. 2007. Electrocatalytic oxidation of some anti-inflammatory drugs on a nickel hydroxide-modified nickel electrode, *Electrochimica Acta*, 53, 1766–1774.
- [7] Kormosha, Zh. A., Matviichuka, O. Yu., Bazal, Ya. R. 2014. Extraction spectrophotometric determination of mefenamic acid in pharmaceutical preparations, *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 960–964.

- [8] Moreira, R. B., Teixeira, J. A., Furuyama-Lima A. M., Souza N. C., Siqueira, A. M. 2014. Preparation, characterization and evaluation of drug-delivery systems, pectin and mefenamic acid films, *Thermochimica Acta*, 590, 100–106.
- [9] Jamal, M. A., Khosa, M. K., Rashad, M., Bukhari, I. H., Naz, S. 2014. Studies on molecular interactions of some sweeteners in water by volumetric and ultrasonic velocity measurements at $T = (20.0\text{--}45.0\text{ }^\circ\text{C})$, *Food Chemistry*, 146, 460–465.
- [10] Hasanzadeh, M., Shadjou, N., Saghatforoush, L., Dolatabadi, J. E. N. 2012. Preparation of a new electrochemical sensor based on iron (III) complexes modified carbon paste electrode for simultaneous determination of mefenamic acid and indomethacin, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 91– 97.
- [11] Duman, E. 2014. Sodyum siklamat yokluğunda ve varlığında okzasilinin Cu (II) ve Co(II) iyonları ile etkileşiminin voltametrik incelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, 374119.
- [12] Çekirdek, P. 2005. Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 170328.
- [13] Taşdemir, İ. H. 2011. Hipertansiyon tedavisinde kullanılan bazı ilaçlardaki etken maddelerin tayini için elektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesi ve analitik uygulamaları, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 300872.
- [14] Goyal, R. N., Chatterjee, S., Agrawal, B. 2010. Electrochemical investigations of diclofenac at edge plane pyrolytic graphite electrode and its determination in human urine, *Sensors and Actuators*, 145, 743-748.
- [15] Spartan 08 for Windows, Wavefunction, Inc., Irvine, CA USA.
- [16] 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, Jr., J. A., Peralta, 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, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. 2009. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [17] Dennington, R., Keith, T., Millam, J., SemicheInc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [18] Kohn, W., Sham, L. J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- [19] Becke, A. D. 1988. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour. *Physical Review A*, 38, 3098–3100.
- [20] Becke, A. D. 1993. Density-Functional Thermochemistry III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- [21] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, 37, 785–789.
- [22] Tomasi, J., Mennucci, B., Cancès, E. 1999. The IEF Version of the PCM Solvation Method: An Overview of a New Method Addressed to Study Molecular Solutes at the QM Ab Initio Level. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 464, 211–226.
- [23] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. 2005. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, 105, 2999–3093.