

ISSN 1012-2354



ERCIYES ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ

ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

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

Cilt (Vol.): 37

Sayı (No): 1



ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ
Erciyes University Journal of Institute of Science and Technology



ISSN: 1012-2354

Genel Yayın Yönetmeni

Prof. Dr. Recai KILIÇ, Erciyes Üniversitesi

İmtiyaz Sahibi

Prof. Dr. Mustafa ÇALIŞ, Erciyes Üniversitesi

Editör

Prof. Dr. Mehmet AKKURT , Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. Emel KIZILKAYA AYDOĞAN , Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. M. Tamer ŞENEL , Erciyes Üniversitesi

Editörler Kurulu

Prof. Dr. Musa SARI, Gazi Üniversitesi, msari@gazi.edu.tr

Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, orhanb@omu.edu.tr

Prof. Dr. Hasan Küçükbay, İnönü Üniversitesi, hasan.kucukbay@inonu.edu.tr

Prof. Dr. Kamil KOÇ, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, kamil.koc@cbu.edu.tr

Prof. Dr. Tuncay CANDAN, The American University of the Middle East,
Tuncay.Candan@aum.edu.kw

Prof. Dr. Derviş KARABOĞA, Erciyes Üniversitesi, karaboga@erciyes.edu.tr

Prof. Dr. Mehmet HAYTA , Erciyes Üniversitesi, mhayta@erciyes.edu.tr

Prof. Dr. Doğan IŞIK , Erciyes Üniversitesi, dogani@erciyes.edu.tr

Prof. Dr. M. Duran TOKSARI , Erciyes Üniversitesi, dtoksari@erciyes.edu.tr

Doç. Dr. BURAK UZAL, Abdullah Gül Üniversitesi, burak.uzal@agu.edu.tr

Doç. Dr. NİĞMET UZAL, Abdullah Gül Üniversitesi, nigmet.uzal@agu.edu.tr

Doç. Dr. Murat GÖKÇEK , Ömer Halisdemir Üniversitesi, mgokcek@ohu.edu.tr



Yayın Danışman Kurulu

- Prof. Dr. Ülkü YETİŞ, Ortadoğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Filiz B. DİLEK, Ortadoğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Gülçin BÜYÜKÖZKAN, Galatasaray Üniversitesi
Prof. Dr. Ceyda OĞUZ, Koç Üniversitesi
Prof. Dr. Yaman BARLAS, Boğaziçi Üniversitesi
Prof. Dr. Levent KANDİLLER, Yaşar Üniversitesi
Prof. Dr. Cengiz KAHRAMAN, İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Metin DAĞDEVİREN, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Cevriye Temel GENCER, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet TANYAŞ, Maltepe Üniversitesi
Prof. Dr. TUNCAY CANDAN, Ömer Halisdemir Üniversitesi
Prof. Dr. Li TONGXING, Linyi University
Prof. Dr. Panos M. PARDALOS, University of Florida
Prof. Dr. José Machado Minho, University
Prof. Dr. Petraq PAPAJOĞJİ, University of New York Tirana
Prof. Dr. Fatih ALTUN, Erciyes Üniversitesi
Prof. Dr. Şahin YILDIRIM, Erciyes Üniversitesi
Prof. Dr. Derviş KARABOĞA, Erciyes Üniversitesi
Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR, Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Okan KARAHAN, Erciyes Üniversitesi



Cilt 37, Sayı 1, Hakem Kurulu

Prof. Dr. Yasemin EVRENOSOĞLU, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Prof. Dr. Önder YÜCEL, Ege Üniversitesi

Prof. Dr. Serkan NOHUT, Piri Reis Üniversitesi

Prof. Dr. Adil DENİZLİ, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Nihal AYDOĞAN, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Nuray ATEŞ, Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. Ali AKDAĞLI, Mersin Üniversitesi

Prof. Dr. Enise AYYILDIZ, Erciyes Üniversitesi

Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN, Atatürk Üniversitesi

Prof. Dr. Bünyamin ŞAHİN, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi

Prof. Dr. Adem Cengiz ÇEVİKEL, Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali AKDAĞLI, Mersin Üniversitesi

Prof. Dr. Musa SARI, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Abdullah AYDIN, Kastamonu Üniversitesi

Prof. Dr. Cevriye GENCER, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Metin MÜJDECİ, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Doç. Dr. İlknur SOLMAZ, Çukurova Üniversitesi

Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN, Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Selçuk ASLAN, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Doç. Dr. Halis BİLGİL, Aksaray Üniversitesi

Doç. Dr. Utku KÖSE, Süleyman Demirel Üniversitesi

Doç. Dr. Şerife YALÇIN, Harran Üniversitesi

Doç. Dr. Niğmet UZAL, Abdullah Gül Üniversitesi

Doç. Dr. Enes YİĞİT, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Doç. Dr. Veysel TURAN, Bingöl Üniversitesi

Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, Erciyes Üniversitesi

Doç. Dr. Eren ÖZCEYLAN, Gaziantep Üniversitesi

Doç. Dr. Çağrı KOÇ, Ankara Sosyal Bilimler Üniversitesi

Doç. Dr. Melek ERDOĞDU, Necmettin Erbakan Üniversitesi

Doç. Dr. Osman SİMSEKER, Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Ertan YOLOĞLU, Adıyaman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Senem TEKSOY BAŞARAN, İstanbul Medeniyet Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat DEVECİ, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ÖZÇELİK, Karadeniz Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ekin ASLAN, Kayseri Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ayşe YAVUZ, Necmettin Erbakan Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İsmail İsa ATABEY, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BİLİM, Nuh Naci Yazgan Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nuri KAPUCU, Hitit Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÖZKAYA, Adıyaman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat BEKAR, Gazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Erdem AKSAKAL, Atatürk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Öznur ÖZDEN, İstanbul Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KAYA, Yozgat Bozok Üniversitesi
Dr. Arş. Gör. M. Raşit ATELGE, Siirt Üniversitesi
Dr. Arş. Gör. Mehmet PARLAK, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Dr. Öğr. Gör. Gözde BUHARALI, Bartın Üniversitesi
Dr. Öğr. Gör. Özge SÜRÜCÜ, Ege Üniversitesi
Dr. Öğr. Gör. Gözde BUHARALI, Bartın Üniversitesi
Dr. Öğr. Gör. Mustafa Batuhan KURT, Marmara Üniversitesi
Öğr. Gör. Nurullah ÖZTÜRK, Amasya Üniversitesi
Öğr. Gör. Bilgehan GÜRÜNLÜ, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Arş. Gör. Fatma OFLAZ, Fırat Üniversitesi
Dr. Özlem DEMİRCİ, Dicle Üniversitesi

Cilt: 37 Sayı: 1

Nisan 2021

İçindekiler

Sayfalar	Makaleler	Türü
1-11	Tekstil Endüstrisi Atıksularının Dinamik ve Mikrofiltrasyon Membranları ile Arıtımında Filtrasyon Performans Kıyaslanması ve Kirletici Karakterizasyonu	Araştırma Makalesi
12-25	Yinelemeli F-Yarış Algoritması ile Yapay Arı Koloni Algoritmasının Kontrol Parametrelerinin Ayarlanması	Araştırma Makalesi
26-35	Shape Effects on the Structure and Response of the Polymeric Particles Synthesized from Cholesteric Liquid Crystal Templates	Araştırma Makalesi
36-46	Kuzu Marulu (<i>Valerianella locusta</i> (L.) Laterr) Yetiştiriciliğinde Besin Solüsyonuna Silisyum İlavasının Tuz Stresine Karşı Etkileri	Araştırma Makalesi
47-60	Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Detay Üretim Alanları İçin İş Merkezi Kırılımında Üretim Süresi Tahminleme	Araştırma Makalesi
61-73	Bir Isı Değiştiricisinde Su Bazlı Hibrit Nanoakışkan Kullanımının Termal ve Hidrolik Performans Üzerine Etkisinin Araştırılması	Araştırma Makalesi
74-90	A Research Study about the Expectations from Sanitary Napkins, Current Problems and Design of a Functional Sanitary Napkin	Araştırma Makalesi
91-98	Tatlı Su Midyelerine (<i>Unio mancus</i>) İmidakloprid Uygulanmasının Solungaç ATPaz Aktiviteleri Üzerine Etkisi	Araştırma Makalesi
99-109	Fabrication and Characterization of Polyaniline and Polyaniline Nanostructured-ZnO FET Hydrogen Gas Sensors	Araştırma Makalesi
110-117	Deniz Börülcesinin (<i>Salicornia europaea</i>) Harran Ovası Kireçli Tuzlu ve Tuzlu-Sodik Topraklarında Büyüme Eğilimi ve Toprağı İyileştirici Etkisi	Araştırma Makalesi
118-129	The Effect of Microwave Curing on the Strength Development of Class-F Fly Ash-Based Geopolymer Mortar	Araştırma Makalesi
130-136	A research of Comparing of the Effects on the Color Properties of Offset, Laser and Inkjet Print Systems on Uncoated Recycled Papers	Araştırma Makalesi
137-148	Which OECD Countries Are Advantageous in Fight Against COVID-19?	Araştırma Makalesi
149-156	U-Shaped Plastic Optic Fiber Sensor for Ethanol/Methanol Determination	Araştırma Makalesi
157-168	Comparison of Gradient Boosting Decision Tree Algorithms for CPU Performance	Araştırma Makalesi
169-178	An Investigation of Large Intelligent Surfaces over Different Fading Channels	Araştırma Makalesi
179-193	Investigation of Cappadocia Volcanic Tuffs by X-ray Diffraction (XRD) Method	Araştırma Makalesi
194-205	Homothetic Motions and Dual Transformations	Araştırma Makalesi

Tekstil Endüstrisi Atıksularının Dinamik ve Mikrofiltrasyon Membranları ile Arıtımında Filtrasyon Performans Kıyaslanması ve Kirletici Karakterizasyonu

Adem Yurtsever *¹, Erkan Basaran², Deniz Ucar³

¹Hasan Kalyoncu Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, GAZİANTEP

²Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Çevre Uygulama ve Araştırma Merkezi, GAZİANTEP

³Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, BURSA

(Alınış / Received: 30.10.2020, Kabul / Accepted: 07.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

Anaerobik dinamik membran,
Mikrofiltrasyon membranı,
Kirletici karakterizasyonu,
Taramalı elektron mikroskopu,
Kirlenme hızı

Öz: Membran filtrasyonu, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için kullanılan en umut verici teknolojilerden biridir. Literatürde kirlenme kontrolü üzerine oldukça fazla sayıda çalışma yapılmasına rağmen, membran kirlenmesi son derece önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında, işletilen bir tekstil endüstrisi atıksuyu arıtımı için işletilen anaerobik dinamik membran biyoreaktör (AnDMBR)'de meydana gelen membran kirlenmesinin karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca eş zamanlı olarak işletilen mikrofiltrasyon (MF) membranı ile kıyaslanması yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada, jel permeasyon kromatografisi (GPC), taramalı elektron mikroskopisi (TEM), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) ve kirlenme hızı (FR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Kek tabakası oluşumunun ardından dinamik membran ile mikrofiltrasyon membranı benzer filtrasyon verimleri göstermiştir. Karakterizasyon analizleri ise dinamik tabakada 1 kDa'dan 9000 kDa'ya kadar geniş bir aralıkta moleküler büyüklüğe sahip partiküllerin büyük oranda mikrobiyal ürünlerce oluşmuş kek tabakası sayesinde filtrelendiğine işaret etmektedir. Yapılan TEM görüntülemesinde, MF membranında dinamik membrana kıyasla daha pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapı gözlenmiştir. Dinamik membrandaki kirlenme hızı da ($2,33 \pm 0,17$ mbar/dk) MF membranından ($5,96 \pm 0,41$ mbar/dk) daha düşük olarak elde edilmiştir.

Filtration Performance Comparison and Foulant Characterization in the Treatment of Textile Industry Wastewater with Dynamic and Microfiltration Membranes

Keywords

Anaerobic dynamic membrane,
Microfiltration membrane,
Fouling characterization,
Scanning electron microscopy,
Fouling rate

Abstract: Membrane filtration is one of the most promising technologies used for the treatment of textile industry wastewater. Although there are many studies on fouling control in the literature, membrane fouling continues to be an extremely important problem. As a result of fouling, membrane systems have higher capital and operating costs limiting the widespread application of membrane systems. In scope of this study, characterization of membrane fouling was carried out in an anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) operated for a textile industry wastewater treatment. In addition, it was compared with the microfiltration (MF) membrane which operated simultaneously. For this purpose, gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and fouling rate (FR) analyzes were performed. Following the cake layer formation, the dynamic membrane and the microfiltration membrane showed similar filtration efficiencies. Characterization analyzes indicate that particles with a wide range of molecular sizes from 1 kDa to 9000 kDa in the dynamic layer are largely filtered by the cake layer formed by microbial products. In SEM scanning, a smoother and non-porous structure was observed in the MF membrane compared to the dynamic membrane. The fouling rate in the dynamic membrane ($2,33 \pm 0,17$ mbar/min) was also lower than that of the MF membrane ($5,96 \pm 0,41$ mbar/min).

*İlgili Yazar: adem.yurtsever@hku.edu.tr

1. Giriş

Atıksu arıtımında membran teknolojisi her geçen gün popülerlik kazanmakta olup çok çeşitli su ve atıksu arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır [1]. Gerek biyolojik reaktörlerde katı sıvı ayrımının yapıldığı membran biyoreaktörler, gerekse ileri arıtım uygulamalarında spesifik kirleticilerin (tekstil boyar maddeleri, tuz ya da zor parçalanmış organik maddeler) giderimi için ultra-nanofiltrasyon ile ters ozmoz filtrasyonları membranların su ve atıksu arıtımındaki uygulamalarına örnektir [2,3]. Yüksek çıkış suyu kalitesi ile biyoreaktör uygulamalarında düşük alan ihtiyacı başlıca avantajlarıdır. Membran uygulamaları biyoreaktörlerde ayrıca daha yüksek reaktör biyokütle konsantrasyonuna ulaşılabilmesine bu da daha yüksek arıtım verimleri sağlanmasına olanak sağlar.

Sayılan bu avantajlarına rağmen, membran tıkanıklığı uygulamadaki başlıca dezavantajdır. Tıkanıklığın kontrolü için kimyasal yıkama yapılması ekstra bir kimyasal maliyeti ortaya çıkarmaktadır. Membranlardan suyun geçişinin sağlanması için uygulanan kuvvet ise enerji maliyetlerini arttırmaktadır. Membranların ilk yatırım maliyeti de bir diğer dezavantajdır.

Dinamik membranlar son yıllarda geleneksel membranlara alternatif bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır [4,5]. Dinamik membran bir destek tabaka üzerinde zamanla gelişen bir tabaka olup bu tabaka gelişimine bağlı olarak zamanla bir membran gibi davranır. Destek tabaka olarak yüksek gözenek boyutlu (2 ila 500 µm) kullanılabilirken normal şartlarda bu tabakanın filtrasyon yapması mümkün değildir. Ancak zamanla bu tabaka üzerinde su ortamındaki askıdaki maddelerin (mikroorganizmaların, mikrobiyal ürünlerin, sudaki çökebilir katıların ve inorganik maddelerin vs) birikimi ile oluşan bu tabaka bir filtrasyon ortamı gibi davranmaya başlar. Oluşan bu tabakaya dinamik tabaka ve filtrasyona da dinamik membran filtrasyonu denir [6].

Hidrodinamik koşullar, membran yapısı ve modül tasarımının yanı sıra, çamur özellikleri (partikül boyutu, hücre dışı polimerik maddeler, mikroorganizma çeşitliliği, hidrofobiklik, yüzey yükü gibi) dahil olmak üzere bir dizi faktörün kek tabakası oluşumunda etkili olduğu tespit edilmiştir [7]. Bu alanda yapılan birçok araştırmacı, kek tabakası oluşumu ile sonuçlanan membran tıkanmasını üç ana kategoride sınıflandırmışlardır: biyolojik tıkanma, organik tıkanma ve inorganik tıkanma [8]. Kek tabaka oluşumunda sıklıkla bu üç mekanizma izlenir. Ancak gerçekte her bir mekanizmanın katkısı reaktörlerdeki membran karakteristikleri, çamur yapısı, çevresel koşullar, reaktör tasarımı ve işletime bağlı olarak değişir. Genel bir yaklaşım olarak, inorganik bileşenlerden ziyade organik kökenli bileşenler kek tabakası oluşumunda büyük görev alırlar. Mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı polimerik maddeler (EPS) reaktör içinde flok yapılarını oluşturmaya yararlar dinamik tabakalarda kek tabaka oluşumuna katkıda bulunurlar [9]. Literatürde metalik bileşiklerin katkılarını açıklayan başka çalışmalar da mevcuttur [10]. Dinamik membranlarda katı sıvı ayrımı filtrasyonunun gerçekleştiği esas nokta bu kek tabakası olduğu için dinamik tabakanın karakterizasyonunun filtrasyon performansı ile birlikte belirlenmesi gerçek ölçekli uygulamalar için gerekliliktir.

Literatürde kek tabakasının karakterizasyonuna odaklanılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Eysel atıksuların arıtıldığı bir non woven fabrik membran biyoreaktörde ise membrandan ekstrakte edilen organik kirleticilerin protein ve hümitik asit benzeri bileşikler olduğu, EDX analizleri ile de biriken inorganik elementlerin Mg, Al, Ca, Si, and Fe olduğu bildirilmiştir [11].

Aynı ekip tarafından yapılan market atıksuları ile yapılan benzer bir çalışmada ise membran üzerinde biriken kek tabakasının protein benzeri bileşiklere ek olarak çözünmüş mikrobiyal ürünlere benzer nitelikte bileşenler olduğu EEM analizleri ile belirlenmiştir. GFC analizleri ise kek tabakasındaki çamurun gerek süzütüden gerekse reaktör iç çamurundan çok daha geniş bir aralıkta olduğunu ortaya koymuştur. Ekibin önceki çalışmasından farklı olarak market atıksularında proteinlere ek olarak, polisakkaritler ve yağlı bileşikler gözlenmiştir. SEM EDX taramaları ise kek tabakasının sadece organik bileşiklerce olmadığını Mg, Ca, Na, Al, K, and Si gibi inorganik bileşiklerin de bulunduğunu ortaya koymuştur [12]. Yapılan çalışmadan anlaşıldığı üzere kek tabakası ile reaktördeki çamur farklı biyolojik ve fiziksel özelliklere sahip olabilmektedir. Bu bulguları destekler bir çalışma ise Lin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Termomekanik hamur beyaz suyu ile yapılan çalışmada membranda gelişen kek tabakası ve reaktördeki çamur incelenmiş ve reaktördeki çamur özellikleri ile membran üzerinde gelişen kek tabakasının çok farklı özelliklerde olduklarını bildirmişlerdir. Her iki çamur arasında farklı parçacık boyut dağılımı, farklı SRF, EPS ve mikrobiyal yapı gözlenmiştir. Membran üzerindeki kek tabakasının heterojen yapı gösterdiği ve önemli derecede farklı mikrobiyal kominiteye sahip olduğu izlenmiştir [7].

Şimdiye kadar, çok sayıda ilgili bilimsel çalışma, membranın tipi ve karakteristiğine, işletim parametrelerine, biyoreaktör içerisindeki çamurun özelliklerine ve atıksu özelliklerine odaklanmıştır [13]. Literatürde anaerobik dinamik membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının özellikleri hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır. Özellikle dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının kirletici karakteristiğinin kıyaslanması konusunda çalışmaya

rastlanılmamıştır. Bu çalışma, aynı koşullar altında işletilen dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının kirletici karakterizasyonunun kıyaslanmasını içermektedir. Yapılan farklı analizlerle membran yüzeyinde oluşan organik kirlenme, biyolojik kirlenme ve inorganik kirlenme karakterize edilmiştir. Aynı zamanda AnDMBR'lerde kirletici karakterizasyonuna odaklanan ilk çalışmadır. Dolayısıyla, çalışmada elde edilen sonuçların mikrofiltrasyon ve dinamik membranın filtrasyon performansının kıyaslanması ve işletimsel parametrelerin optimize edilerek AnDMBR'lerde membran kirlenmesini kontrol etmek için değerli olacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Reaktör kurulumu ve işletimi

Çalışma kapsamında bir adet pleksiglas malzemeden yapılmış olan anaerobik membran biyoreaktör işletilmiş olup, reaktöre ait detaylar Yurtsever ve diğerlerinin [4] yapmış olduğu çalışmada verilmiştir. Çalışmada, dinamik membran oluşturulması amacıyla 20 µm gözenek boyutuna sahip naylon destek malzemesi ve 0.45 µm gözenek boyuna sahip mikrofiltrasyon (MF) membranı kullanılmıştır. Biyoreaktörde her iki membran da düz tabaka çift taraflı membran modülüne tutturulmuş olup, modül başına toplam aktif alan 0.01 m² olacak şekilde işletilmiştir.

Membranlar tüm işletim boyunca belirlenen sabit akı prensibine göre işletilmiş olup, reaktörden su çekilmesi için kullanılan pompa (Filtch, FPP-6), zaman rölesi kullanılarak ayarlanmış ve 5 dk çalış - 1 dk dur şeklinde çalıştırılmıştır. Transmembran basıncındaki (TMP) değişimler vakum hattındaki bir basınç ölçer yardımıyla izlenmiş olup, zamansal olarak kayıt altına alınmıştır. Bu kayıtlar kullanılarak membranlardaki kirlenme hızları hesaplanmıştır. Reaktör içerisindeki atmosfer, bir diyafram gaz pompası (Mabuchi Motor, RS-555PH, USA) yardımıyla reaktöre belli hızlarda (birim membran alanı başına spesifik havalandırma ihtiyacı (SAD_m)=1-10 m³/m².saat) geri devrettirilerek membranın fiziksel olarak temizlenmesi sağlanmıştır. Geri devrettirilen gaz membranı sıyırarak kek tabakasının aşırı bir şekilde artmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Sıvı seviyesi, krom problemlerle bir sıvı seviye rölesi (Entes, SSRC-04, Türkiye) ile kontrol edilmiştir.

Gaziantep Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nde bulunan anaerobik çürütücülerden alınan aktif anaerobik çamur ile AnDMBR kurularak, başlangıç AKM konsantrasyonu yaklaşık 10 g/L olacak şekilde işletmeye alınmıştır. Sistemin stabil işletim koşulları sağlanıncaya kadar, ilk 84 gün sadece 0.45 µm gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyon membranı ile işletilmiştir. Reaktörün kararlı durum koşullarına ulaşması ve yüksek verimlerde giderim sağlamanın ardından 20 µm'lik dinamik membran da reaktöre daldırılarak aynı anda hem dinamik membran hem de MF membranı işletilmeye başlanmıştır. Böylece aynı koşullar altında her iki membranın kıyaslanması yapılmıştır. Sistemde 20 µm dinamik membran çalışma boyunca ortalama 8.05±3.01 LMH, mikrofiltrasyon membranı ise ortalama 4.05±0.61 LMH akılarda sabit tutulmuştur. Reaktör tüm iş paketlerinde sabit sıcaklıkta 33±2 °C'lik ısı kontrollü oda da işletilmiştir.

Reaktör, Yurtsever ve diğerlerinin [4] yapmış olduğu çalışmada verildiği gibi C₆H₁₂O₆.H₂O (KOİ olarak 1000 mg/L), NaHCO₃ (2754 mg/L), NH₄Cl (230 mg/L), K₂HPO₄ (37 mg/L), KH₂PO₄ (67 mg/L) MnSO₄.H₂O (0,4289 mg/L), ZnSO₄.7H₂O (0,1053 mg/L), Na₂SO₃ (0,2811 mg/L), CuSO₄.5H₂O (0,0556 mg/L), FeSO₄.7H₂O (5,92 mg/L), NiSO₄.6H₂O (0,1 mg/L), CoCl₂.6H₂O (1 mg/L) ve Remazol Brilliant Violet-5R (RBV-5R) (50 - 100 mg/L) içeren sentetik tekstil endüstrisi atıksuyu ile beslenmiştir. Boyanın bakteriler üzerindeki toksik etkisini önlemek için besindeki boya konsantrasyonu kademeli olarak artırılmıştır. Başlangıçta boya konsantrasyonu 50 mg/L iken, dinamik membran modülü takılmadan önce 100 mg/L'ye yükseltilmiştir. COD konsantrasyonu 1000 mg/L'de sabit tutulmuştur. Ek olarak, bakteri üremesi için gerekli olan nütrientler ve iz elementler eklenmiştir.

2.2. Analitik Metotlar

Moleküler Ağırlık Dağılım (GPC) Analizi

Hem dinamik membran hem de MF membranına ait süzüntü ve kek tabakasındaki ayrıca reaktör içi süzüntüsündeki çözünmüş organiklerin moleküler boyutları jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Kullanılan yöntem detaylı olarak önceki çalışmalarımızda sunulmuştur [14]. Çözünmüş organik makromoleküllerin ortalama molekül ağırlıklarının incelenmesi için iki adet PL Aquagel-OH Mixed-H kolonu kullanılarak, Agilent 1260 Infinity GPC marka cihazla molekül ağırlığı tespiti yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde taşıyıcı faz olarak % 0,02 (w/v) NaN₃ kullanılmış olup, ölçümler 30 °C'de 1 mL/dak akış hızında yapılmıştır. Moleküler ağırlıklar polietilen glikol kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış olup, 106-1.500.000 Da moleküler ağırlık aralığında ölçümler yapılmıştır.

FTIR Analizi

Kek tabakasındaki ve reaktör içi çamurundaki organik maddelerin belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) analizi yapılmış olup, bu sayede dinamik tabakayı oluşturan organiklerin çeşitleri belirlenmiştir. Analizler Zhu vd. [12] tarafından verilen prosedür modifiye edilerek yapılmıştır. Reaktör içinden alınan çamur numunesi ve membran yüzeyinden sıyrılarak elde edilen kek tabakası numunesi FTIR analizlerinden önce 50 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen numuneler özel havanda dövülerek toz haline getirilmiş ve Perkin Elmer Spectrum Two FTIR cihazı kullanılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler ile reaktör içi ve kek tabakasındaki önemli fonksiyonel grupların karakterizasyonu yapılmıştır.

TEM Analizleri

Membran üzerinde gelişen kek tabakasının kalınlığının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Membranların değişim dönemlerinde reaktörden çıkarılan kek tabakalı membranlar kek tabakasına zarar vermeden uygun miktarlarda kesilerek numuneler elde edilmiştir.

Kirlenme Hızı Hesaplanması

AnDMBR'nin kararlı durumda işletilmesi sırasında, hem dinamik membran hem de MF membranı için yarım saatlik TMP verisi kullanılarak reversible (fiziksel olarak giderilebilen) tıkanma hızı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$rf = \frac{d(TMP)}{dt} \quad (1)$$

Burada rf, kirlenme hızı (mBar/dk), dt geçen zaman (dk) ve d(TMP) ise dt zamanında transmembran basıncındaki değişimi (mBar) ifade etmektedir. Her bir dur-çalış döngüsünde basınç değişimi takip edilerek, her bir dakikada basınç kaydı alınmış ve buradan tıkanma hızı hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Reaktörün arıtım performansı

Çalışmada hem dinamik membran hem de mikrofiltrasyon süzütüsünde elde edilen KOİ konsantrasyonları birbirine oldukça yakın seviyelerde olup, dinamik membranın çıkış KOİ konsantrasyonu mikrofiltrasyon membranına göre çok az miktarda düşük seviyelerde elde edilmiştir. Dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının çıkış KOİ konsantrasyonları sırasıyla 52±21 mg/L ve 42±15 mg/L olarak elde edilmiş olup, aradaki küçük farkın SEM görüntülerinde görüldüğü ve daha sonra tartışılacağı üzere mikrofiltrasyon membranındaki kek tabakasının daha gözeneksiz ve daha pürüzsüz yapıya sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 4).

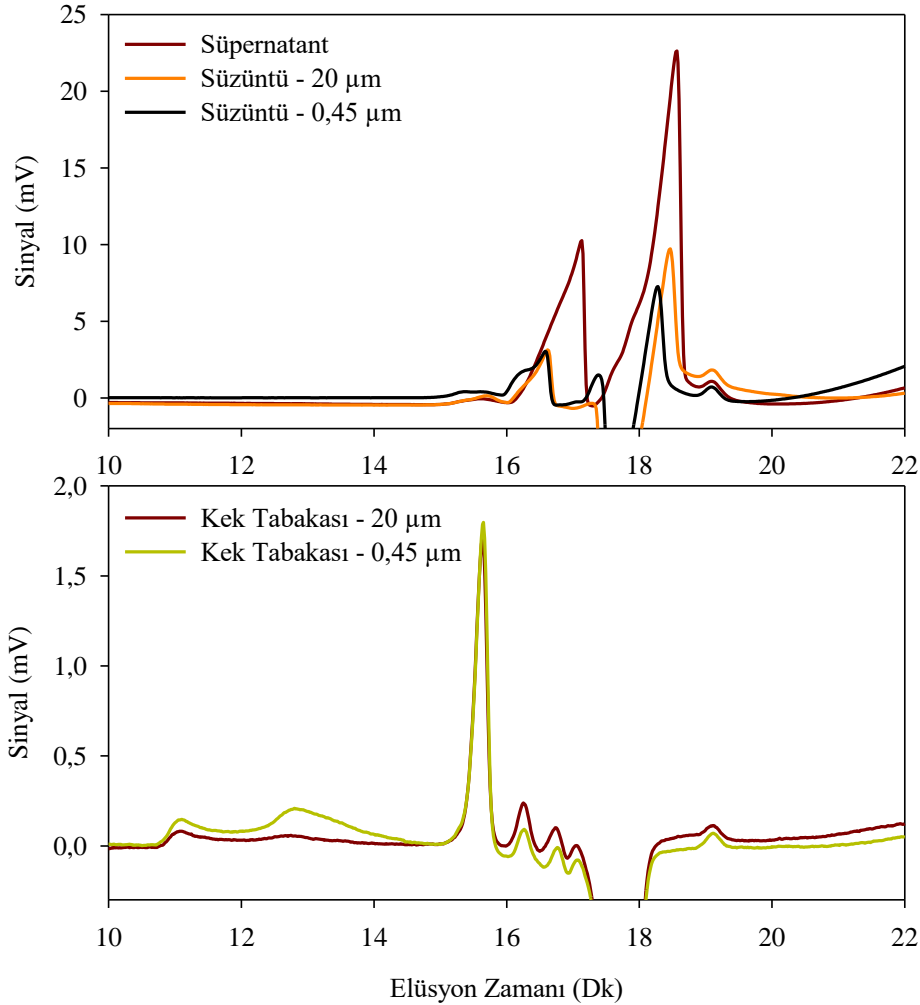
Ortalama giriş KOİ konsantrasyonu 970±41 mg/L olup, ortalama giderim dinamik ve MF için sırasıyla %94.6 ve %95.7 olarak elde edilmiştir. İlave olarak tüm çalışma boyunca oldukça düşük seviyelerde çıkış renk konsantrasyonları elde edilmiştir. Ortalama 98±5 mg/L giriş renk konsantrasyonlarına karşılık dinamik MBR ve mikrofiltrasyon süzütülerinde sırasıyla 4,13±1,96 mg/L ve 4,01±1,74 mg/L renk konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu sonuçlarla hem MF membranı hem de dinamik membran için giderim verimleri oldukça yüksek seviyelerdedir (Ortalama %96±1,99). Dinamik membran işletiminin en önemli parametrelerinden birisi olan çıkış AKM konsantrasyonu da çalışma boyunca ortalama 4,55 mg-AKM/L olarak elde edilmiştir. AnDMBR'ye ait arıtım performansı Yurtsever vd. [4]'nde detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

3.2. Membranlarda kirletici karakterizasyonu

Moleküler ağırlık dağılımı (GPC)

GPC, son yıllarda geliştirilen ve çeşitli su arıtma işlemleri sırasında bileşenlerin moleküler ağırlık (MW) dağılımını değerlendirmek için faydalı olduğu kanıtlanmış bir sıvı kromatografi tekniğidir. Yapılan çalışmalarda GPC'nin çeşitli su arıtma süreçlerini değerlendirmek için yararlı bir teknik olduğu gösterilmiştir [11,15]. Küçük moleküller jelin gözeneklerinde daha fazla zaman harcarlar ve bu nedenle küçük moleküllerin kolondan geçmesi daha büyük moleküllerden daha uzun zaman alır [16]. Dolayısıyla bir organik maddenin moleküler boyutu ve kolondan çıkış süresi yani elüsyonu arasında yüksek korelasyon bulunmakta olup, organik maddenin moleküler boyutunda buna

bağlı olarak hesaplanmaktadır [17]. Bu bağlamda çalışmamız kapsamında da hem MF membranı hem de dinamik membran süzünü ve kek numunelerinden GPC analizleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.



Şekil 1. AnDMBR'de reaktör içi süpernatantına, dinamik ve MF membran süzününe (üstte) ve membran kek tabakalarına (altta) ait GPC grafikleri

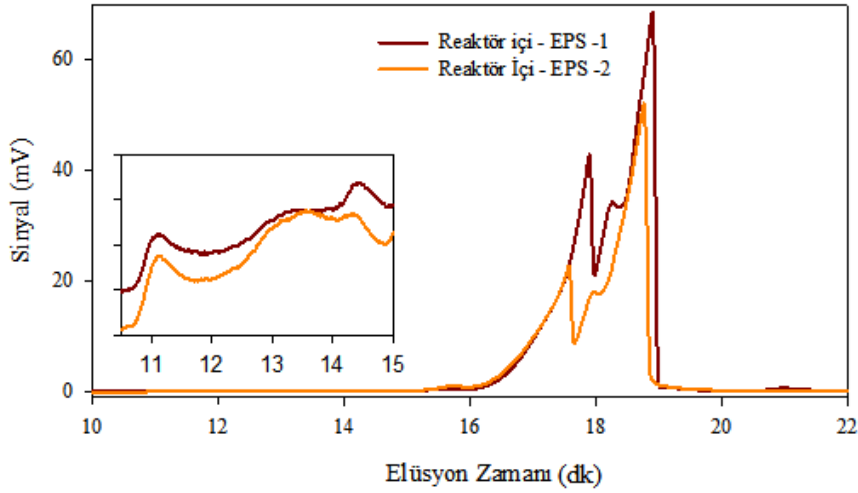
Yapılan ölçümlerde oluşan piklerin benzer zamanlarda çıktığı gözlemlenmiş olup, pik yüksekliklerinde farklılıklar mevcuttur (Şekil 1). Özellikle reaktör içi numunesinde gözlenen piklerin süzünü numunelerine kıyasla oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu nedenle de gözlenen piklere ait moleküllerin konsantrasyonlarının daha fazla olduğu söylenebilir. GPC ölçümünün 18,5. dakikasındaki pikte, süpernatantta elde edilen yaklaşık 23mV'luk pik, dinamik membranda 10 mV civarına düşerken, MF membranında bu pik 7 mV civarına gerilemiştir. Sonuç olarak süzünüde daha düşük sinyallerde piklerin gözlemlenmiş olması o piklere ait moleküllerin bir kısmının dinamik membran yüzeyinde oluşan kek tabakası tarafından tutulduğunu göstermektedir. Pik yüksekliklerine bağlı olarak elüsyon zamanlarında küçük kaymalar olmakla birlikte, özellikle reaktör içi numunesinde 17,1. dk'da gözlenen pik (~10 kDa), süzünü numunelerinde oldukça azalmaktadır. GPC analizleri reaktör içinde geniş aralıkta moleküler büyüklükteki parçacıkların süzünüde olmadığına ve kek tabakasında tutulduğuna işaret etmektedir. Aynı zamanda dinamik membranda kek tabakası oluşumunun ardından giderim performansları mikrofiltrasyon performansına yakındır. Bununla birlikte 18,5. dk'da gözlenen ve yaklaşık 1 kDa moleküler büyüklüğe denk gelen pikte de reaktör içine nazaran büyük oranda azalma gerçekleşmiştir. Bu dakikada gözlenen pikler membran gözenek boyutundan oldukça küçük boyutlarda olsalar da, pik boyutlarındaki azalma bu gözenek çapındaki parçacıkların dinamik membran üzerinde oluşan kek tabakası tarafından tutulduğuna işaret etmektedir. Gözlenen pik yüksekliklerinin hem MF membranında hem de dinamik membranda aynı olması dinamik membranın kek tabakası sayesinde bir mikrofiltrasyon membranı gibi davrandığına işaret etmektedir. Ayrıca Şekil 1'de verilen kek tabakası GPC sonuçları da bu bulguları desteklemektedir.

Bu ölçümlere ilave olarak reaktör içi çamurundan ekstrakte edilen EPS numunelerinden elde edilen GPC grafikleri ise

Şekil 2'de sunulmuştur. Ölçümlerde reaktör içi ve süzüntü numuneleri ile benzer pikler bu numunelerde de gözlenmiştir. Ayrıca bu piklere ilave olarak hem EPS hem de kek tabakası numunelerinde 10 ve 15. dk'lar arasında da sırasıyla ~9000 kDa ve ~300 kDa moleküler büyüklüğe sahip çözünmüş organik maddeler gözlenmiştir.

Hem MF membranına hem de dinamik membrana ait kek tabakası GPC ölçümlerinde benzer pikler gözlenmiştir (Şekil 1). Ancak şekilde de görüldüğü üzere, MF membranına ait pik yükseklikleri dinamik membrana kıyasla daha fazladır. Özellikle 11. ve 13. dakikalarda elde edilen piklerin yükseklik farklarının fazla olması, daha yüksek moleküler büyüklüğe sahip organik maddelerin 0,45 µm membran tarafından daha yüksek oranda tutulduğunu göstermektedir. Bunun temel nedeni ise MF membranında oluşan kekin daha gözeneksiz olmasından dolayı, çözünmüş organiklerin MF membranında daha fazla tutulmasıdır. Bu nedenle MF membranında daha fazla tıkanma meydana gelmesi ve bu membranda daha düşük akıların elde edilmesi muhtemeldir. Nitekim yapılan çalışmada da dinamik membranda yaklaşık 8 LMH akılar elde edilmişken, MF membranında aynı koşullarda yaklaşık 4 LMH akılara elde edilebilmiştir. Aynı zamanda MF membranındaki tıkanma hızının dinamik membrana nazaran daha fazla olmasının temel nedeni de budur.

Daha önce yapılan bir çalışmada da 18962 kDa moleküler büyüklüğe sahip organik maddeler için GPC sonuçları rapor edilmiştir [17]. Benzer şekilde Lyko vd. [18] tarafından yapılan bir çalışmada da 180-277000 Da arasındaki çözünmüş organik maddeler rapor edilmiştir.

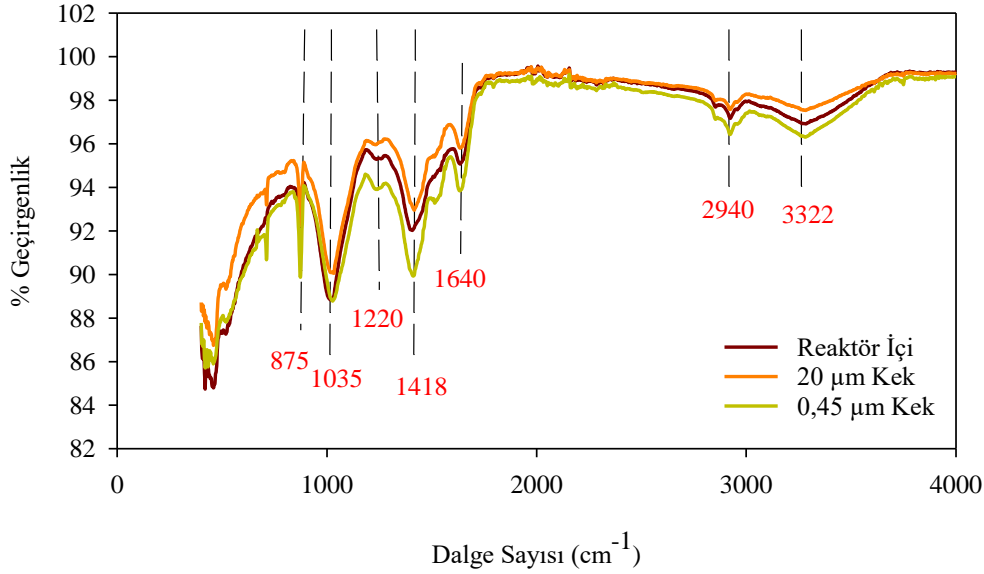


Şekil 2. AnDMBR'de reaktör içi çamurundan farklı zamanlarda ekstrakte edilen EPS numunelerine ait GPC sonuçları

Özellikle EPS numunelerinde bu tür yüksek moleküler ağırlığa sahip moleküllerin SRT, sıcaklık, organik yükleme hızı, atıksu içeriği vb. gibi birçok parametreye bağlı olarak gözlenebileceğinden farklı çalışmalarda da bahsedilmiştir [19,20]. Ayrıca reaktör işletim koşullarına bağlı olarak ve gaz geri yıkama, gaz geri devri gibi sebeplerle mikroorganizma yapısındaki EPS'in koparak reaktör içi ortamına dahil olabileceği rapor edilmiştir [21]. Sonuç olarak, özellikle EPS ve kek tabakası ölçümlerine bakıldığında yapılan çalışmada da elde edilen GPC sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

FT-IR

Reaktör içerisindeki çamurdan ve tıkanmadan sorumlu fonksiyonel grupların tespiti için kek tabakasından FT-IR taramaları yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü üzere hem reaktör içi numunelerinde hem kek tabakası taramalarında benzer pikler gözlenmiştir. Ancak piklerin yoğunlukları arasında farklılıklar mevcuttur. Özellikle kek tabakasındaki tüm taramalar reaktör içi taramalarından fazladır.



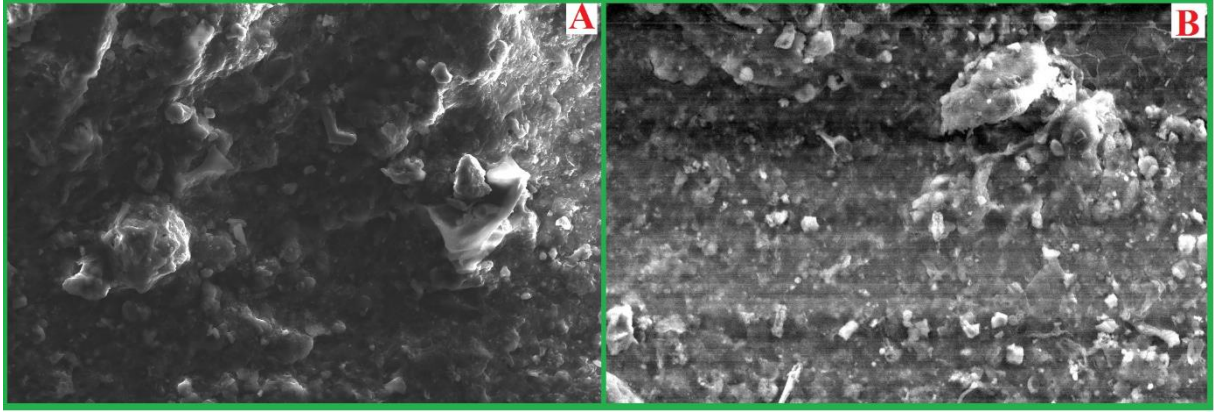
Şekil 3. AnDMBR'den elde edilen reaktör içi ve kek tabakası FT-IR taramaları

Yapılan bir çalışmada, FT-IR taramalarında 1040-1050 cm⁻¹ yakınlarındaki piklerin polisakarit veya polisakarit benzeri maddelere işaret ettiği, 1550 cm⁻¹ (C-H-C) ve 1660 cm⁻¹ (H-N-H) yakınlarındaki piklerin protein gruplarının göstergesi olduğu belirtilmiştir [22]. Yapılan bu çalışmada da hem reaktör içi taramalarında hem de kek tabakası taramalarında 1035 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹'de iki adet pik gözlenmiş olup, benzer yapıya işaret etmektedir. Ayrıca sadece kek tabakası taramalarında da 1540 cm⁻¹'de protein kaynaklı bir pik gözlenmiş olup, reaktör içerisinde bu pik gözlenmemiştir (Şekil 3). FT-IR taramalarında bir diğer pik 1230 cm⁻¹'de gözlenmiş olup, literatürde bu pikin karboksilat ve karboksil asit gruplarının C-O gerilmeleri ile oluştuğu rapor edilmiştir [23,24]. Bazı çalışmalarda ise bu pik protein kaynaklı Amid III yapısı olarak raporlanmıştır [11,12]. Yapılan bir çalışmada 1412 cm⁻¹'de gözlenen pik için O-H gerilmesi, C-H gerilmesi ve karboksilat anyonlarının zayıf simetrik gerilme bantları olduğu bildirilmiştir [12]. Bu çalışmada yapılan tarama neticesinde 1418 cm⁻¹'de pik gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmada ise 2940 cm⁻¹'de gözlenen pik için EPS'in ana bileşeni olan hücresel lipidler olduğu belirtilmiştir [14]. Bir diğer pik 3322 cm⁻¹'de gözlenmiş olup, yapılan çalışmalarda bu pikin O-H ve C-O gerilmeleri nedeniyle oluştuğu ve hidroksil fonksiyonel grupları olduğu rapor edilmiştir [11,25,26].

Sonuç olarak yapılan FT-IR taramaları neticesinde protein ve polisakaritlerin (SMP gibi) reaktörde ve kek tabakasında baskın bileşenler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MF membranına ait piklerin hem reaktör içi hem de dinamik membran piklerinden daha yüksek olduğu da tespit edilmiştir. GPC'ye benzer şekilde bunun temel nedeninin de MF membranında oluşan kekin daha gözeneksiz olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla MF membranına ait kek tabakasından yapılan GPC ölçümleri ve FTIR ölçümleri birbirini destekler niteliktedir.

TEM analizleri

Çalışmada kek tabakalı dinamik membran ve MF membranı için SEM analizleri yapılarak kek tabakasının yapısı belirlenmesi amacıyla görüntüler elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntüler aşağıdaki şekilde sunulmuştur (Şekil 4). Sunulan her iki görüntü de 500x yakınlaştırmalı olarak verilmiştir.

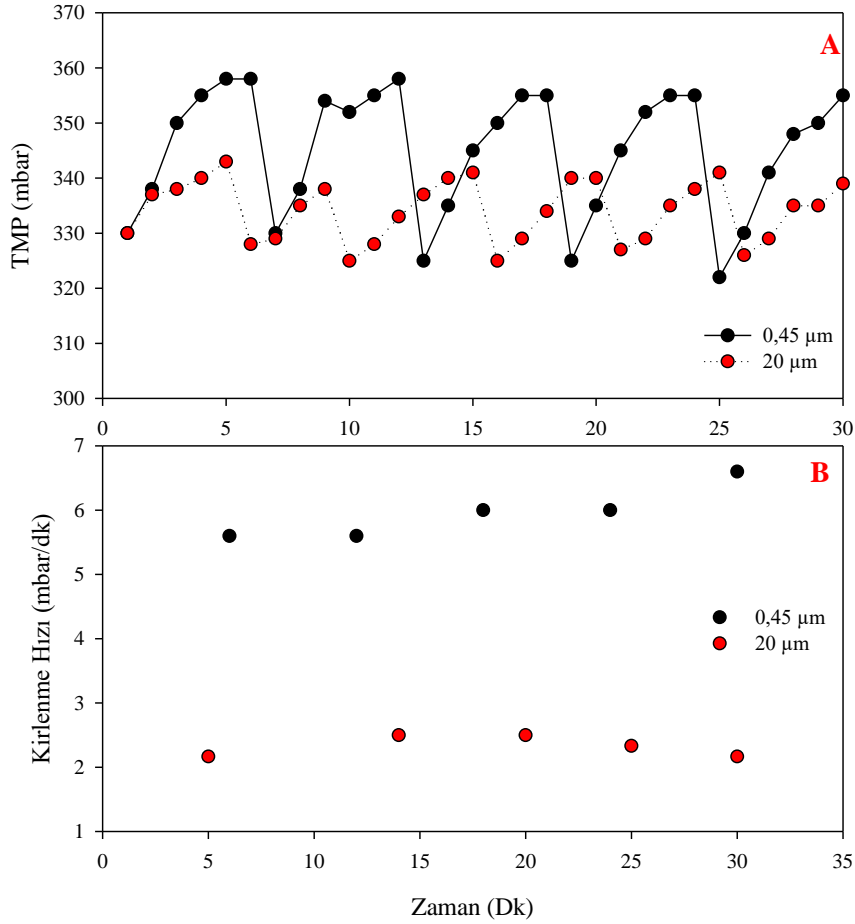


Şekil 4. Reaktörde kullanılan kek tabakalı 20 µm dinamik membran ve MF membranına ait 500x yakınlaştırmalı SEM görüntüleri - (A) 20 µm dinamik membran, (B) MF membranı

Görüntülerde kek tabakasının kuruyarak çatlamasından dolayı alttaki destek tabakası da görünmekte olup, kek tabakası gözeneksiz bir şekilde destek tabakasının yüzeyini kaplamıştır. Bu sayede dinamik membranda çok düşük seviyelerde çıkış AKM konsantrasyonları elde edilmiştir. Aynı zamanda membrandaki yüksek basınç değerlerinin sebebi bu gözeneksiz kek tabakası yapısıdır [4]. Yapılan ölçümlerde dinamik membranda gözlenen kek tabakasına kıyasla 0,45 µm MF membranında daha pürüzsüz ve daha gözeneksiz bir yapı dikkat çekmektedir. Dinamik membranın MF membranına kıyasla daha pürüzlü bir yapıya sahip olmasından dolayı, dinamik membranda geçirgenliğin MF membranına kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada rapor edilen [26], daha pürüzlü kek tabakasının geçirgenliğinin daha yüksek olacağı konsepti göz önüne alınırsa, 20 µm dinamik membranındaki geçirgenlik de daha yüksek olacaktır. Dolayısıyla aynı işletim koşulları altında dinamik membranda MF membranına kıyasla daha yüksek akı elde edilmesinin muhtemel nedeni de budur. Benzer şekilde dinamik membranda daha düşük kirlenme hızı elde edilmesinin (Şekil 5B) nedenlerinden biri de kek tabakasının daha pürüzlü olması muhtemeldir.

Kirlenme hızı

Genellikle MBR işletimi sırasında reversible (fiziksel olarak giderilebilen) tıkanma hızı bir kaç döngüden sonra sabit bir değere ulaşmaktadır [27]. Sabit ve kritik akının altındaki bir akı değerinde işletilen MBR'de, filtrasyon döngüsü sırasında belirlenen tıkanma hızı reversible tıkanma hızına eşit kabul edilebilir [27]. Çünkü reversible tıkanma; geri yıkama, yüksek hızda gaz ile sıyırma ve dinlenme (relaxation) ile giderilebilen tıkanma olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada işletilen membranlar kritik akı altında çalışmakta olup, her 5 dakikalık filtrasyon işlemi sonrasında membranlarda filtrasyon durdurulmaktadır (relaxation). Şekil 5'te 30 dakikalık bir kirlenme döngüsü için TMP-zaman grafiği ve bu TMP-zaman grafiğindeki her bir döngü için reversible tıkanma hızları sunulmuştur. Görüldüğü gibi her bir döngüde belirlenen reversible tıkanma hızları birbirine oldukça yakın olup, elde edilen verilerin ortalaması alınarak bu işletme periyodu için ortalama reversible tıkanma hızı belirlenmiştir. Buna göre MF ve dinamik membran için kirlenme hızları sırasıyla $5,96 \pm 0,41$ mbar/dk ve $2,33 \pm 0,17$ mbar/dk olarak elde edilmiş olup, dinamik membrandaki kirlenme hızı MF membranından oldukça düşüktür.



Şekil 5. Membranlardan elde edilen 30 dakikalık bir kirlenme döngüleri (A) ve bu döngüleri ait kirlenme hızları (B)

Daha önce yapılan çalışmalarda toplam dirence en fazla etkiyi kek tabakasının yaptığı rapor edilmiş ve genellikle kek tabakasının toplam dirence etkisinin %60-98 arasında değiştiği vurgulanmıştır [23,28]. Yapılan bir çalışmada ise, kek direncinin oluştuğu mekanizmanın, organizmaların hücre dışı matrisine bağlı olduğu gösterilmiştir [29]. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada da MF membranında elde edilen kirlenme hızının yüksek olmasının sebebi MF membranında oluşan kek tabakasının kalınlığının daha yüksek olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca şekilde de görüldüğü üzere her bir kirlenme döngüsündeki basınç farkları da MF membranında daha yüksektir (Şekil 5A). Bu farkın muhtemel nedeni de MF membranında oluşan kek tabakasının daha gözeneksiz ve sıkı bir yapıda olmasıdır. Ayrıca GPC sonuçları da göstermiştir ki, yüksek moleküler büyüklüğe sahip organik maddeler de MF membranında dinamik membrana kıyasla daha fazla miktarlarda tutulmuş ve kek tabakasının oluşmasında daha fazla katkı sağlamışlardır. Bu durum membran direncinin artmasına ve buna bağlı olarak da kirlenme döngülerindeki basınç farklarının daha fazla olmasına neden olmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atıksularının 20 µm gözenek boyutuna sahip naylon destek malzemeli dinamik membran ile 0,45 µm gözenek boyutuna sahip mikrofiltrasyon membranı ile karşılaştırmalı arıtım performansı ve dinamik membran kek tabakası karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla çalışmada, jel permeasyon kromatografisi (GPC), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR) ve kirlenme hızı (FR) analizleri gerçekleştirilmiştir. GPC analizleri reaktör içinde geniş aralıkta (1-9000 kDa) moleküler büyüklükteki parçacıkların süzültüde olmadığına ve kek tabakasında tutulduğuna işaret etmektedir. Kek tabakasından yapılan FT-IR analizlerinde ise bulunan piklerin polisakkarit ve polisakkarit benzeri maddeler, protein, karboksilat ve karboksil asit ya da protein kaynaklı Amid III ve hücresel lipitlere işaret ettiği gözlenmiştir. Filtrasyon performansı açısından dinamik tabakanın oluşumunun ardından gözlenen giderim performansları mikrofiltrasyon performansına yakındır. Dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının KOİ giderim performansları sırasıyla %94,6 ve %95,7 olarak gözlenmiştir (Giriş KOİ konsantrasyonu 970±41 mg/L). Giriş 98±5 mg/L renk için ise dinamik ve mikrofiltrasyon membranlarının her ikisi de %95'in üzerinde renk giderimi sağlamıştır. Çalışmada kirlenme hızları izlenmiş olup MF ve dinamik membran için kirlenme hızları sırasıyla 5,96±0,41 mbar/dk ve 2,33±0,17 mbar/dk olarak elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma 117Y213 numaralı proje ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Feng X., Huang R.Y.M. 1997. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 36 (1997), 1048–1066.
- [2] Chidambaram T., Oren Y., Noel M. 2015. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 262 (2015), 156–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.062>.
- [3] Liu M., Chen Q., Lu K., Huang W., Lü Z., Zhou C., Yu S., Gao C. 2017. High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane. *Separation and Purification Technology*. 173 (2017), 135–143.
- [4] Yurtsever A., Basaran E., Ucar D. 2020. Process optimization and filtration performance of an anaerobic dynamic membrane bioreactor treating textile wastewaters. *Journal of environmental management*. 273 (2020), 111114. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111114>.
- [5] Yurtsever A., Basaran E., Ucar D., Sahinkaya E. 2021. Self-forming dynamic membrane bioreactor for textile industry wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 751 (2021), 141572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141572>.
- [6] Ersahin M.E., Ozgun H., Dereli R.K., Ozturk I., Roest K., van Lier J.B. 2012. A review on dynamic membrane filtration: materials, applications and future perspectives. *Bioresource Technology*. 122 (2012), 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.086>.
- [7] Lin H., Liao B., Chen J., Gao W., Wang L., Wang F., Lu X. 2011. New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresource Technology*. 102 (2011), 2373–2379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.103>.
- [8] Bérubé P.R., Hall E.R., Sutton P.M. 2006. Parameters governing permeate flux in an anaerobic membrane bioreactor treating low-strength municipal wastewaters: A literature review. *Water environment research*. 78 (2006), 887–896.
- [9] Ramesh A., Lee D.J., Lai J.Y. 2007. Membrane biofouling by extracellular polymeric substances or soluble microbial products from membrane bioreactor sludge. *Applied microbiology and biotechnology*. 74 (2007), 699–707. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0706-x>.
- [10] Lyko S., Al-Halbouni D., Wintgens T., Janot A., Hollender J., Dott W., Melin T. 2007. Polymeric compounds in activated sludge supernatant—characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. *Water Research*. 41 (2007), 3894–3902.
- [11] An Y., Wang Z., Wu Z., Yang D., Zhou Q. 2009. Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 155 (2009), 709–715. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.003>.
- [12] Zhu X., Wang Z., Wu Z. 2011. Characterization of membrane foulants in a full-scale membrane bioreactor for supermarket wastewater treatment. *Process Biochemistry*. 46 (2011), 1001–1009. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.01.020>.
- [13] Meng F., Chae S.R., Drews A., Kraume M., Shin H.S., Yang F. 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*. 43 (2009), 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>.
- [14] Yurtsever A., Çınar Ö., Sahinkaya E. 2016. Treatment of textile wastewater using sequential sulfate-reducing anaerobic and sulfide-oxidizing aerobic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*. 511 (2016), 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.044>.
- [15] Seo D.J., Kim Y.J., Ham S.Y., Lee D.H. 2007. Characterization of dissolved organic matter in leachate discharged from final disposal sites which contained municipal solid waste incineration residues, *Journal of Hazardous Materials*. 148 (2007), 679–692. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.027>.
- [16] Karis T.E., Marchon B., Hopper D.A., Siemens R.L. 2002. Perfluoropolyether characterization by nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. *Journal of Fluorine Chemistry*. 118 (2002), 81–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00197-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00197-5).

- [17] Wang Z., Wu Z. 2009. Distribution and transformation of molecular weight of organic matters in membrane bioreactor and conventional activated sludge process. *Chemical Engineering Journal*. 150 (2009), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.018>.
- [18] Lyko S., Wintgens T., Al-Halbouni D., Baumgarten S., Tacke D., Drensla K., Janot A., Dott W., Pinnekamp J., Melin T. 2008. Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor—Characterisation of foulants and operational performance. *Journal of Membrane Science*. 317 (2008), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.008>.
- [19] Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G. 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*. 284 (2006), 17–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>.
- [20] Nagaoka H., Nemoto H. 2005. Influence of extracellular polymeric substances on nitrogen removal in an intermittently-aerated membrane bioreactor. *Water Science & Technology*. 51 (2005), 151–158.
- [21] Drews A. 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science*. 363 (2010), 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>.
- [22] Ji J., Qiu J., Wong F., Li Y. 2008. Enhancement of filterability in MBR achieved by improvement of supernatant and floc characteristics via filter aids addition. *Water Research*. 42 (2008), 3611–3622. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.022>.
- [23] Kaya Y., Ersan G., Vergili I., Gönder Z.B., Yilmaz G., Dizge N., Aydiner C. 2013. The treatment of pharmaceutical wastewater using in a submerged membrane bioreactor under different sludge retention times. *Journal of Membrane Science*. 442 (2013), 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.059>.
- [24] Zinadini S., Vatanpour V., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Rahimi Z., Kian M. 2015. Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*. 7 (2015), 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.005>.
- [25] Shao S., Qu F., Liang H., Chang H., Yu H., Li G. 2014. Characterization of membrane foulants in a pilot-scale powdered activated carbon–membrane bioreactor for drinking water treatment. *Process Biochemistry*. 49 (2014), 1741–1746. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.06.024>.
- [26] Zhang W., Jiang F. 2018. Membrane fouling in aerobic granular sludge (AGS)-membrane bioreactor (MBR): effect of AGS size. *Water Research*. 157(2019), 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.069>.
- [27] Villarroel R., Delgado S., González E., Morales M. 2013. Physical cleaning initiation controlled by transmembrane pressure set-point in a submerged membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*. 104 (2013), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.047>.
- [28] Jin L., Ong S.L., Ng H.Y. 2013. Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*. 427 (2013), 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.016>.
- [29] Hodgson P.H., Leslie G.L., Fane A.G., Schneider R.P., Fell C.J.D., Marshall K.C. 1993. Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix. *Journal of Membrane Science*. 79 (1993), 35–53. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85016-P](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85016-P).

Yinelemeli F-Yarış Algoritması ile Yapay Arı Koloni Algoritmasının Kontrol Parametrelerinin Ayarlanması

Ömür ŞAHİN^{*1}, Bahriye AKAY²

^{*1} Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği, KAYSERİ

² Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 23.10.2020, Kabul / Accepted: 02.12.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

Yapay Arı Koloni Algoritması,
Yinelemeli F-Yarış,
Kontrol Parametre Analizi,
CEC'2015,
F-Yarış

Öz: Meta-sezgisel algoritmaların performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri kontrol parametrelerinin değerleridir. Doğru kontrol parametrelerinin belirlenmesi algoritmaların performansını önemli ölçüde artırmaktadır. Ancak pek çok durumda bu kontrol parametrelerinin belirlenmesi oldukça maliyetlidir. Bu nedenle kontrol parametrelerinin belirlenebilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir ve Yinelemeli F-Yarış algoritması en etkin olan yöntemlerdendir. Bu çalışmada, Yinelemeli F-Yarış algoritmasının Yapay Arı Koloni algoritmasının kontrol parametrelerini belirlemedeki başarımı incelenmiştir. Yinelemeli F-Yarış algoritması ile belirlenen kontrol parametreleri kullanılarak elde edilen sonuçlar literatürde önerilen kontrol parametreleri ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır. Yinelemeli F-Yarış algoritması kullanılarak, belli bir problem setinin tamamını kapsayacak şekilde kontrol parametre seti elde edilmiş ve CEC'2015 problem seti üzerinde literatürdeki kontrol parametrelerinin elde ettiği sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar, kontrol parametrelerinin Yinelemeli F-Yarış algoritması ile ayarlanmasının hesaplama maliyetini artırmadan algoritmaların performansını artırdığını göstermektedir.

Parameter Tuning of Artificial Bee Colony Algorithm Using Iterative F-Race Algorithm

Keywords

Artificial Bee Colony
Algorithm,
Iterative F-Race,
Control Parameter Tuning,
CEC'2015,
F-Race

Abstract: One of the most important factors affecting the performance of meta-heuristic algorithms is control parameters. Determining the correct control parameters significantly increases the performance of the algorithms. However, most of the time, determining these control parameters is very expensive task. Therefore, various methods have been proposed to tune the control parameters and the Iterative F-Race algorithm is one of the most effective methods. In this study, the performance of the Iterative F-Race algorithm in determining the control parameters of the Artificial Bee Colony algorithm was examined. The results obtained using the control parameters determined by the Iterative F-Race algorithm were compared with the results obtained with the control parameters recommended in the literature and statistical analyzes were applied. Using the iterative F-Race algorithm, a control parameter set that covers a certain problem set has been obtained and compared with the results of the control parameters in the literature on the CEC'2015 problem set. The results show that tuning the control parameters with the Iterative F-Race algorithm improves the performance of the algorithms without increasing the computational cost.

*İlgili Yazar: omur@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Meta-sezgisel algoritmalar, genellikle doğal bir olayı modelleyen, yüksek seviye-problemlerden bağımsız küresel optimizasyon araçlarıdır. Bu algoritmalar, optimal çözümleri kısıtlı bir hesaplama maliyeti ile üretmeyi amaçlamaktadır. Özellikle, gürültülü veya sürekli olmayan problemlerde meta-sezgisel algoritmalar tercih edilmektedir [1]. Meta-sezgisel algoritmaların performansını etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Bu faktörler arasında en önemlilerinden biri de kontrol parametreleridir [2]. Meta-sezgisel algoritmalar; maksimum değerlendirme sayısı, popülasyon sayısı gibi önceden tanımlı ve algoritmanın davranışını etkileyen kontrol parametrelerine sahiptir. Kontrol parametreleri algoritmaların performansını etkilediği için bu parametrelerin önceden ayarlanması gerekmektedir [3]. Kontrol parametrelerinin her probleme özel ayarlanması oldukça maliyetli olduğu için çoğu zaman genel olarak tanımlanmış kontrol parametreleri kullanılmaktadır [4]. Probleme özel kontrol parametreleri makul bir zaman diliminde ayarlanabilirse algoritmaların performansı, bu kontrol parametreleri ile artırılabilir.

Algoritmaların kontrol parametrelerinin belirlenmesi oldukça önemli olsa da pek çok durumda optimum kontrol parametre setinin belirlenmesi maliyetli olmaktadır. Bu yüzden kontrol parametre setinin belirlenmesi üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır ve birçok teknik önerilmiştir. Bu teknikler, örnekleme metotları, model tabanlı metotlar, tarama yöntemi ve meta-sezgiseller olmak üzere toplam dört temel gruba ayrılmaktadır [5]. Örnekleme metodu tekniğinde, Latin-square [6] veya Taguchi Orthogonal Arrays [7] gibi teknikler kullanılarak olası parametre seti sayısının azaltılması hedeflenmiştir. Model tabanlı metotlarda bazı parametrelerin bir modeli çıkarılmakta ve bu model üzerinden yaklaşık parametreler tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Bu model sayesinde bütün parametre setleri test edilmeden optimal parametre setinin oluşturulması sağlanabilmektedir. Tahminleme için regresyon metodunun kullanılması model tabanlı yaklaşımın en genel yöntemidir [8–10]. Tarama yöntemi, belirli bir parametre vektör setinden en iyi parametre setini minimum sayıda test ile belirlemeye yönelik bir yöntemdir. Etkileşimli analiz (Interactive Analysis) [11], Sıralama ve Seçim (Ranking and Selection) [12], Çoklu Karşılaştırma Metodu (Multiple Comparison Procedures) [13] ve Tamamen Sıralı Kayıtsız Alan Seçim Metodu (Fully sequential indifference-zone Selection Procedure) [14] tarama alanındaki dört temel yaklaşımdır [5]. Meta-sezgisel metotlarda ise en uygun parametre seti, bir meta-sezgisel algoritma kullanılarak belirlenir. F-Yarış metodu [15] tarama algoritmalarından biridir ve Hoeffding metodundan [16] esinlenerek ortaya atılmıştır. Bu algoritma Friedman iki yönlü sıralamalı varyans analizi yöntemini temel almaktadır. Yinelemeli F-Yarış metodu ise F-Yarış metodunun belirlenen iterasyon sayısı kadar tekrarlı uygulanması esasına dayalı çalışmaktadır.

Bal arılarının yiyecek arama davranışını temel alan bir meta-sezgisel olan Yapay Arı Koloni (YAK) algoritmasının [17–19] da arama sürecini belirleyici rolü olan çeşitli kontrol parametreleri bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı, kontrol parametresi belirleme yöntemlerinden olan yinelemeli F-Yarış algoritmasının YAK algoritmasının kontrol parametrelerini belirlemedeki etkisini incelemektir. Bu amaçla üç temel deney gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, F-Yarış metodu ile probleme özgü kontrol parametrelerini belirleyip literatürde önerilen kontrol parametreleri ile kıyaslamalar yapıldı. Daha sonra bütün problemlerdeki sonuçlar ele alınarak belirlenen optimal kontrol parametre seti ile literatürde önerilen kontrol parametrelerinin kıyaslaması gerçekleştirildi. Son olarak bir başka problem setinde, bir önceki deneyde yinelemeli F-Yarış algoritması ile belirlenmiş olan kontrol parametre setiyle elde edilen sonuçlar ile literatürde önerilen kontrol parametre seti kullanılarak alınan sonuçlar kıyaslandı. Böylelikle belirlenen kontrol parametre setinin ne kadar genelleşebildiği incelendi.

Makalenin organizasyonu şu şekildedir: giriş bölümünün ardından Bölüm 2'de materyal ve metotlar verilmiştir. Bölüm 3'te bulgular anlatılmış ve son olarak da Bölüm 4 ile makalenin genel değerlendirilmesi yapılmış ve sonlandırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Yapay Arı Koloni Algoritması

Doğada zeki sürü davranışı gösteren canlıların modellenmesi optimizasyon alanına oldukça katkı sağlamaktadır. Bal arılarının hareketlerinin modellenmesi üzerine de birçok çalışma gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmalar neticesinde arılar algoritması [20], sanal arı algoritması [21], arı koloni algoritması [22] ve yapay arı koloni algoritması [17] gibi modeller ortaya konmuştur. Bu modeller içerisinde basit yapısı ve yüksek başarımından dolayı YAK algoritması yaygın olarak kullanılmaktadır [23,24].

YAK algoritması arıların doğadaki yiyecek kaynağı arama, bulmuş oldukları iyi kaynakları hafızalarına alma ve diğer arılarla bu kaynak bilgilerini paylaşma davranışlarını modellemektedir. YAK algoritması, bir kolonideki

arıların kaynak arama ve tüketme karakteristiklerini dikkate alarak, arıları, görevli, gözcü ve kâşif arı olmak üzere üç gruba ayırmaktadır. Görevli arılar kaynak bulma ve buldukları kaynakları kovana aktarmaktan sorumlu arıları temsil etmektedir. Görevli arılar kovana döndüklerinde hafızalarındaki bilgiyi gözcü arılara aktarırlar. Gözcü arılar, görevli arılardan gelen bilgiye göre kaynak seçim ilgili kaynakta arama eylemini gerçekleştirirler. Eğer bir görevli arı seçmiş olduğu kaynağı tüketir ise henüz keşfedilmemiş bir kaynağı bulmak için kâşif arıya dönüşür. YAK algoritmasında, besin kaynakları bir problemin olası çözümleri, besin kaynaklarının nektar kalitesi ise çözümlerin uygunluk değeridir. YAK algoritmasının temel adımları Algoritma 1'de verilmiştir.

Adımlar
1: Başlangıç Besin Kaynaklarının Belirlenmesi
2: Değerlendirme
3: tekrar
4: Görevli Arı Fazı
5: Gözcü Arı Fazı
6: En İyi Çözümün Saklanması
7: Kâşif Arı Fazı
8: Durdurma Kriteri Sağlanana Kadar

Algoritma 1. YAK Algoritmasının Temel Adımları

2.1.1. Başlangıç Besin Kaynaklarının Belirlenmesi

YAK algoritmasında SN kaynak sayısı kadar başlangıç çözümü (yiyecek kaynağı) rastgele olarak belirlenmektedir. Bu kaynaklar D boyutlu bir problem için ilgili problem parametresine özgü $[x^{\min}, x^{\max}]$ alt ve üst sınırları bulunmaktadır. x_j . besin kaynağının j. parametresi Denklem 1 ile hesaplanmaktadır. Burada $\text{rand}(0,1)$, $[0,1]$ aralığında uniform dağılımdan gelen rastgele bir sayıyı ifade etmektedir.

$$x_{\{ij\}} = x_j^{\min} + \text{rand}(0,1)(x_j^{\max} - x_j^{\min}) \quad j = 1, 2, \dots, D \quad (1)$$

2.1.2. Görevli ve Gözcü Arıların Yeni Kaynaklara Gönderilmesi

Başlangıç yiyecek kaynaklarının belirlenmesinden sonra, görevli arı fazı çalışmaya başlamaktadır. YAK algoritmasında her bir yiyecek kaynağı, görevli arıya denk gelmektedir. Bu yüzden SN kadar yiyecek kaynağı bulunmaktadır. Görevli arılar yeni yiyecek kaynakları veya bu yiyecek kaynaklarının çevresinde komşu bulmakla görevlidir. Bu arama davranışı Denklem 2 ile tanımlanmıştır.

$$v_{ij} = x_{ij} + \phi(x_{ij} - x_{kj}) \quad (2)$$

Burada v_{ij} , v_i . aday yiyecek kaynağının j. parametresine denk gelmektedir. i, ilk yiyecek kaynağını, k ise seçilen ikinci yiyecek kaynağını göstermektedir. Burada j değeri $\{1, 2, \dots, D\}$ değerleri arasından ve k değeri de $\{1, 2, \dots, SN\}$ değerleri arasından rastgele seçilmektedir. ϕ parametresi ise $[-1, 1]$ aralığında seçilen rastgele bir reel sayıdır. YAK algoritmasında, x_i ile v_i arasındaki seçim ise ağgözlü seleksiyon yöntemi ile belirlenmektedir. Minimizasyon problemlerinde çözümlerin uygunluk değeri Denklem 3 ile hesaplanmaktadır. Burada $\text{obj}(x_i)$, i. Nektarının çıkarılma maliyetini, $\text{fit}(x_i)$ ise bu kaynağın uygunluk değerini vermektedir. Eğer $\text{fit}(v_i)$ değeri $\text{fit}(x_i)$ değerinden daha iyi olursa x_i yerine v_i kaynağı tercih edilecektir. Bu durumda v_i kaynağının kaç sefer geliştirme yapılmadığının tutulduğu değer olan trial değeri 0 olarak atanacaktır. Aksi takdirde x_i kaynağının trial değeri çözümde gelişme olmadığı için bir artırılacaktır.

$$\text{fit}(x_i) = \begin{cases} \frac{1}{1 + \text{obj}(x_i)} & \text{Eğer } \text{obj}(x_i) > 0 \\ 1 + |\text{obj}(x_i)| & \text{Eğer } \text{obj}(x_i) \leq 0 \end{cases} \quad (3)$$

Bütün görevli arılar aramalarını tamamladığında gözcü arılarla bilgi alışverişi aşaması başlamaktadır. Buradaki bilgi alışverişi aşaması Denklem 4'te verilen olasılık hesabı ile modellenmiştir. Bu denklem ile daha iyi kaynaklara gözcü arıların gitme ihtimali artmaktadır.

$$p_{ij} = \frac{\text{fit}(x_i)}{\sum_{j=1}^{SN} \text{fit}(x_j)} \quad (4)$$

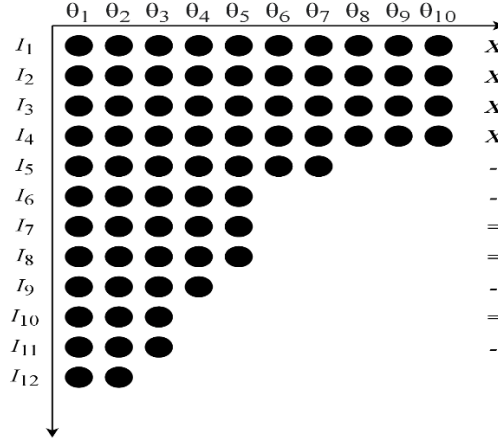
2.1.3. Kâşif Arı Fazı

YAK algoritmasında iyileştirilemeyen çözüm kümesinin bırakılıp yerine yeni çözümlerin üretilmesi kâşif arı fazında gerçekleşmektedir. Görevli ve gözcü arı fazlarında tüketilen kaynakların iyileştirilememe sayacı olan trial değeri bir kontrol parametresi olan limit değerini aştığı zaman bu kaynak bırakılmakta ve yerini rastgele yeni bir kaynak almaktadır.

2.2. Yinelemeli F-Yarış Algoritması

Yinelemeli F-Yarış algoritması [25], Friedman sıralamalı iki-yönlü varyans analizi temelli olan I/F-Yarış algoritmasının [26,27] yinelemeli olarak özelleştirilmiş varyantıdır. Yinelemeli F-Yarış algoritması üç temel aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak belli bir dağılıma göre örnek parametreler oluşturulur. Daha sonra örnek parametre setleri yarıştırlarak en iyi parametre setleri (θ^{elit}) belirlenir. Son olarak, yeni örnekleneyecek parametre setlerinin dağılım fonksiyonu, en iyi parametre seti etrafında örnekleneyecek şekilde güncellenir. Bu üç aşama durdurma kriteri sağlanana kadar tekrarlanır [25].

Her bir parametrenin kendine özel dağılımı bulunmaktadır. Parametre nümerik ise normal dağılıma, ayırık ise kategorik parametreler için ayırık dağılıma sahiptir. Bu dağılımların güncellenmesi de dağılımların ortalama ve standart sapmalarının güncellenmesi ile gerçekleşmektedir. Dağılımların güncellenmesi ile o ana kadarki en iyi parametrelerin seçim şansı güçlendirilir. Yeni parametreler örnekledikten sonra en iyi ayarlamalar parametrelerin ortalamasının yarışı ile belirlenir. Bu yarış, aday parametre setleri arasında gerçekleşir. Örneğin Şekil 1'de 10 aday parametre seti θ_i bulunmaktadır. Her bir düğüm bir ayarı temsil etmektedir. "X" karakteri test yapılmadığını "=" istatistiksel farklılık olmadığı için herhangi bir ayarın çıkarılmadığını ve "-" karakteri de istatistiksel analizler sonucunda bir ayarın ayar setinden çıkarıldığını belirtmektedir. Her yarış aşamasında, aday parametrelerinin değerlendirilmesi tek sefer gerçekleştirilir. Bu aşamadan sonra istatistiksel analizler yapılır ve en az bir adet diğerlerinden istatistiksel olarak daha kötü performans gösteren parametre seti aday parametre setleri içerisinde çıkarılır. İlk eleme işleminde (T^{first}) daha fazla parametre seti bulunurken daha sonra (T^{each}) bu sayı azalmaktadır çünkü istatistiksel fark elde edebilmek için başta daha fazla değerlendirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu süreç daha öncesinden belirlenen minimum parametre setine ulaşına, maksimum örnekleme sayısına ulaşına kadar veya belirlenen hesaplama zamanına ulaşına kadar devam eder.



Şekil 1. Yarış örneği [25].

Yinelemeli F-Yarış algoritmasının temelleri Şekil 2'de verilmiştir. Yarışın sonunda elde edilen parametre setlerinin çevresinde dağılıma uygun olarak yeni parametre setleri belirlenir ve yarış tekrar başlatılır. Algoritmanın temel adımları Algoritma 2'de verilmiştir. Algoritmada verilen X parametresi arama uzayını, B değeri ise o iterasyondaki tanımlı maksimum değerlendirme sayısını göstermektedir. Yinelemeli yarışlar ilk olarak kaç iterasyon boyunca algoritmanın çalışacağı (N^{iter}) hesaplanması ile başlamaktadır. Bu sayı parametre sayısına bağlı olarak tanımlanmaktadır ve Denklem 5 ile hesaplanmaktadır. Bu sayede daha geniş parametre uzayında daha fazla iterasyon çalışması sağlanır. Her bir iterasyonda, belirlenmiş bir B_j arama kaynağı ile sadece bir yarış gerçekleştirilir. B_j arama kaynağı Denklem 6 ile hesaplanmaktadır. Her bir yarış aday ayarlar kümesi olan θ_j ile başlar. Aday ayar sayısı ise Denklem 7 ile hesaplanmaktadır. Aday ayar sayısı iterasyon geçtikçe azalmaktadır, yani sonraki iterasyonlarda her bir ayar için daha fazla değerlendirme yapılmaktadır. μ parametresi ilk testin gerçekleşmesi için gerekli olan örneklem sayısını belirtmektedir [25].

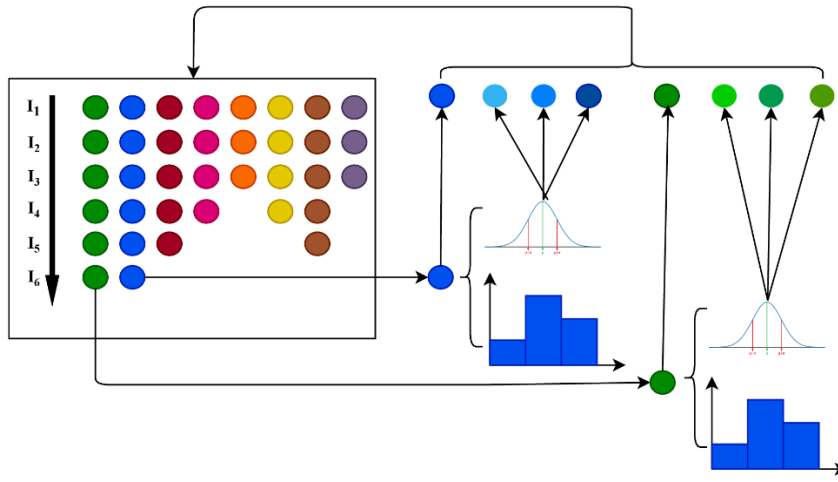
$$N^{iter} = \lfloor 2 + \log_2 N^{param} \rfloor \quad (5)$$

$$B_j = (B - B^{kullanilan}) / (N^{iter} - j + 1), j = 1, \dots, N^{iter} \quad (6)$$

Yarış sırasında hangi ayarın daha iyi olduğunu belirlemek için Friedman iki yönlü sıralamalı varyans analizi ve Post-Hoc testi olarak da Conover yöntemi [28] kullanılmaktadır. Her bir yarış ilgili iterasyona ait tanımlanan değerlendirme sayısı kalan ayarları değerlendirmek için yeterli olmayana kadar ($B_j < B_j^{surv}$) veya minimum sayıda ayar kalana kadar ($N_j < N_j^{surv}$) çalışmaya devam eder. Yarışın sonunda hayatta kalan ayarlara bir sıralama değeri (r_z) atanır. $N_j^{elit} = \min\{N_j^{surv}, N^{min}\}$ adet en düşük sıralamaya sahip ayar θ^{elit} olarak seçilir. Sonraki iterasyonda $N_j^{yeni} = N_j - N_{j-1}^{elit}$ kadar yeni aday üretilir. Yeni aday üretilirken θ^{elit} içerisinde bir parametre seti sıralama değeri olan r_z değerine göre Denklem 8 ile seçilir. Ardından θ_z 'nin her bir parametresinin dağılımına bağlı olarak $X_d, d = 1, \dots, N^{param}$ parametreleri üretilir.

$$|\theta_j| = N_j = \lfloor B_j / (\mu + T^{each} \cdot \min\{5, j\}) \rfloor \quad (7)$$

$$p_z = \frac{N_{j-1}^{elit} - r_z + 1}{\frac{N_{j-1}^{elit} (N_{j-1}^{elit} + 1)}{2}} \quad (8)$$



Şekil 2. Yinelemeli F-Yarış algoritmasının genel şeması [25].

Adımlar
1: $\theta_i = \text{Ornekle}(X)$
2: $\theta^{elit} = \text{Yaris}(\theta_1, B_1)$
3: $j=1$
4: tekrar
5: $j = j+1$
6: $\theta^{yeni} = \text{Ornekle}(X, \theta^{elit})$
7: $\theta_j = \theta^{yeni} \cup \theta^{elit}$
8: $\theta^{elit} = \text{Yaris}(\theta_j, B_j)$
9: Durdurma kriteri sağlanana kadar ($B^{kullanilan} \leq B$)

Algoritma 2. Yinelemeli F-Yarış algoritmasının temel adımları

Yeni kontrol parametre setleri oluşturulduktan sonra örneklendiği kontrol parametreleri ile birleştirilerek yarıştırlacak yeni kontrol parametreleri belirlenir. Son olarak, maksimum değerlendirme sayısına erişildiğinde veya değerlendirilecek ayar sayısı elit sayısından az olduğu durumda algoritma durur.

3. Bulgular

Bulgular iki farklı bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, literatürde bulunan çeşitli problem setleri üzerinde yinelemeli F-Yarış algoritması kullanılarak parametre setleri belirlenmiş ve bu kontrol parametreleri ile elde edilen sonuçlar, literatürde önerilen kontrol parametreleri ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Daha sonra, aynı kontrol parametre seti üzerinde, bütün fonksiyon değerlerinin toplanarak elde edilmesi ile ortaya çıkan yeni bir problem yaratılmış ve genel bir kontrol parametre seti yinelemeli F-Yarış algoritması ile elde edilmiştir. Bu kontrol parametre seti ile elde edilen sonuçlar, literatürde önerilen kontrol parametre seti ile elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmış ve değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde ise, ilk bölümde yinelemeli F-Yarış

algoritması ile elde edilen genel kontrol parametre seti ile YAK algoritması bir başka problem seti olan CEC'2015 problem seti üzerinde çalıştırılmış ve literatürde önerilen kontrol parametrelerinin elde ettiği sonuçlarla kıyaslanmıştır.

3.1. Deney Düzenegi

Bu çalışmada yinelemeli F-Yarış algoritması için "irace" [25] isimli R paketi kullanılarak NP ve limit değerleri ayarlanmıştır. Algoritmanın kontrol parametreleri varsayılan değerler olan; deney sayısı 5000 ve elit sayısı 1 olarak seçilmiştir. Yarışlarda kullanılan Friedman testi için güven aralığı ise 0.05 olarak belirlenmiştir. Irace paketinin vermiş olduğu sonuçlar not edilmiş ve her bir algoritma, belirlenen kontrol parametreleri ile 50 sefer çalıştırılmıştır. Literatürde önerilen kontrol parametreleri [29] çalışmasından alınmıştır. Bütün deneylerde maksimum değerlendirme sayısı olarak 50000 tercih edilmiştir. Önerilen kontrol parametreleri olarak, popülasyon sayısı 50 ve limit değeri $NP * Boyut / 2$ olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlarda ne kadar iyileştirme olduğu Denklem 9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Gelistirme = \frac{Sonuc_{ortalama}^2 - Sonuc_{ortalama}^1}{|Sonuc_{ortalama}^2|} \quad (9)$$

Kontrol parametrelerin ne kadar çaba gerektirdiğini hesaplamak için de crafting effort değeri hesaplanmıştır. Crafting effort [30] bir problemin çözülebilmesi için ne kadar farklı kontrol parametresine ihtiyaç duyulduğunu belirten bir metriktir. $cp_i: \forall \in \{1, 2, \dots, n\}$ olmak üzere n farklı kontrol parametresi bulunduğu $\{v_{cp_i}^k\}_{k=1}^{n_{cp_i}}$ optimal kontrol parametre seti olmaktadır. Bu vektörlerdeki her bir değer; $n_j: 0 \leq n_j \leq n_f$ sefer bu parametre setinde bulunmaktadır ve bu parametre sayılarının toplamı $\sum_j n_j = n_f$ olmaktadır. Böylelikle bu kontrol parametresinin "crafting effort" değeri Denklem 10 ile hesaplanır. Bütün parametrelerin crafting error toplamı ise; $\lambda = \sum_{i=1}^k v_{cp_i}$ formülü ile hesaplanmaktadır. Buradaki k parametre sayısını temsil etmektedir. Crafting effort, $dinlik \sim \frac{1}{\lambda}$ ile ilişkilidir.

$$v_{cp_i} = - \sum_j \frac{n_j}{n_f} \cdot \log \frac{n_j}{n_f} \quad (10)$$

3.2. Problem Seti 1 Üzerinde Gerçekleştirilen Deneyler

Birinci deneysel çalışmada literatürde sıkça kullanılan problem setleri kullanılarak YAK algoritmasının NP ve limit kontrol parametreleri optimize edilmiştir ve bu parametre setlerinin crafting effort değerleri hesaplanmıştır. Yinelemeli F-Yarış algoritması ile elde edilen kontrol parametre setleri ve buna ait crafting effort hesaplamaları Tablo 1'de verilmiştir. Her bir kontrol parametresinin crafting effort değeri ve toplam crafting effort değerleri tablonun son iki satırında bulunmaktadır. Tabloda görüldüğü üzere, probleme özgü kontrol parametre seti için crafting effort değeri 7.0033 olarak hesaplanmıştır. NP kontrol parametresi Quartic ve FletcherPowell10 problemleri için aynı olduğundan Limit kontrol parametresine göre daha az efor gerektirmektedir.

Bütün fonksiyonlar dikkate alınarak NP ve limit değerleri yinelemeli F-Yarış algoritması ile optimize edilmiş ve NP=83, limit=981 olarak bulunmuştur. Bu kontrol parametre değerlerinin crafting effort değeri, kontrol parametrelerinin probleme göre değişmemesi sebebiyle 1'dir.

Probleme özgü kontrol parametreleri ve literatürde önerilen kontrol parametreleri ile alınan sonuçların kıyaslaması Tablo 2'de, bütün problemler dikkate alınarak elde edilen kontrol parametre seti ile literatürde önerilen kontrol parametre seti kullanılarak elde edilen sonuçların kıyaslaması Tablo 3'te verilmiştir. Her iki tabloda, ilk satırda ortalama \pm standart sapma ve altında parantez içerisinde ortanca değerleri verilmiştir. Geliştirme metriği Denklem 6 kullanılarak hesaplanmıştır. A_{12} etki büyüklüğü değeri ise son sütunda verilmiş olup Mann Whitney U testi sonucu $p < 0.05$ ise kalın yazı tipi ile belirtilmiştir. Tablo 2'de belirtilen sonuçlara göre, Rosenbrock, Colville, Kowalik, FletcherPowell5 ve FletcherPowell10 problemlerinde probleme özgü optimize edilen kontrol parametreleri istatistiksel olarak daha iyi sonuçlar elde etmiştir. Literatürde önerilen kontrol parametreleri ise Zakharov ve Powell problemlerinde istatistiksel olarak daha başarılı görünmektedir. Diğer problemlerde istatistiksel bir fark bulunmama ile birlikte, A_{12} etki büyüklüğü incelendiğinde Quartic probleminde oldukça küçük bir farkla literatürdeki önerilen değerler daha iyi sonuç elde ederken, ortalama ve ortanca değerlerine göre ise probleme özgü optimize edilen kontrol parametreleri ile alınan sonuçlar daha iyidir. Perm, PowerSum ve Langermann10 problemlerinde de etki büyüklüğü değerine göre probleme özgü belirlenen kontrol parametre değerleri ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 1. Test problemlerine özel optimize edilen kontrol parametre değerleri.

Problem	NP	Limit
Rosenbrock	88	1966
Quartic	98	785
Zakharov	84	1463
Colville	92	2355
Powell	67	1901
Kowalik	93	1056
Perm	80	377
PowerSum	90	2200
Langerman5	47	173
Langerman10	66	232
FletcherPowell5	96	1489
FletcherPowell10	98	656
Crafting Effort	3.4183	3.5850
TOPLAM	7.0033	

Tablo 2. Probleme özgü kontrol parametreleri ve literatürde önerilen kontrol parametreleri ile alınan sonuçların kıyaslaması.

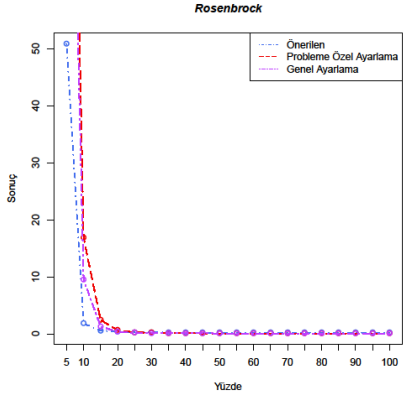
Problem	Problem Bazlı Ayarlama	Literatürdeki K.P. [29]	Geliştirme	A ₁₂
Rosenbrock	0.0258 ± 0.0417 (0.0096)	0.1770 ± 0.3357 (0.0529)	0.8539	0.2624
Quartic	0.0301 ± 0.0066 (0.0298)	0.0304 ± 0.0078 (0.0301)	0.0077	0.5004
Zakharov	0.0031 ± 0.0024 (0.0023)	0.0002 ± 0.0002 (0.0002)	-13.2577	0.9884
Colville	0.0093 ± 0.0194 (0.0038)	0.1122 ± 0.0735 (0.0985)	0.9173	0.0284
Powell	0.0006 ± 0.0001 (0.0006)	0.0004 ± 0.0000 (0.0004)	-0.5915	0.9988
Kowalik	0.0004 ± 0.0001 (0.0004)	0.0004 ± 0.0001 (0.0004)	0.0431	0.3772
Perm	0.0008 ± 0.0009 (0.0004)	0.0006 ± 0.0004 (0.0005)	-0.3109	0.4592
PowerSum	0.0037 ± 0.0030 (0.0032)	0.0049 ± 0.0051 (0.0039)	0.2418	0.4536
FletcherPowell5	0.0001 ± 0.0004 (0.0000)	0.0590 ± 0.0608 (0.0425)	0.9986	0.0556
FletcherPowell10	5.0350 ± 4.6252 (2.8151)	10.2875 ± 6.6014 (9.0189)	0.5106	0.2420
Langermann5	-1.5000 ± 0.0000 (-1.5000)	-1.5000 ± 0.0000 (-1.5000)	0.0000	0.5000
Langermann10	-0.8825 ± 0.2125 (-0.7977)	-0.8473 ± 0.1690 (-0.7977)	0.0416	0.4828

Tablo 3'teki sonuçlara göre; Rosenbrock, Quartic, Colville, FletcherPowell5 ve FletcherPowell10 problemlerinde genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre seti istatistiksel olarak daha iyi sonuç elde etmiştir. Literatürde önerilen kontrol parametreleri ile elde edilen sonuçlar ise Zakharov ve Powell problemlerinde istatistiksel olarak daha iyidir. Ayrıca bu parametre setleri A₁₂ değerine göre Langermann5 ve Langermann10 problemlerinde de az farkla daha iyi sonuçlar elde ederken, geri kalan problemlerde genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre seti daha başarılı olmuştur.

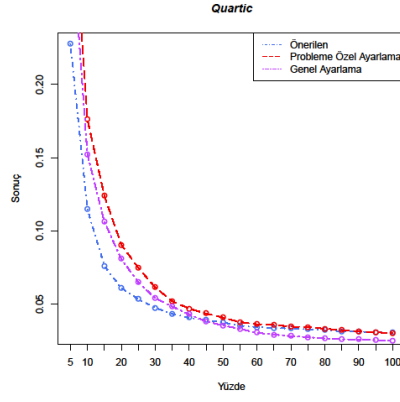
Tablo 3. Bütün problemler ele alınarak belirlenen kontrol parametreleri ile literatürde önerilen kontrol parametreleri kullanılarak elde edilen sonuçların kıyaslaması.

Problem	Genel Optimize Edilmiş K.P.	Literatürdeki K.P. [29]	Geliştirme	A ₁₂
Rosenbrock	0.0602 ± 0.1026 (0.0141)	0.1770 ± 0.3357 (0.0529)	0.6599	0.3448
Quartic	0.0250 ± 0.0054 (0.0253)	0.0304 ± 0.0078 (0.0301)	0.1765	0.3000
Zakharov	0.0025 ± 0.0017 (0.0023)	0.0002 ± 0.0002 (0.0002)	-10.4907	0.9868
Colville	0.0112 ± 0.0120 (0.0081)	0.1122 ± 0.0735 (0.0985)	0.9005	0.0264
Powell	0.0008 ± 0.0001 (0.0008)	0.0004 ± 0.0000 (0.0004)	-1.2303	1.0000
Kowalik	0.0004 ± 0.0001 (0.0004)	0.0004 ± 0.0001 (0.0004)	-0.0139	0.4940
Perm	0.0007 ± 0.0007 (0.0005)	0.0006 ± 0.0004 (0.0005)	-0.1917	0.4876
PowerSum	0.0036 ± 0.0029 (0.0025)	0.0049 ± 0.0051 (0.0039)	0.2729	0.4408
FletcherPowell5	0.0002 ± 0.0007 (0.0000)	0.0590 ± 0.0608 (0.0425)	0.9958	0.0608
FletcherPowell10	5.1449 ± 5.2908 (3.6045)	10.2875 ± 6.6014 (9.0189)	0.4999	0.2444
Langermann5	-1.4893 ± 0.0757 (-1.5000)	-1.5000 ± 0.0000 (-1.5000)	-0.0071	0.5100
Langermann10	-0.8515 ± 0.1988 (-0.7977)	-0.8473 ± 0.1690 (-0.7977)	0.0050	0.5412

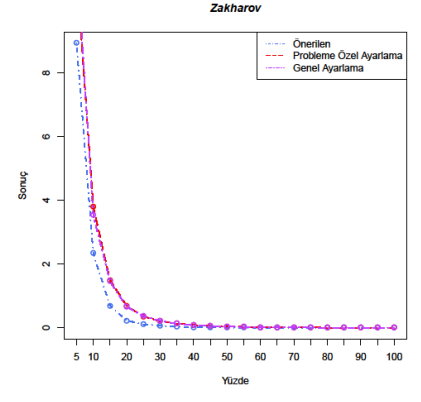
Kontrol parametre setlerinin yakınsama hızları Şekil 3'te verilmiştir. Literatürde önerilen kontrol parametre seti, probleme özgü optimize edilmiş kontrol parametre seti ve genel optimize edilmiş kontrol parametre setlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 3a incelendiğinde; literatürdeki kontrol parametre setinin en hızlı yakınsamayı gerçekleştirdiği görülmektedir. Genel optimize edilmiş kontrol parametre seti ise probleme özgü kontrol parametre setinden biraz daha hızlı yakınsamıştır. Probleme özgü kontrol parametre seti içerisinde en geç yakınsayan olsa da en iyi sonucu elde eden parametre seti olmuştur. Şekil 3b'deki sonuçlara göre; Rosenbrock probleminde olduğu gibi literatürdeki kontrol parametre seti en hızlı yakınsayan parametre seti olmuştur. Hemen ardından gelen genel optimize edilmiş kontrol parametre seti en iyi sonucu elde eden kontrol parametre seti olurken, probleme özgü kontrol parametre seti genel parametre setinin gerisinde kalmıştır. Zakharov probleminde (Şekil 3c) en hızlı yakınsayan kontrol parametre seti önceki iki problemde olduğu gibi literatürdeki kontrol parametre seti olmuştur. Probleme özgü kontrol parametre seti ve genel optimize edilmiş kontrol parametre setleri ise benzer davranışlar göstermiştir. Literatürde önerilen kontrol parametre seti bu problemde diğer iki kontrol parametre setine göre üstünlük kurmuştur. Colville problemi (Şekil 3d) incelendiğinde literatürdeki önerilen kontrol parametrelerinin oldukça başarısız olduğu görülmektedir. Optimize edilmiş kontrol parametrelerine göre hem geç yakınsamış hem de daha kötü sonuç elde etmiştir. Problem bazlı ayarlama ile elde edilen sonuçlar ise genel olarak belirlenen kontrol parametreleri ile elde edilen sonuçtan az farkla daha iyidir. Şekil 3e'deki Powell problemine ait sonuçlara göre üç kontrol parametre seti de benzer davranışlar sergilemiş olsalar da literatürde önerilen kontrol parametresinin diğer kontrol parametre setlerinden daha hızlı yakınsadığı ve daha iyi sonuç aldığı görülmektedir. Kowalik probleminde (Şekil 3f) üç kontrol parametre seti de benzer şekilde başlamışlardır fakat probleme özgü kontrol parametre seti diğer setlerden daha iyi sonuç elde etmiştir. Genel olarak ayarlanan kontrol parametre seti ise önerilen kontrol parametre setinden daha erken yakınsasa da literatürdeki kontrol parametre seti ile alınan sonuçlar az farkla daha iyidir. Şekil 3g'de verilen Perm problemine göre literatürdeki kontrol parametreleri ile elde edilen sonuçlar daha geç yakınsasa da diğer kontrol parametre setlerinden daha iyi sonuç almıştır. Probleme özgü kontrol parametre seti ve genel olarak ayarlanan kontrol parametre setleri ile elde edilen sonuçlar birbirine benzemektedir. PowerSum probleminde (Şekil 3h) literatürdeki kontrol parametre seti en geç yakınsayan ve en kötü sonucu elde eden kontrol parametre setidir. Ayarlanmış kontrol parametre setleri birbirine benzer davranış göstermiş ve daha iyi sonuç elde etmiştir. Şekil 3i'de verilen FletcherPowell5 probleminde literatürdeki kontrol parametreleri oldukça geç yakınsamış ve kötü sonuç elde etmiştir. Probleme özgü kontrol parametre setinin bu problemde daha iyi olduğu görülmektedir.



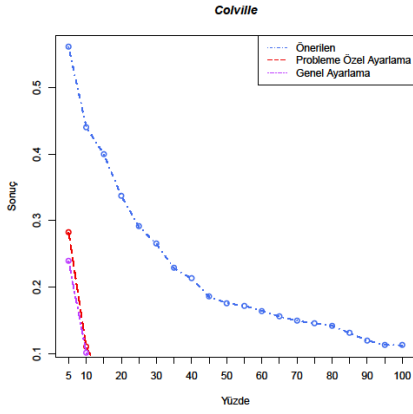
(a) Rosenbrock



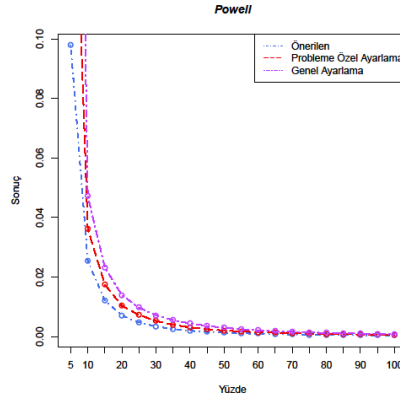
(b) Quartic



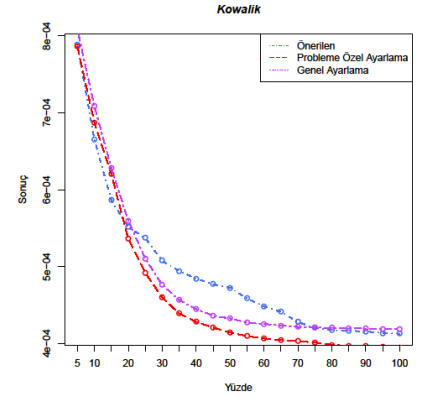
(c) Zakharov



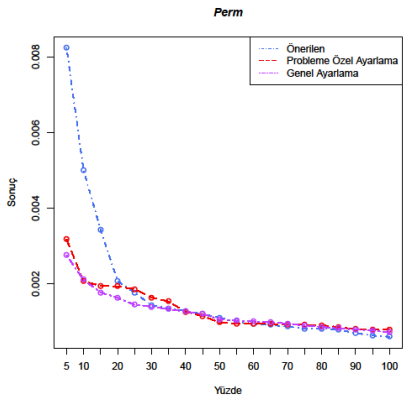
(d) Colville



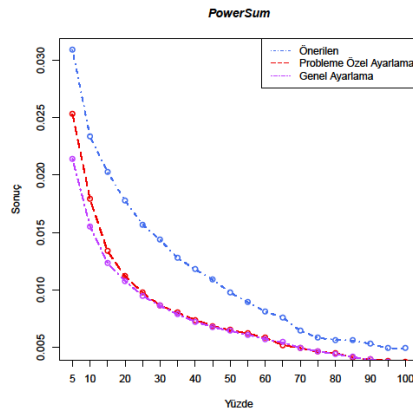
(e) Powell



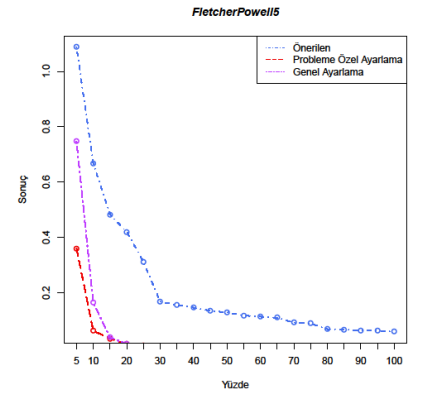
(f) Kowalik



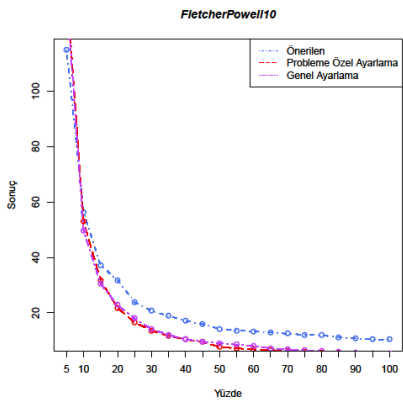
(g) Perm



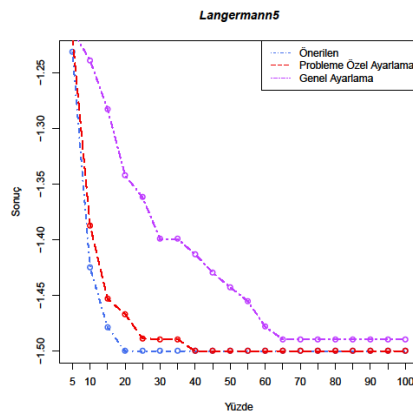
(h) PowerSum



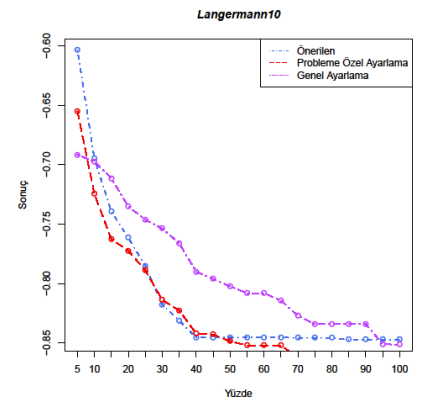
(i) FletcherPowell5



(j) FletcherPowell10



(k) Langermann5



(l) Langermann10

Şekil 3. Arama süreci boyunca harcanan değerlendirme sayısının çeşitli yüzdelerinde elde edilen sonuçlar.

Daha yüksek boyutlu olan FletcherPowell10 probleminde (Şekil 3j) de FletcherPowell5 problemine benzer davranış görülmektedir fakat elde edilen sonuçlar arasındaki fark azalmıştır. Langermann5 (Şekil 3k) probleminde literatürde önerilen kontrol parametre seti ile probleme özgü kontrol parametre setleri ile alınan sonuçlar birbirine benzerlik göstermektedir ancak genel olarak optimize edilen kontrol parametre seti ile alınan sonuç diğer kontrol parametre seti ile alınan sonucun gerisinde kalmıştır. Ve son olarak Şekil 3l'de verilen Langermann10 problemi incelendiğinde, en iyi sonuç probleme özgü kontrol parametre seti ile elde edilmiştir. Genel olarak ayarlanan kontrol parametre seti ise geç yakınsa da literatürdeki kontrol parametre seti ile gelirken sonucu az farkla geride bırakmıştır.

Tablo 4'te üç farklı kontrol parametre setinin sıralama değerleri verilmiştir. Sıralamalar hesaplanırken ortanca değerleri esas alınmıştır. Eğer ortanca değerleri eşit ise ortalama değerine daha sonra da standart sapma değerine göre sıralama değerleri belirlenmiştir. Bu değerlere göre en iyi performansı problem bazlı kontrol parametre seti elde etmiştir. Ardından genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre seti elde ederken, son sırada literatürdeki kontrol parametre seti bulunmaktadır.

Tablo 4. Üç farklı kontrol parametre setinin Sıralama değerleri.

	Problem Bazlı	Genel	Literatür
Rosenbrock	1	2	3
Quartic	2	1	3
Zakharov	3	2	1
Colville	1	2	3
Powell	2	3	1
Kowalik	1	1	1
Perm	1	3	2
PowerSum	2	1	3
FletcherPowell5	1	2	3
FletcherPowell10	1	2	3
Langermann5	1	2	1
Langermann10	1	2	3
TOTAL	17	23	28

3.3. Problem Seti 2 Üzerinde Gerçekleştirilen Deneyler

Bir önceki bölümde elde edilen genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre setinin etkinliğini incelemek için bu kontrol parametrelerinin bir daha zor ve kompleks problemleri içeren benchmark seti olan CEC'2015 problemleri üzerinde elde ettiği sonuçlar irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre FN15 dışında hiçbir problemde anlamlı farklılık elde edilememiştir. FN4 dışında diğer problemlerde ise iyileşmeler görülmektedir fakat bu iyileşmelerin miktarı kısıtlıdır.

Şekil 4'te yakınsama grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere göre, FN1 ve FN4 problemleri hariç genel optimize edilmiş kontrol parametre seti literatürdeki kontrol parametre setinden daha hızlı yakınsamıştır ancak her ikisi de benzer sonuçlar elde etmiştir. FN1 ve FN4'te ise yakınsama davranışları birbirine benzemektedir. FN1 probleminde az farkla genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre seti daha başarılı olurken, FN4 probleminde literatürdeki kontrol parametre seti daha başarılı olmuştur.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmada YAK algoritmasının kontrol parametreleri olan popülasyon büyüklüğü ve limit değerleri tarama yöntemlerinden biri olan yinelemeli F-Yarış algoritması ile optimize edilmiş ve etkisi incelenmiştir. Çalışma iki temel deneyden oluşmaktadır. İlk kısımda, probleme özgü kontrol parametre setleri ile bütün problemlerin ortaklaşa ele alınarak belirlendiği genel kontrol parametre seti Yinelemeli F-yarış algoritması kullanılarak elde edilmiş ve literatürde önerilen parametre seti ile farklılıkları incelenmiştir. İkinci kısımda ise bir önceki bölümde genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre seti ile literatürde önerilen kontrol parametre seti, CEC'2015

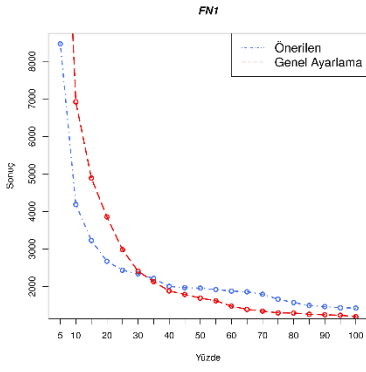
problemleri kullanılarak çalıştırılmış ve elde ettiği sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu sonuçlar üzerinden kontrol parametrelerinin genellenebilme kabiliyeti incelenmiştir.

Tablo 5. Genel olarak optimize edilmiş kontrol parametre seti ile literatürde önerilen kontrol parametre setlerinin CEC'2015 fonksiyonları üzerindeki sonuçlarının kıyaslanması

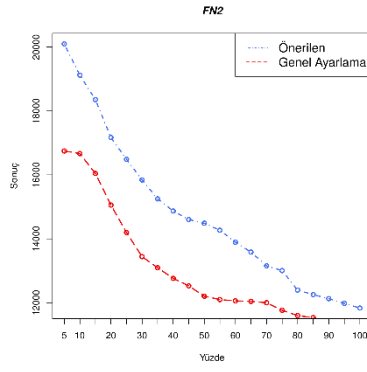
Problem	Genel Optimize Edilmiş K.P.	Literatürdeki K.P. [29]	Geliştirme	A ₁₂
FN1	1194.9528 ± 737.3824 (1071.0575)	1425.9183 ± 1243.8733 (1120.6085)	0.1620	0.4948
FN2	11020.5064 ± 2903.2085 (11278.6100)	11833.6933 ± 3293.5872 (11060.7000)	0.0687	0.4552
FN3	304.2354 ± 0.9147 (304.4805)	304.5264 ± 0.8313 (304.5131)	0.0010	0.4288
FN4	400.0025 ± 0.0124 (400.0000)	400.0000 ± 0.0000 (400.0000)	-0.0000	0.5200
FN5	500.1960 ± 0.0593 (500.1927)	500.2183 ± 0.0638 (500.2188)	0.0000	0.3952
FN6	600.1252 ± 0.0215 (600.1282)	600.1277 ± 0.0210 (600.1279)	0.0000	0.4606
FN7	700.1335 ± 0.0319 (700.1336)	700.1431 ± 0.0331 (700.1403)	0.0000	0.4072
FN8	800.8779 ± 0.2478 (800.9258)	800.9776 ± 0.2822 (800.9348)	0.0001	0.4070
FN9	902.7599 ± 0.2323 (902.7804)	902.8258 ± 0.2790 (902.8952)	0.0001	0.3944
FN10	6166.6846 ± 3791.7076 (4823.1175)	8090.5559 ± 6619.4763 (5774.1690)	0.2378	0.4160
FN11	1103.1549 ± 0.5357 (1103.3235)	1103.3111 ± 0.5602 (1103.3645)	0.0001	0.4248
FN12	1229.0436 ± 3.5936 (1228.6460)	1229.7732 ± 4.4230 (1229.2565)	0.0006	0.4512
FN13	1548.5530 ± 73.2432 (1564.4990)	1584.5370 ± 49.3162 (1614.9400)	0.0227	0.4866
FN14	1592.4192 ± 3.5919 (1592.5965)	1593.2318 ± 3.4287 (1593.7370)	0.0005	0.4316
FN15	1512.4200 ± 2.8251 (1511.8260)	1513.4846 ± 2.8536 (1513.2615)	0.0007	0.3738

İlk problem setinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, probleme özgü kontrol parametre setlerinin her zaman en iyi sonuca ulaşamadığı görülse de genellikle başarılı sonuçlar elde etmiştir. Probleme özgü kontrol parametre setinin literatürde önerilen değerlerden daha az başarılı olduğu durumlarda yinelemeli F-Yarış algoritmasının en iyi değerleri test etmediği görülmektedir. Bunun temel sebebi de bu tür algoritmaların kısıtlı örneklem sayısı ile en iyiyi bulmaya çalışmasıdır. Daha fazla değerlendirme sayısı ile optimize sonuçların test edilip doğru sonucun elde edilmesi mümkün olabilir. Ancak bu tür algoritmaların kullanılma sebebi de kısıtlı sürede en iyi sonucu arama çabasıdır. Bazı problemlerde kontrol parametrelerinin belirlenmesi oldukça zaman alan bir eylem olabilir. Bu yüzden bazı durumlarda bu tür yaklaşımlar ile uygun bir kontrol parametresinin bulunması zorunluluk haline gelmektedir. İkinci problem seti üzerinde gerçekleştirilen deneylerde ise, problemlerin biri hariç tamamında genel optimize edilmiş kontrol parametrelerinin iyileşmeler sağladığı görülmektedir. Fakat bunlardan yalnızca birinde istatistiksel olarak daha iyi sonuç elde edilmiştir.

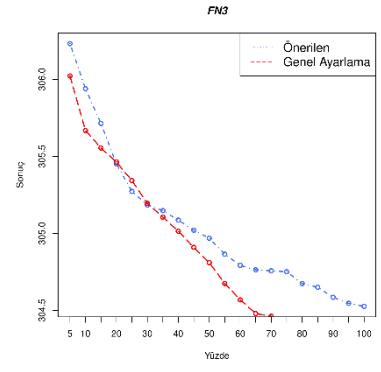
Sonuç olarak, kontrol parametrelerinin optimizasyonu ile daha iyi sonuçlar alınabildiği açıkça görülmektedir. Genel olarak belirlenen kontrol parametre seti belli bir problem seti üzerinde iyi sonuçlar elde edebilmekte ancak problemin içeriği değiştiği zaman etkisini büyük oranda kaybetmektedir. Bu yüzden kontrol parametre analizinin hesaplama zamanının oldukça fazla olduğu problemlerde, sistem kaynaklarının harcanmasının veya karmaşık analizlerin önüne geçmek adına kontrol parametre analizinin gerekliliğine araştırmacılar dikkatle karar vermelidir. Aynı zamanda literatüre kontrol parametresi içeren yeni yaklaşımlar öneren araştırmacıların da kontrol parametre analizlerini gerçekleştirip varsayılan değerleri belirlemeleri gerekmektedir. Bu algoritmaları kullanacak olan araştırmacıların varsayılan kontrol parametre setine sahip olması oldukça önemlidir. Bu tür çalışmalar ile araştırmacıların kontrol parametre analizi için harcamış oldukları kaynakların en aza indirilmesi sağlanabilmektedir. Gelecek çalışmalarda ise daha farklı kontrol parametre belirleme yöntemleri ile analizler gerçekleştirilip iyileşmeler incelenmelidir.



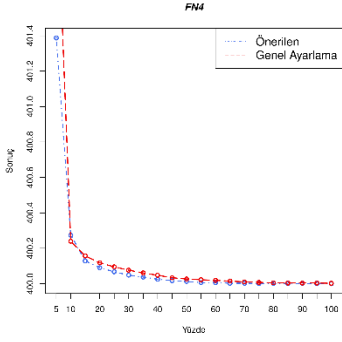
(a) FN1



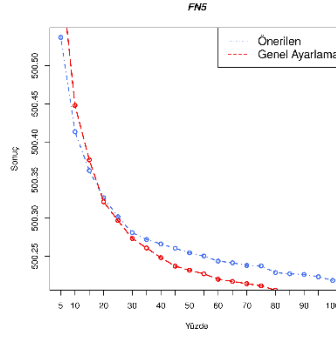
(b) FN2



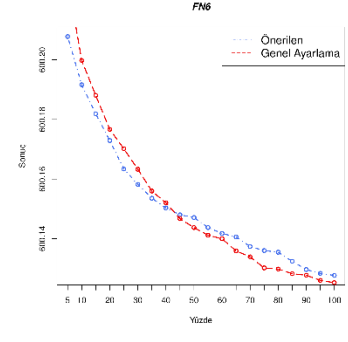
(c) FN3



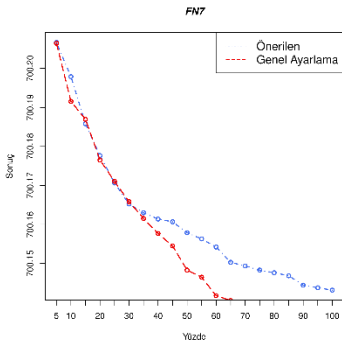
(d) FN4



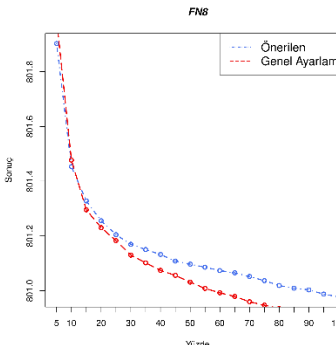
(e) FN5



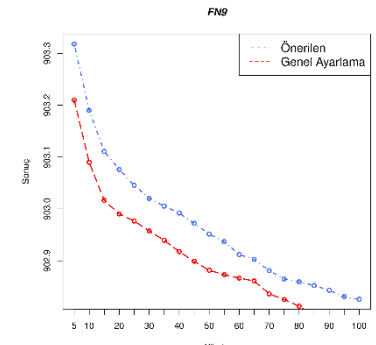
(f) FN6



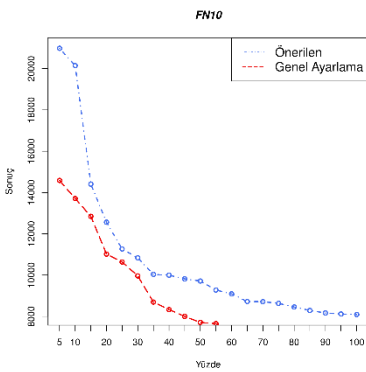
(g) FN7



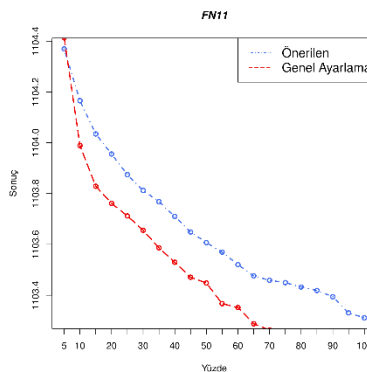
(h) FN8



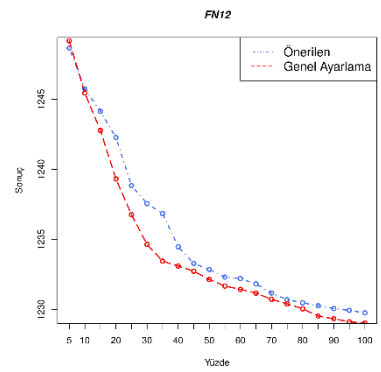
(i) FN9



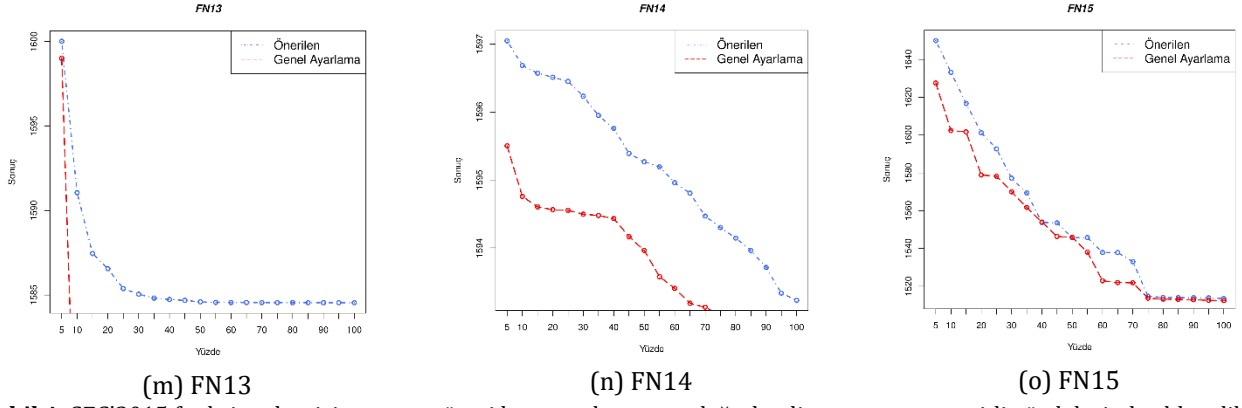
(j) FN10



(k) FN11



(l) FN12



Şekil 4. CEC'2015 fonksiyonları için, arama süreci boyunca harcanan değerlendirme sayısının çeşitli yüzdelilerinde elde edilen sonuçlar

Teşekkür

Bu çalışmada yer alan kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Kaynakça

- [1] O. Sahin, B. Akay, Comparisons of metaheuristic algorithms and fitness functions on software test data generation, *Applied Soft Computing*. 49 (2016) 1202–1214. doi:10.1016/j.asoc.2016.09.045.
- [2] W. Dillen, G. Lombaert, N. Voeten, M. Schevenels, Performance Assessment of Metaheuristic Algorithms for Structural Optimization Taking into Account the Influence of Control Parameters, içinde: *EngOpt 2018 Proceedings of the 6th International Conference on Engineering Optimization*, Springer International Publishing, 2019: ss. 93–101. doi:10.1007/978-3-319-97773-7_9.
- [3] A.E. Eiben, R. Hinterding, Z. Michalewicz, Parameter control in evolutionary algorithms, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. 3 (1999) 124–141. doi:10.1109/4235.771166.
- [4] K. De Jong, Parameter setting in EAs: A 30 year perspective, *Studies in Computational Intelligence*. 54 (2007) 1–18. doi:10.1007/978-3-540-69432-8_1.
- [5] A.E. Eiben, S.K. Smit, Parameter tuning for configuring and analyzing evolutionary algorithms, *Swarm and Evolutionary Computation*. 1 (2011) 19–31. doi:10.1016/j.SWEVO.2011.02.001.
- [6] R. Myers, E.R. Hancock, Empirical modelling of genetic algorithms., *Evolutionary computation*. 9 (2001) 461–493. doi:10.1162/10636560152642878.
- [7] G. Taguchi, Y. Yokoyama, Taguchi methods: design of experiments, Amer Supplier Inst, 1993.
- [8] A. Czarn, C. MacNish, K. Vijayan, B. Turlach, R. Gupta, Statistical exploratory analysis of genetic algorithms, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. (2004). doi:10.1109/TEVC.2004.831262.
- [9] I.C.O. Ramos, M.C. Goldberg, E.G. Goldberg, A.D.D. Neto, Logistic regression for parameter tuning on an evolutionary algorithm, içinde: *2005 IEEE Congress on Evolutionary Computation, IEEE CEC 2005. Proceedings*, 2005. doi:10.1109/cec.2005.1554808.
- [10] O. François, C. Lavergne, Design of evolutionary algorithms - A statistical perspective, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. (2001). doi:10.1109/4235.918434.
- [11] B. Schmeiser, Simulation experiments, *Handbooks in Operations Research and Management Science*. 2 (1990) 295–330. doi:10.1016/S0927-0507(05)80171-9.
- [12] Y. Rinott, On two-stage selection procedures and related probability-inequalities, *Communications in Statistics - Theory and Methods*. 7 (1978) 799–811. doi:10.1080/03610927808827671.
- [13] A.C.T. Y. Hochberg, Multiple Comparison Procedures, *Biometrical Journal*. (1987). doi:10.1002/bimj.4710310115.
- [14] S.H. Kim, B.L. Nelson, A Fully Sequential Procedure for Indifference-Zone Selection in Simulation, *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*. 11 (2001) 251–273. doi:10.1145/502109.502111.
- [15] M. Birattari, T. Stützle, L. Paquete, K. Varrentapp, A Racing Algorithm for Configuring Metaheuristics, *Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference*. (2002) 11–18.
- [16] O.M. and A.W. Moore, The Racing Algorithm: Model Selection for Lazy Learners, *Artificial Intelligence Review*. 11 (1997) 193–225. doi:10.1023/a:1006556606079.
- [17] D. Karaboga, An idea based on honey bee swarm for numerical optimization, Erciyes University, Engineering Faculty, 2005.
- [18] D. Karaboga, B. Basturk, A powerful and Efficient Algorithm for Numerical Function Optimization: Artificial Bee Colony (ABC) Algorithm, *Journal of Global Optimization*. 39 (2007) 459–471.

- doi:10.1007/s10898-007-9149-x.
- [19] B. Basturk, An artificial bee colony (ABC) algorithm for numeric function optimization, *IEEE Swarm Intelligence Symposium, Indianapolis, IN, USA, 2006*. (2006). <https://ci.nii.ac.jp/naid/20001441290> (erişim 17 Ekim 2020).
- [20] D.T. Pham, A. Ghanbarzadeh, E. Koç, S. Otri, S. Rahim, M. Zaidi, The Bees Algorithm - A Novel Tool for Complex Optimisation Problems, içinde: *Intelligent Production Machines and Systems - 2nd I*PROMS Virtual International Conference 3-14 July 2006*, 2006. doi:10.1016/B978-008045157-2/50081-X.
- [21] X.S. Yang, Engineering optimizations via nature-inspired virtual bee algorithms, içinde: *Lecture Notes in Computer Science*, 2005. doi:10.1007/11499305_33.
- [22] D. Teodorovic, M. Dell' Orco, Bee Colony Optimization-Cooperative Learning Approach to Complex Transportation Problems, *Advanced OR and AI Methods in Transportation*. (2005).
- [23] D. Karaboga, B. Gorkemli, C. Ozturk, N. Karaboga, A comprehensive survey: Artificial bee colony (ABC) algorithm and applications, *Artificial Intelligence Review*. 42 (2014) 21–57. doi:10.1007/s10462-012-9328-0.
- [24] C. Özturk, E. Hancer, D. Karaboga, Küresel en iyi yapay arı koloni algoritması ile otomatik kümeleme, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. (2014).
- [25] M. López-Ibáñez, J. Dubois-Lacoste, L. Pérez Cáceres, M. Birattari, T. Stützle, The irace package: Iterated racing for automatic algorithm configuration, *Operations Research Perspectives*. 3 (2016) 43–58. doi:10.1016/j.orp.2016.09.002.
- [26] P. Balaprakash, M. Birattari, T. Stützle, Improvement strategies for the F-Race algorithm: Sampling design and iterative refinement, içinde: *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, 2007. doi:10.1007/978-3-540-75514-2_9.
- [27] M. Birattari, Z. Yuan, P. Balaprakash, T. Stützle, F-Race and Iterated F-Race: An Overview, içinde: *Experimental Methods for the Analysis of Optimization Algorithms*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010: ss. 311–336. doi:10.1007/978-3-642-02538-9_13.
- [28] J. Haigh, W.J. Conover, Practical Nonparametric Statistics., *Journal of the Royal Statistical Society. Series A (General)*. (1981). doi:10.2307/2981807.
- [29] D. Karaboga, B. Akay, A comparative study of Artificial Bee Colony algorithm, *Applied Mathematics and Computation*. 214 (2009) 108–132. doi:10.1016/j.amc.2009.03.090.
- [30] K.V. Price, Differential evolution vs. the functions of the 2/sup nd/ ICEO, içinde: *Proceedings of 1997 IEEE International Conference on Evolutionary Computation (ICEC '97)*, IEEE, 1997: ss. 153–157. doi:10.1109/ICEC.1997.592287.

Shape Effects on the Structure and Response of the Polymeric Particles Synthesized from Cholesteric Liquid Crystal Templates

Deniz Işinsu Avşar¹ , Emre Büküşoğlu^{*2} 

^{*1} Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği, ANKARA

(Alınış / Received: 11.11.2020, Kabul / Accepted: 14.01.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Liquid Crystals,
Particles,
Polymerization,
Color,
Response

Abstract: Liquid crystals (LCs) have been shown to provide molecular templates for the synthesis of polymeric particles. Past studies have revealed the elastic effects to dominate internal configuration of the LC molecular templates for the sizes below 10 µm. Sacrificial microwells were used in this study to study the effect of shapes of the particles synthesized from the cholesteric liquid crystals on their structure and response. Specifically, mixtures of diacrylate based reactive (RM257) and non-reactive mesogens (E7), and chiral dopant (S811) were initially filled into circular, triangular, square and star shaped microwells made from polyvinyl alcohol. After photopolymerization followed by the extraction of the non-reactive part, the particles were obtained. Optical and responsive characterization of the particles showed that the elastic effects of the liquid crystals can also be observed within the particles of the sizes of 50 µm, significantly above the usually expected sizes. We found that the three-dimensional confinement, inhomogeneous surface anchoring and the cholesteric symmetry to play a critical role in the dominant effect of elasticity at larger sizes. The findings of this study will be used in the design of responsive polymeric particles used in the sensing of the vapors of volatile organic compounds.

Kolesterik Sıvı Kristal Şablonları ile Sentezlenmiş Polimerik Parçacıkların Şekillerinin Yapıları ve Tepkileri Üzerine Etkisi

Anahtar Kelimeler

Sıvı Kristaller,
Parçacıklar,
Polimerizasyon,
Renk,
Tepki

Öz: Sıvı kristal moleküler şablonları polimerik parçacıkların sentezine olanak sağlamaktadır. Geçmiş çalışmalar sıvı kristal elastik etkilerinin 10 µm boyutlarından küçük boyutlardaki parçacıkların içsel organizasyonlarına kritik rol oynadığını göstermiştir. Bu çalışmada mikrokuyucuk yöntemi kullanılarak kolesterik şablonlu sentezlenen parçacıkların şekilleri üzerinde hakimiyet sağlanmış, yapıları ve tepkisellikleri incelenmiştir. Diakrilat gruplu reaktif (RM257) mezojenler, reaktif olmayan (E7) mezojenler ve kiral katkı maddesi (S811) karışımları öncelikle yuvarlak, üçgen, kare ve yıldız şeklindeki polivinil alkol mikrokuyucuklara doldurulmuştur. Fotopolimerizasyon ve takip eden ekstraksiyon sonucunda polimerik parçacıklar elde edilmiştir. Parçacıkların optik ve tepki karakteristikleri incelendiğinde sıvı kristal elastik enerjilerinden kaynaklı düzenlerin 50 µm boyutlarında, daha önceki çalışmalarda gözlemlenen boyutlardan daha büyük boyutlarda, etkili olduğu gözlemlenmiştir. Üç boyutlu sıkıştırılmış ortamın varlığının, homojen olmayan yüzey yöneliminin ve kolesterik düzen simetrisinin bu etkide önemli rol oynadığı bulunmuştur. Bu çalışmanın bulguları sensörler veya tepkisel malzemelerin sentezinde kullanılacak bilgiler içermektedir.

*İlgili Yazar: emrebuk@metu.edu.tr

1. Introduction

Liquid crystals (LCs) are delicate mesophases that exhibit fluidic properties while maintaining a significant degree of molecular ordering.^[1] In the nematic phases, the molecules exhibit orientational order parallel to a direction called the director. When a chiral dopant was used with a nematic phase, the chiral twisting of the mesogens result in the formation of the cholesteric liquid crystals (CLCs), which are characterized by a pitch size describing the length of a 2π twist.^[1] At high loadings of the chiral dopant, this periodicity results in Bragg reflections of visible light that is critical for optical filtering applications.^[2] Liquid crystal displays (LCDs) are one of the most successful application of LCs realized to date that employ their fluidic and ordering properties besides their birefringent optical properties. Beyond displays, LCs are currently being developed for use as sensors, actuators, optical filters, etc. In addition to these applications that employ their dynamic nature, LCs are currently being used for the synthesis of polymeric materials.^[3,4]

The properties that distinguish LCs from their isotropic counterparts can be described under three fundamental concepts namely, the elasticity, surface anchoring, and formation of the topological defects.^[3,4] LCs exhibit long-range orientational ordering that underlie the existence of the elastic properties of the LCs. When the natural orientation of the LC medium is affected by an external or geometric constraint, deformation occur in their ordering that resulted in an energetic penalty, which can be approximated with $\sim KR$, where K is the Frank's elastic constant and R the sizescale, in the simplest form. When an LC medium is in contact with a surface, the interaction of the mesogenic molecules at the interface results in a preferred orientation of the LCs, called the easy axis. When the surface anchoring is perturbed away from the easy axis, an energetical penalty associated with this deformation occurs, which can be estimated as $\sim WR^2$, where W is the surface anchoring energy. When the LC medium can not satisfy the boundary conditions (surface anchoring) in the medium via just elastic deformations, topological defects occur within the medium, which are the local regions with broken LC symmetry. Overall, when the LCs are confined into microscopic volumes, they maintain a configuration which minimizes the free energy. Studies in the literature take advantage of such unique properties of LCs to synthesize materials with anisotropic optical, mechanical and responsive properties.^[5-12]

Liquid crystals, when reactive, are shown to maintain their ordering after polymerization.^[13,14] The two classes of polymeric materials that are synthesized using LC medium can be identified as liquid crystal elastomers and liquid crystal templated polymers. The mesogenic units in both of these classes of materials consists of reactive, polymerizable groups such as acrylates or epoxides.^[15-20] Liquid crystal elastomers are the polymers that are usually synthesized from mixtures of mono- or di-functionalized reactive mesogenic units.^[21,22] On the other hand, the so-called liquid crystal templated synthesis methods involve the use of the non-reactive mesogens along with reactive mesogens.^[13,14] The difference of the use of non-reactive mesogens have been shown to provide additional control over the microstructure of the polymeric materials by providing aligned, mesoscopic pores, and three-dimensional shapes due to the anisotropic shrinkage after the removal of the unreacted part from the polymerized matrix.^[13,18,23]

Liquid crystal templated synthesis of the particles has been shown to be advantageous over the synthesis using their isotropic counterparts. Past studies have demonstrated the use of techniques employing the emulsion polymerization, photolithography, and soft lithography for the synthesis of polymeric particles using nematic templates, which resulted in control over the surface morphologies, shape anisotropy, porosity and even chiral twisting of the particles.^[13,18,19,24] However, although additional advantages are still present with the use of the cholesteric phase LC templates such as the structural coloring and three-dimensional ordering, minimal study has been reported on the use of CLCs in such synthesis applications.

In this study, we employ the use of CLCs in the templated synthesis of polymeric particles using microwells. We used sacrificial microwells of different shapes the provide the initial shapes to the particles. We chose to use circular, square, triangular and star shaped microwells analyze the effects of the confinement at different fundamental shape features. After polymerization, followed by the extraction of the unreacted part, we characterized the structure of the particles. We found that the elastic distortions within the particles would extent to a larger scale that would be expected from simple forms of the elastic distortions. We found that this is the result of the three-dimensional confinement, inhomogeneous surface anchoring and the cholesteric symmetry of the CLC templates.

2. Material and Method

2.1. Materials

A room temperature non-reactive nematic liquid crystal E7 (a commercial mixture of 51% of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), 25% of 4'-heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7CB), 16% of 4'-n-octyloxy-4-cyanobiphenyl (8OCB) and 8% of 4-cyano-4''-n-pentyl-terphenyl (5CT)), a reactive mesogen 4-(3-acryloyoxy-propyloxy)benzoic acid 2-methyl-1,4-phenylene ester (RM257) and chiral dopant 4-((1-methylheptyloxycarbonyl)phenyl-4-hexyloxybenzoate) (S-811) were purchased from HCCH Jiangsu Hecheng Chemical Materials Co., Ltd. (Nanjing, China). Sylgard 184 silicon elastomer kit was obtained from Dow Corning. Octyltrichlorosilane (OTS), photoinitiator 2,2 dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPAP), polyvinyl alcohol (PVA), anhydrous acetone and anhydrous toluene were obtained from Sigma-Aldrich Co. Ltd. (St. Louis, USA) and used without further treatment. Glass slides were obtained from Marienfeld GmbH (Lauda-Königshofen, Germany). Si wafers with microwells of different shapes prepared by deep reactive ion etching (DRIE) were obtained from METU MEMS Center. The depths of the features were measured to be around 11 μm .

2.2. Preparation of polyvinyl alcohol (PVA) molds

The preparation process was shown schematically in Figure 1A. Initially, the DRIE-processed Si wafers were coated with OTS with vapor deposition for 2 hours to maintain the adequate hydrophobicity for the soft lithography process. PDMS molds were prepared by initially mixing a pre-polymer-initiator ratio of 10:1. After well-mixing and de-gassing, the mixture was poured on the OTS-coated Si wafer and cured for 2 hours at 70°C. The PDMS molds were then peeled from the surface and used to prepare the PVA molds. 5% wt PVA was initially dissolved in ultrapure water until homogenous mixture was maintained. A large droplet of the PVA solution was placed on the PDMS-molds to cover and then dried overnight at room conditions. After drying, the PVA was peeled from the surface, and attached on a glass coverslip and used to synthesize the polymeric particles.

2.3. Preparation of the cholesteric liquid crystal templated polymeric particles

The particle synthesis procedure was shown schematically in Figure 1B. A reactive- and non-reactive mesogen mixture was prepared by mixing reactive mesogen RM257 (20%), photoinitiator DMPAP (1%), chiral dopant S811 (9%), and balance E7 by weight. Toluene was used as a co-solvent to dissolve and maintain a homogenous mixture and evaporated under vacuum to maintain a nematic mixture. 5 μL of the mesogen mixture was placed on the PVA mold that was previously attached to the glass substrates, and filled in the microwells using a spincoater (5 mins at 5000 rpm). After filling, the mixture was equilibrated for 30 min and polymerized with a 30 min exposure of UV light (365 nm) under vacuum. The polymerized particles present in the PVA microwells was cut and transferred into centrifuge tubes filled with water and mixed gently to dissolve PVA. To maintain a particle suspension free of PVA, the particles were centrifuged (5000 rpm, 5 mins) and the supernatant was replaced with fresh ultrapure water. This procedure was applied at least three times. Then, the centrifuge and the removal of the supernatant procedure was repeated with ethanol three times to remove the unreacted part of the particles. The particles were then dried under vacuum for further investigation.

2.4. Optical microscopy

An Olympus BX53 model microscope equipped with 4 \times , 10 \times , 50 \times , and 100 \times objectives and crossed polarizers were used for the optical characterization of the particles. The microscope is capable of imaging in transmission and reflection mode. Further image analyses and measurements were done using imageJ (NIH), an open source image analysis software.

2.5. Response measurements

For the measurements of the color change of the particles upon toluene vapor exposure, an in-house built exposure chamber with glass windows for imaging was used. Vacuum was maintained in the chamber with Edwards RV8 vacuum pump. Then, toluene was delivered in the system using a metering valve and its partial pressure was measured using a Baratron (MKS instruments) capacitance manometer with high precision. At each toluene concentration, the system was allowed to equilibrate for 5 minutes and images were collected. For each concentration, three independent particles were synthesized and three measurements from each batch was performed. The results were reported by calculating the average and standard deviation of the three independent measurements. The signals were reported using the formula;

$$\text{Signal} = [(R/G) - (R/G)_0] / (R/G)_0 \quad \text{Eqn. 1}$$

where R and G represent the average intensities of the red and green signal measured from the particles in the reflection mode, and the subscript zero indicates their corresponding values before introduction of toluene into the system.

2.6. Electron Microscopy

Electron micrographs of the particles were collected using a Quanta 400F Field Emission series scanning electron microscope. The particles were dried on glass slides after the extraction of the reactive mesogens. Then, the samples were coated with gold with ion sputtering before electron microscopy imaging.

3. Results

The procedures we followed in the synthesis of the liquid crystal-templated microparticles consists of four major steps that affected the final structure of the particles. First, the reactive and non-reactive mesogen mixtures including a chiral dopant was prepared. The chiral dopant was present in the mixture to induce a chiral twist to the originally nematic mixture of E7 with RM257, thus resulted in a cholesteric phase. This mixture was then filled in PVA microwells (Figure 1B-C). The PVA surface was known to induce a planar alignment of the LCs, whereas the air (or vacuum) on the top side of the microwells is known to induce a homeotropic LC anchoring.[3,4,19] Thus, the mixtures were subjected to a hybrid surface anchoring conditions within the three-dimensional confinement maintained in the microwells. A result of this phenomena, the fingerprint textures, are evident in the CLCs filled within the microwells (Figure 1D). After polymerization of RM257 with UV light, we did not observe a major change in either the color and the fingerprint textures that indicated a minimal effect of the polymerization on the ordering within the particles. After polymerization, we dissolved the PVA microwell in water and obtained the free particles. Lastly, the particles were treated with ethanol to extract the unreacted part. After extraction, the particles shrunk and maintained their final shapes and structure. When the optical appearance of the particles obtained were compared with those of the just polymerized particles, we observed a difference in their coloring. Apparently, the particles after the extraction step exhibited a reflection of color in the visible light wavelengths (mostly green), which is an outcome of the Bragg reflections due to the periodic cholesteric structure. The reason of the appearance of the Bragg reflections in the final state but not in the previous steps were due to the larger periodicity of the cholesteric phase observed for 9% wt S811 doped mixtures. However, after extraction of the unreacted part leading to shrinkage, the particles maintained a periodic structure that can interact with visible light and exhibit Bragg reflections within the visible light wavelengths. For such concentrations, we have characterized the shrinkage of the polymeric matrix in the direction of the cholesteric axis to be ~45%.[23] Thus, the larger pitch size of the CLC maintained initially (larger than the wavelengths corresponding to those of the visible light) was reasonable.

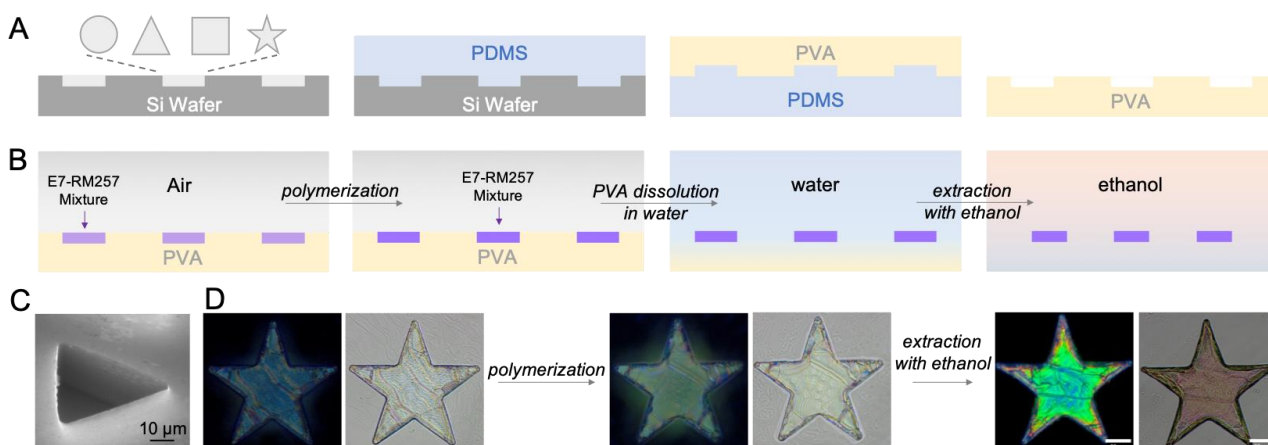


Figure 1. Experimental procedures for the synthesis of cholesteric liquid crystal-templated synthesis of polymeric particles using microwells. (A) sketch of the procedures for the preparation of sacrificial PVA microwells. (B) Sketch of the procedures followed for the synthesis of microparticles. (C) Electron micrograph of a triangle shaped PVA microwell of size 50 μm . the microwell is imaged with a tilt, showing the perpendicular walls of the wells. (D) Representative micrographs of the star shaped particles synthesized from 9% wt S811, 20% wt RM257, 1% DMPAP and balance E7. Reflection-mode polarized light (left) and brightfield (right) micrographs are shown.

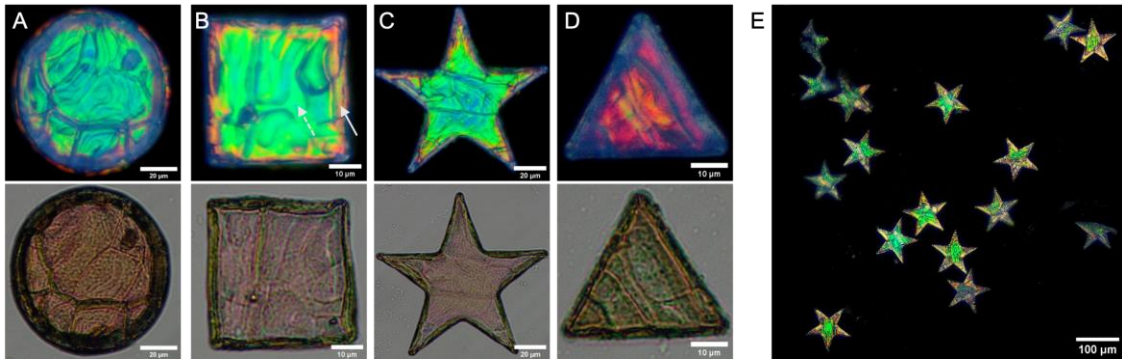


Figure 2. Representative micrographs of (A) circle, (B) square, (C) star, and (D) triangle shaped particles synthesized from 9% wt S811, 20% wt RM257, 1% DMPAP and balance E7 using microwells. Reflection-mode polarized light (top row) and brightfield (bottom row) micrographs are shown. (E) A larger area micrograph of particles synthesized from the same batch showing monodispersity.

When the optical micrographs of the particles were compared, we observed that the majority of the particles maintained a bright, green color that is consistent with the expected Bragg reflection from the particles synthesized from this composition. However, there are two features that are important to highlight. First, when carefully investigated, the sides of each particle are evidently reflecting colors in red, in some places even did not reflect color in the visible wavelengths. Given that the microwells maintained shapes that were sharp and perpendicular intersections at the edges (Figure 1C), we reasoned that the different colorings at the edges of the particles were due to the three-dimensional confinement of the particles. Specifically, the particles were synthesized from LC medium that mediated planar anchoring at their contact with the PVA surface and homeotropic anchoring at their contact with air (or vacuum). Due to this inhomogeneous anchoring, a significant elastic distortion was expected at the edges of the particles. If this is the case, the size scale expected from the distortions that result from the interplay of elastic energy (that scales with $\sim KR$, where K is the Frank's Elastic constant, typically in the order of 10^{-11} J/m, and R the size scale) and surface anchoring energy (that scales with $\sim WR^2$, where W is the surface anchoring energy, typically in the order of 10^{-6} J/m²) is ~ 10 μm . Consistent with this estimation, we measured the thickness of the sides of the particles where we observed a different coloring to be 7 ± 2 μm , which supports the effect of the elastic contributions to the internal configuration of LCs initially maintained in the microwells. Due to this elastic distortion, the particles did not exhibit significant shrinkage at the regions close to the sides that resulted in the reflection of colors at higher wavelengths. Consistent with this effect, we observed that such coloring to be maintained in the majority of the square shaped particles. Although the triangle shaped particles were in the sizes of 50 μm by side, they did not exhibit significant shrinkage as compared to the particles synthesized from different shaped microwells. This was due to the narrow edges of the particles that were making 60° with each side. Thus, the elastic distortions within the LC matrix were amplified to affect the larger volumes within the microwells.

Here we also note that such reduction in the shrinkage was observed in the particles along their radial dimension. When the shrinkage of the circular shaped particles with 100, 50 and 7 μm in sizes were measured, we found a reduction in the shrinkage from 10.5 ± 1.8 μm , 8.8 ± 1.4 μm to 7.7 ± 2.5 μm , for 100, 50 and 7 μm particles, respectively (Figure 3). Although not in the same direction that resulted in the reflection of color in the visible light wavelengths, the effects of confinement were also reflected in the shrinkage of the particles.

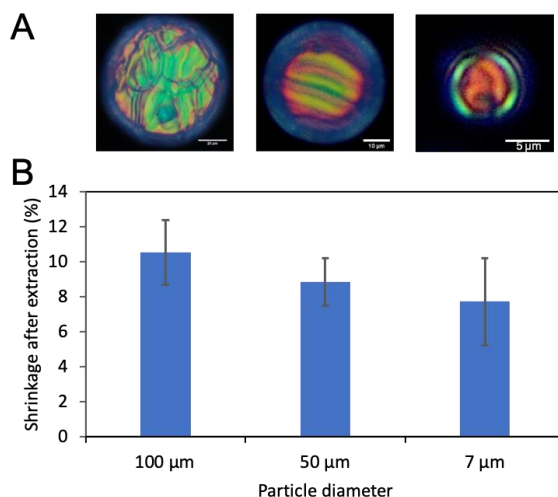


Figure 3. (A) Reflection mode polarized optical micrographs of different shaped particles synthesized from in 9% wt S811, 20% wt RM257, 1% DMPAP and balance E7 circular shaped microwells. (B) Per cent shrinkage of the particles after extraction of the unreacted mesogens as a function of size. The measurements were done from the optical images.

Next, scanning electron micrographs of the particles were collected to characterize the structure of the particles synthesized from CLC templates using different microwell shapes (Figure 4A). Consistent with the optical microscopy images, we observed flat shaped appearance of the particles. When compared with the particles synthesized from the nematic shaped particles with the same, inhomogeneous surface anchoring, the formation of the flat shaped particles from cholesteric templates were interesting. It was shown in previous studies that the particles curl when there is a non-parallel surface anchoring of LCs at the two opposite sides of the particles.[18,19,24] This was shown to result from the imbalance in the shrinkages of the two sides of the particles after the extraction of the unreacted mesogens.[19] Although a similar, non-parallel surface anchoring of LC at the two opposite sides was maintained here, we did not observe the particles to curl, independent of the overall shapes of the particles. This is due to the internal cholesteric symmetry of the mesogens maintained in the particles. Due to the cholesteric configuration with cholesteric axis perpendicular to the bottom side of the particles, they did not shrink anisotropically, thus, resulted in the isotropic shrinkage of the particles after extraction of the unreacted part. This effect also resulted in the formation of the particles with bright appearance after shrinkage. In addition to the overall shapes of the particles, we also observed that the surface morphology of the particles was consistent with the cholesteric twist that resulted in the twisted surface morphology of the particles (Figure 4B).

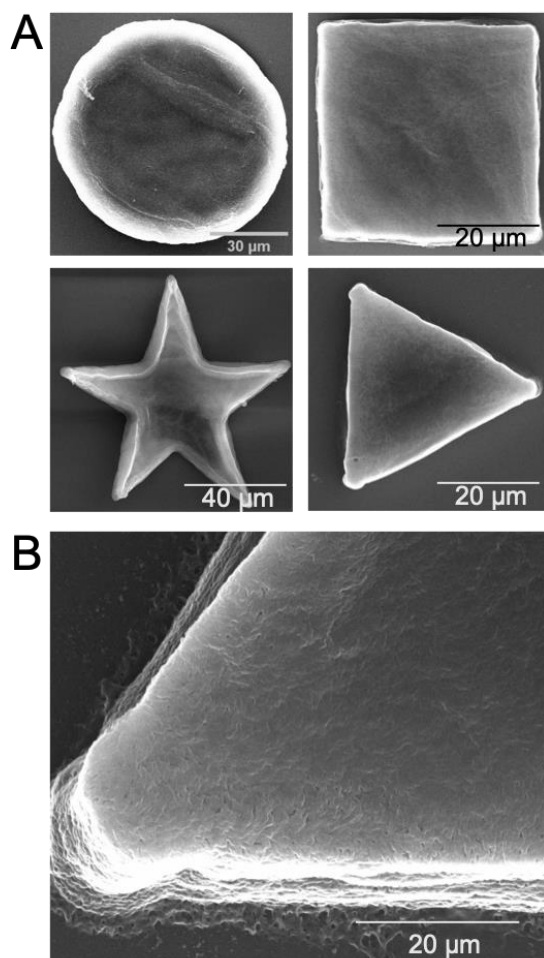


Figure 4. (A) Scanning electron micrographs of different shaped particles. (B) Scanning electron micrograph of a triangle shaped particle showing the surface features. Particles were synthesized from in 9% wt S811, 20% wt RM257, 1% DMPAP and balance E7.

In the last set of experiments, we measured the response of the particles against the presence of toluene vapor in the system. For this, we placed a population of particles in a chamber where the toluene vapor concentration was controlled and collected their micrographs. Representative images of an experiment collected with square shaped particles are shown in Figure 5. As shown in the images, upon exposure to toluene vapor, the color appearance of the particles was shifted to higher wavelengths. At the end, when the system was evacuated from toluene, the color appearance of the particles was recovered back to their initial state, showing their reversibility.

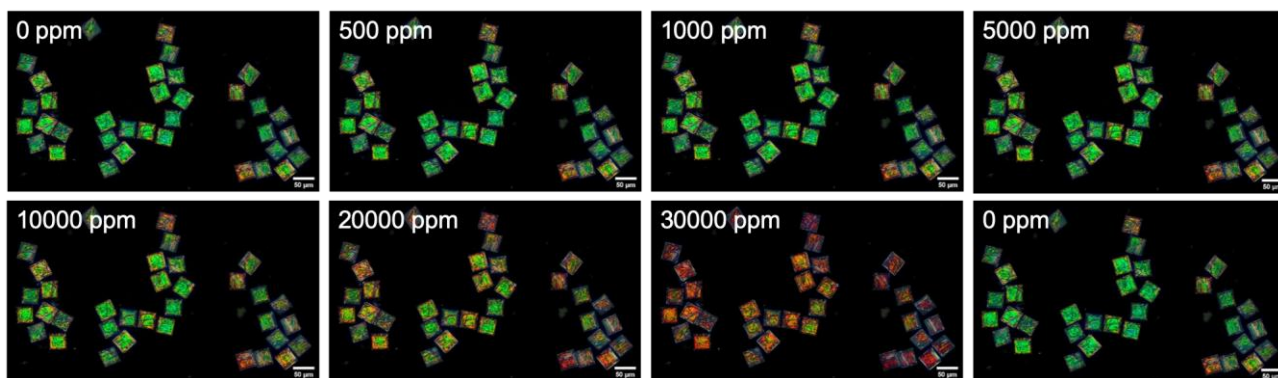


Figure 5. Reflection mode optical micrographs of particles collected upon exposure to toluene vapor. Particles were synthesized from in 9% wt S811, 20% wt RM257, 1% DMPAP and balance E7. The values on the top left of each image indicate the concentration of exposed toluene. The last micrograph shows the optical appearance of the particles after removal of toluene from the exposure chamber.

To collect statistical information, we have repeated the response measurements of the particles from three independent measurements and analyzed the appearance of the particles by their RGB color change as function for toluene concentration using the signal formula described in the experimental section. The averages and the standard deviation of these experiments were reported in Figure 6. When the three response curves were compared, the difference between the response of the triangular shaped particles is apparent. Specifically, the response of the star and square shaped particles exhibited a response with two trends, from 0 ppm to 1000 ppm with one slope, from 1000 to 5000 ppm with a lower slope, whereas the response of the triangle shaped particles exhibited a monotonous response against increasing toluene concentration. More importantly, although the particles were synthesized from the same cholesteric liquid crystal compositions, this set of data showed that the shapes of the particles to play a critical role in the response of the particles. Past studies on the measurements of such particles showed that the two-trend response of the particles to result from the elastic energy stored within the particles upon shrinkage after the extraction of the unreacted mesogens.[25] Thus, when combined with the red appearance of the triangular shaped particles under polarized microscope described above, the loss of the sensitivity for the triangular shaped particles compared to the other shapes can be concluded to be the absence of significant shrinkage, therefore the absence of the elastic energy storage within the particles. This observation, then highlights the importance of the particle shapes, in addition to the size effects shown in the previous studies.[25]

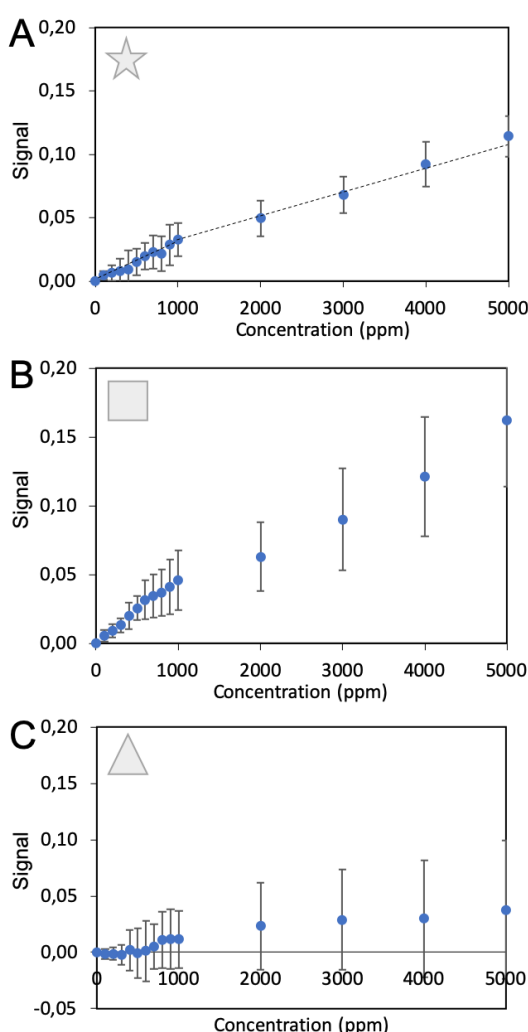


Figure 6. Response curves of the (A) star, (B) square, and (C) triangle shaped particles collected upon exposure to toluene vapor. Particles were synthesized from in 9% wt S811, 20% wt RM257, 1% DMPAP and balance E7. The measurements were performed upon increasing the toluene concentration. Three independent response measurements were performed for each set of data, the averages and standart measurements were calculated.

4. Discussion and Conclusion

The study reported in this article demonstrates the effect of shape, in addition to the size as shown in previous studies, on the response and sensitivity of the particles upon exposure to toluene vapor. The study herein

highlights the importance of the shape that needs to be considered when designing sensor materials using liquid crystals as molecular templates. Although the liquid crystal templated synthesis methods provide easy means provide additional response to the sensors through the elasticity, it was shown in this study that the three dimensional shapes of the particles are needed to be considered in more detail. Otherwise, the shapes with narrow edges that provide a complicated three dimensional LC director profiles that would prevent shrinkage required for the storage of the elastic energy, which provided the additional response to the sensors. The findings of this study will be used in further developments of the analytical methods based on optically active polymeric materials, to provide higher sensitivity with no additional cost of supplied energy.

Acknowledgment

The authors thank the financial support provided by Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) under award number 217M268.

References

- [1] de Gennes, P. G., Prost, J. 1993. *The Physics of Liquid Crystals*. 2nd edition. Oxford, New York.
- [2] White, T. J., McConney, M. E., Bunning, T. J. 2010. Dynamic Color in Stimuli-Responsive Cholesteric Liquid Crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9832–9847,
- [3] Bukusoglu, E., Bedolla-Pantoja, M. A., Mushenheim, P. C., Wang, X., Abbott, N. L. 2016. Design of Responsive and Active (Soft) Materials Using Liquid Crystals. *Annual Review in Chemical and Biomolecular Engineering*, 7, 163–196.
- [4] Bai, Y., Abbott, N. L. 2011. Recent Advances in Colloidal and Interfacial Phenomena Involving Liquid Crystals. *Langmuir*, 27, 5719–5738.
- [5] Herzer, N., Guneyesu, H., Davies, D. J. D., Yildirim, D., Vaccaro, A. R., Broer, D. J., Bastiaansen, C. W. M., Schenning, A. P. H. J. 2012. Printable Optical Sensors Based on H-bonded Supramolecular Cholesteric Liquid Crystal Networks. *Journal of American Chemical Society*, 134, 7608–7611.
- [6] Han, Y., Pacheco, K., Bastiaansen, C. W. M., Broer, D. J., Sijbesma, R. P. 2010. Optical Monitoring of Gases with Cholesteric Liquid Crystals. *Journal of American Chemical Society*, 132, 2961–2967.
- [7] Sutarlie, L., Qin, H., Yang, K. L. 2010. Polymer Stabilized Cholesteric Liquid Crystal Arrays for Detecting Vaporous Amines. *Analyst*, 135, 1691–1696.
- [8] Iamsaard, S., Aßhoff, S. J., Matt, B., Kudernac, T., Cornelissen, J. J. L. M., Fletcher, S. P., Katsonis, N. 2014. Conversion of Light into Macroscopic Helical Motion. *Nature Chemistry*, 6, 229–235.
- [9] Gelebart, A. H., Liu, D., Mulder, D. J., Leunissen, K. H. J., van Gerven, J., Schenning, A. P. H. J., Broer, D. J. 2018. Photoresponsive Sponge-Like Coating for On-Demand Liquid Release. *Advanced Functional Materials*, 28, 1705942.
- [10] Kotikian, A., Truby, R. L., Boley, J. W., White, T. J., Lewis, J. A. 2018. 3D Printing of Liquid Crystal Elastomeric Actuators with Spatially Programed Nematic Order. *Advanced Materials*, 30, 1–6.
- [11] Feng, W., Broer, D. J., Liu, D. 2018. Oscillating Chiral-Nematic Fingerprints Wipe Away Dust. *Advanced Materials*, 1704970, 1704970.
- [12] White, T. J., Broer, D. J. 2015. Programmable and Adaptive Mechanics with Liquid Crystal Polymer Networks and Elastomers. *Nature Materials*, 14, 1087–1098.
- [13] Wang, X., Bukusoglu, E., Miller, D. S., Bedolla-Pantoja, M. A., Xiang, J., Lavrentovich, O. D., Abbott, N. L. 2016. Synthesis of Optically Complex, Porous, and Anisometric Polymeric Microparticles by Templating from Liquid Crystalline Droplets. *Advanced Functional Materials*, 26, 7343–7351.
- [14] Mondiot, F., Wang, X., de Pablo, J. J., Abbott, N. L. 2013. Liquid Crystal-Based Emulsions for Synthesis of Spherical and Non- Spherical Particles with Chemical Patches. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 9972–9975.

- [15] Li, Y., Pruitt, C., Rios, O., Wei, L., Rock, M., Keum, J. K., McDonald, A. G., Kessler, M. R. 2015. Controlled Shape Memory Behavior of a Smectic Main-Chain Liquid Crystalline Elastomer. *Macromolecules*, 48, 2864–2874.
- [16] Petsch, S., Rix, R., Khatri, B., Schuhladen, S., Müller, P., Zentel, R., Zappe, H. 2015. Smart Artificial mMuscle Actuators: Liquid Crystal Elastomers with Integrated Temperature Feedback. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 231, 44–51.
- [17] Fleischmann, E. K., Liang, H. L., Kapernaum, N., Giesselmann, F., Lagerwall, J., Zentel, R. 2012. One-Piece Micropumps from Liquid Crystalline Core-Shell Particles. *Nature Communications*, 3, 1178.
- [18] Karausta, A., Bukusoglu, E. 2018. Liquid Crystal-Templated Synthesis of Mesoporous Membranes with Predetermined Pore Alignment. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 33484–33492.
- [19] Akdeniz, B., Bukusoglu, E. 2019. Design Parameters and Principles of Liquid-Crystal-Templated Synthesis of Polymeric Materials via Photolithography. *Langmuir*, 35, 13126–13134.
- [20] De Haan, L. T., Sánchez-Somolinos, C., Bastiaansen, C. M. W., Schenning, A. P. H. J., Broer, D. J. 2012. Engineering of Complex Order and the Macroscopic Deformation of Liquid Crystal Polymer Networks. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51, 12469–12472.
- [21] White, T. J., Serak, S. V., Tabiryan, N. V., Vaia, R. A., Bunning, T. J. 2009. Polarization-Controlled, Photodriven Bending in Monodomain Liquid Crystal Elastomer Cantilevers. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 1080–1085.
- [22] Sawa, Y., Ye, F., Urayama, K., Takigawa, T., Gimenez-Pinto, V., Selinger, R. L. B., Selinger, J. V. 2011. Shape Selection of Twist-Nematic-Elastomer Ribbons. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the USA*, 108, 6364–6368.
- [23] Batir, O., Bat, E., Bukusoglu, E. 2020. Strain-Enhanced Sensitivity of Polymeric Sensors Templated from Cholesteric Liquid Crystals. *Soft Matter*, 16, 6794–6802.
- [24] Akdeniz, B., Bukusoglu, E. 2019. Liquid Crystal Templates Combined with Photolithography Enable Synthesis of Chiral Twisted Polymeric Microparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 40, 1900160.
- [25] Avşar, D. I., Bukusoglu, E. 2020. Chameleon Skin-Inspired Polymeric Particles for the Detection of Toluene Vapor. *Soft Matter*, 16, 8683–8691.

Kuzu Marulu (*Valerianella locusta* (L.) Laterr) Yetiştiriciliğinde Besin Solüsyonuna Silisyum İlavesinin Tuz Stresine Karşı Etkileri

Gölgen Bahar Öztekin^{*1}, Abdulletif Tural²

^{*1,2}Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Bornova-İZMİR

(Alınış / Received: 09.10.2019, Kabul / Accepted: 07.01.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

Topraksız tarım,
Yüzen su kültürü,
Mısır salatası,
NaCl,
Si

Öz: Teknelerde, havalandırılmalı besin solüsyonu üzerine yerleştirilen köpük viyollerde yürütülen bu çalışmada, kuzu marulu yetiştiriciliğinde besin solüsyonuna silisyum (Si) ilavesinin tuz stresine karşı bitki gelişimi, verim ve kalite üzerine etkilerini belirlemek amaçlanmıştır. Kuzu marulu tohumları 72'lik viyolde torf ortamına ekilmiş; çimlenme odasında 3 gün çimlendirilen tohumlar fide serasına alınmış, gerçek yapraklar çıkmaya başladığında serada su kültürüne aktarılmış, bundan 7 gün sonrada besin solüsyonuna tuz ve silisyum uygulanmıştır. Bitkilerin beslenmesinde marul reçetesi kullanılmıştır. Bitkiler iki farklı besin solüsyonu tuzluluk seviyesinde [1.8 dS/m (0 mM): Kontrol ve 3.6 dS/m (20 mM): Tuzlu] yetiştirilmiş ve solüsyona ilave edilen 100 ppm silisyum (K₂SiO₃) uygulaması (Si+), silisyumsuz (Si-) uygulama ile kıyaslanmıştır. Su kültüründe aktarıldıktan 1 ay sonra hasat olgunluğuna gelen bitkilerde bitki gelişim ölçümleri yapılmış ve ardından tek seferde hasatları yapılarak verim değerleri alınmıştır. Elde edilen veriler, besin solüsyonuna tuz ilavesinin bitki boyu, yeşil aksam yaş ve kuru ağırlığı, verim, nitrat ve su tüketimini azalttığını; kök boyu ve kök biyomasını arttırdığını göstermiştir. Özellikle tuz stresi altında besin solüsyonuna silisyum ilavesi tuz stresinin olumsuz etkisini gidermiştir. Araştırma sonucunda, silisyumun tuz stresini azaltmada pratik ve alternatif bir uygulama olabildiği sonucuna varılmıştır.

Effects of Silicon Addition to Nutrient Solution Against Salinity Stress on Lam's Lettuce (*Valerianella locusta* (L.) Laterr) Production

Keywords

Soilless culture,
Floating,
Corn salad,
NaCl,
Si

Abstract: This study was carried on styrofoam trays which were placed on nutrition solution in horizontal tanks, in order to determine effects of silicon (Si) application to nutrition solution on plant growing, yield and quality though to salt stress. Seeds were sowed to peat in trays with 72 holes, after 3 days of germination period in germination room, trays were moved to seedling adaptation greenhouse. When real leaves started to occur, plants were transferred to water culture in greenhouse. After 7 days on water culture, salt and silicon were added to solution. Lettuce nutrient solution recipe had been used for plant nutrition. Plant had been grown in two different level of salinity [1.8 dS/m (0 mM): Control and 3.6 dS/m (20/mM): Salt stress] and two different silicon (K₂SiO₃) treatments with 100 ppm (Si+), and the no silicon application (Si-). One month later, plant growth and biomass measurements were performed and then plants were harvested once. Obtained, data showed that salt addition to nutrient solution affected plant growth and yield negatively but silicon showed possitive effect. Moreover, silicon addition to solution prevented the negative effects of salt stress. As a result of this research, it's decided that silicon is a practical, cheap and alternative practice on the purpose of reducing effects of salt stress in nutrient solution.

*İlgili Yazar: golgen.oztekin@ege.edu.tr

1. Giriş

Tarımsal üretimde verimliliği kısıtlayan en önemli çevresel stres faktörlerinden biri olan tuzluluk, gerek açık alanda ve gerekse seralarda yapılan üretimde risk oluşturmaktadır [1]; bitki su ilişkilerini (ozmotik etki) ve beslenme düzenini (özel iyon etkileri) etkilemektedir. Yüksek tuz konsantrasyonu sonucunda ortaya çıkan su, beslenme ve dolayısı ile enerji düzenlerindeki dengesizlikler bitkinin morfoloji ve fizyolojisini etkileyerek bitki gelişimi, verim ve kalite üzerinde olumsuz etkilerde bulunmaktadır [2, 3].

Yoğun tarım alanları olan seralarda yüksek sıcaklık ve evapotranspirasyon yanında drenajın iyi olmaması [4], kalitesiz suların kullanılma zorunluluğu, monokültür uygulamaları sonucu üreticilerin dengesiz ve yoğun gübreleme yapması (5), kıyı şeridinde deniz suyunun sulama suyuna karışması [6] tuzluğa neden olan önemli etmenlerdir. Topraksız yetiştiricilikte ise kalitesiz sulama suyu kullanımı, kullanılan besin solüsyonunun içerdiği tuzlar ve ortam hacimlerinin küçük olması tuzluluğa neden olabilmektedir [7, 8]. Seralarda tuzluluğun zararlı etkilerini gidermede dayanıklı bitki kullanmak, düzenli ve bilinçli gübreleme yapmak, organik madde kullanımı, fazla suyun drenaj yardımıyla uzaklaştırılması, toprağın yıkanması, seraların yaz aylarında boş bırakılması, derin sürümler yapılması ve üst toprak katmanının zaman zaman değiştirilmesi [4, 9]; aşılı bitki kullanımı [10], topraksız tarımda ara yıklar, tuzlu ve temiz suyun münavebeli kullanımı [11] ve uygun gübreleme rejimleri [12] çözüm olabilmektedir. Ancak alınabilecek bu önlemlerin kolay ve pratik olduğunu söylemek güçtür ve genellikle pahalı ve geçici çözümlerdir. Bu durumda özellikle topraksız tarımda gübre olarak kullanılması önerilen ve stres koşulları altında bitki dayanıklılığını arttıran silisyum (Si) gibi kimyasalların bitkiye uygulanması tuz stresine dayanımı arttırmada bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [13, 14, 15, 16].

Oksijenden sonra yer kabuğunda en fazla bulunan element olan silisyum nadiren serbest halde, genellikle silikatlar veya oksitler şeklinde bulunur [13]. pH'sı 9'un altında olan toprak çözeltisinde 0.1- 0.6 mM arasındaki konsantrasyonlarda silisik asit (H_4SiO_4) olarak bulunur ve bu değer toprak çözeltisindeki fosfor konsantrasyonundan iki kat daha büyüktür [13, 17]. Bitkiler kökleri ile yüksüz monomerik silisik asidi absorbe eder ve kuru ağırlıklarında %10'a kadar biriktirirler [18]. Bu miktar ile pek çok makro element kadar bitkideki varlığından söz edilebilir. Ancak, silisyum yüksek bitkilerin gelişimi için gübreleme programlarında gerekli elementler arasında yer almamaktadır [13; 19]. Oysa Werner ve Roth [20] silisyumun yüksek organizmalar için temel element olduğunu; Epstein [17] bitki fizyolojisi ve morfolojisindeki rolü nedeni ile silisyumun mutlak suretle gerekliliğini belirtmiş; besin solüsyonunda 0.25 mM silisyum olması gerektiğini belirtmiştir. Morgan [21] ise marul ve fasulyede yaptığı çalışmada besin solüsyonu silisyum konsantrasyonunun 140 ppm olması gerektiğini belirtmiştir. Besin solüsyonunda 100 ppm silisyum (silisik asit, H_4SiO_4) varlığında en iyi gelişimin sağlandığı, silisyum kaynağı olarak Na ve K silikatların da kullanılacağı rapor edilmiştir [22]. Silisyumun kullanım amacı daha çok bitki hastalık ve zararlıların ortaya çıkmasını azaltması etkisi [23, 24, 25] olmasına rağmen, silisyumun bitkilerin savunma mekanizmasını aktif hale getirdiği ve tuz stresi [26], kuraklık [27] ve metal (Al, Mn, Cd) toksisitesine [28] karşı bitki direncini/toleransını arttırdığı ispatlanmıştır. Silisyumun verim ve bitki gelişimini artırıcı etkileri de bulunmaktadır [16, 25, 29, 30].

Silisyumun yukarıda sayılan faydaları nedeni ile tarımda kullanılması kaçınılmazdır. Serada açıkta yetiştiriciliğe göre fazla olan tuzluluk sorununa karşı silisyum uygulamasının etkili/alternatif bir çözüm yolu olacağı düşünülmektedir. Bu konuda yurtdışında yapılmış çok fazla çalışma olmasına karşın, çalışmaların çoğunluğunun çeltik/pirinç [24, 31], buğday [27, 32], mısır [28] gibi bitkilerde toplandığı; sebzelerden ise çoğunlukla hıyarda [33, 34, 35] ve marulda hastalıklara dayanıklılık adına ve domateste [16, 29] verim ve kalite üzerine yapıldığı görülmektedir. Kuzu marulunda silisyum kullanımı üzerine sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır [36].

Ülkemizde mısır salatası (corn salad), kuzu salatası (lamb's lettuce) veya kuzu gevreği olarak da adlandırılan ve yaprakları yenilen sebzeler grubunda yer alan kuzu marulu (*Valeriana locusta* L.) Avrupa (Fransa, İtalya, İsviçre, Almanya) orijinli bir tür olup, tek yıllık bir bitkidir. Yağ (0.4 g/100 g), karbonhidrat (3.6 g/100 g) ve kalori (87.9 kJ/100 g) değerinin düşük olduğu; protein (2 g/100 g), vitamin A (7019 IU/100 g), C (38.2 mg/100 g) ve B6 (0.3 mg/100 g) içeriğinin ise çoğu sebze türünden yüksek olduğu; yaprakların birçok aminoasiti içerdiği ve besin elementleri açısından zengin olduğu (100 gramda 459 mg K, 53 mg P, 13 mg Mg, 38 mg Ca ve 2.2 mg Fe) belirtilmiştir [37]. Bu özellikleri ile yurtdışında hazır salata paketleri içerisinde yerini alan kuzu marulu ülkemiz için yeni bir tür olup, salatalar için cazip ve alternatif bir ürün olarak kullanılabilir niteliktedir. Ayrıca tek seferde hasat ediliyor olması ve kısa dönem yetiştiriciliğe uygun olması, kış ve erken ilkbahar aylarında seralarda ara ürün olarak yetiştirilebileceğini göstermektedir. Bitkisel özelliği nedeni ile de topraklı yetiştiricilikte toprağının kolay temizleniyor olması üretim ve tüketimde tercih edilmesine neden olabilmektedir.

Yürütülen bu çalışmada serada tuzluluk sorununa karşı etkili/alternatif bir çözüm olan silisyumun kuzu marulu yetiştiriciliğinde kullanımı; tuz zararını tolare etmede ve de tuzlu ve tuzsuz koşullarda silisyumun bitki gelişimi, verim, kalite, bitki su tüketimi gibi parametreler üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Araştırma 2018 yılı kış aylarında Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü (Bornova-İzmir)'ne ait polietilen örtülü yüksek plastik tünelde yürütülmüştür. Denemede bitkisel materyal olarak standart kuzu marulu (*Valerianella locusta* (L.) Laterr) çeşidi (N.L. Chrestensen Tohum, Almanya), bitki yetiştirme yeri olarak göz hacmi 72'lik (665×335×50 mm) köpük viyoller (Kar-Viyol, Antalya, Türkiye) ve tohum çimlendirmek için ithal torf (Klassman TS1, Klasmann-Deilmann GmbH, Geeste, Almanya) kullanılmıştır.

Tohum ekimi 09.11.2018 tarihinde, viyol gözlerine doldurulan ithal torf ortamına her göze 1 adet tohum gelecek şekilde yapılmıştır. Denemede m²'de 332 bitki yer almıştır. Tohum ekiminden sonra ortamlar nemlendirilip viyoller streç film ile kaplanmış ve çimlendirme odasına konulmuştur. Viyoller çimlendirme odasında (karanlık, gece/gündüz 18-20°C, %80 nem) 3 gün tutulduktan sonra; fide adaptasyon serasına alınıp gerçek yapraklar çıkana kadar (14 gün) burada tutulmuştur. Bu süre içerisinde gerektiğinde seradaki su rampası sistemi ile fidelere sadece su verilerek sulama yapılmıştır. Adaptasyon serasında 1-2 adet gerçek yapraklarını oluşturan fideler tünel serada teknelerde su kültürü sistemine aktarılmışlardır.

Su kültüründe yetiştiricilik, boyutları 80×44×19 cm olan, 52 litre hacme sahip plastik yatay teknelerde (Kod: 464, Aksu Plastik, Sultangazi-İstanbul/Turkey) yapılmıştır. Besin solüsyonunu havalandırmak için bir ucu kompresöre bağlı ve her tekneye ucunda hava taşı olan PE-şeffaf akvaryum borusu ile çıkışı olan hava hortumundan yararlanılmıştır. Havalandırma oranını ayarlamak için mini vana kullanılmıştır. Kompresör elektriği zamanlayıcı ile verilmiş; zamanlayıcı 24 saat boyunca 30:30 durma ve çalışma olacak şekilde ayarlanmıştır.

Yetiştirme tekneleri kışlık marul reçetesine (mg/L: N 150, P 50, K 150, Ca 150, Mg 50, Fe 5.0, Mn 0.50, Zn 0.05, B 0.50, Cu 0.03, Mo 0.02) göre hazırlanan besin solüsyonu [38] ile 40 L doldurulmuştur. Fideler 25.11.2009 tarihinde su kültürüne aktarılmıştır. 02.12.2018 tarihinde besin solüsyonuna tuz ve silisyum ilavesi yapılmıştır. Bitkiler iki farklı besin solüsyonu tuzluluk seviyesinde [1.8 dS/m (0 mM): Kontrol ve 3.6 dS/m (20 mM): Tuzlu] yetiştirilmiş ve solüsyona ilave edilen 100 ppm silisyum (K₂SiO₃) uygulaması (Si+), silisyumsuz (Si-) uygulama ile kıyaslanmıştır. Besin solüsyonu EC seviyesini arttırmak için "sodyum klorür" (NaCl)'den yararlanılmış; bu amaçla işlenmiş deniz tuzundan (AkTuz Ltd. Şti., Işıkkent-Bornova, İzmir) yararlanılmıştır. Bitkiler su kültüründe 1 ay kalmışlardır. Bu süre içerisinde besin solüsyonu veya su miktarı azaldıkça haftada 1 defa takviye yapılmış, EC, pH, Si ve tuz ayarlamaları yapılmıştır.

Üretim 25.12.2018 tarihinde hasatla birlikte sonlandırılmıştır. Bitkiler hasat olgunluğuna geldiklerinde her konunun her tekerrüründen homojen yapıda 10 örnek bitki seçilerek şerit metre yardımı ile bitki boyu (cm) ve kök boyu (cm), dijital kumpas yardımı ile gövde kalınlığı (mm), mikronmetre (Mitutoyo, Japonya) ile yaprak kalınlığı ölçülmüştür. Aynı örneklerde yaprak rengi renk ölçerle (Konica Minolta CR-400 Chroma Meter, Japonya) ölçülmüş L, a, b üzerinden ölçülmüş, hue ve kroma değerleri hesaplanmıştır [39]. Daha sonra örneklerin yaprak yaş ağırlıkları hassas terazi ile tartılıp 65 °C etüvde kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları alınmış; elde edilen veriler yaş ve kuru ağırlık (g) ve kuru ağırlık yüzdesi (%) olarak verilmiştir. Toplam korofil içeriği klorofil metre (SPAD-502 Plus, Konica Minolta, Japonya) ile ölçülmüş ve klorofil indeksi olarak (SPAD) verilmiştir. Bitkilerin nitrat içeriği Cataldo ve ark. [40]'a göre, vitamin C içeriği Pearson [41]'e göre spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. 25.12.2018 tarihinde tek seferde hasat yapılmış, her tekerrürden alınan hasat bitki ağırlıkları üzerinden verim değeri (g/m²) hesaplanmıştır. Yetiştirme süresi boyunca ilave edilen ve süre sonunda teknelerde kalan su miktarı üzerinden bitki su tüketimleri (ml/bitki) hesaplanmıştır. Besin solüsyonu örneklerinin elektriksel geçirgenliği (EC) ve pH ölçümleri EC metre (Mettler Toledo, MC-126) ve pH metre (Mettler Toledo, Seven Easy) yardımı ile yapılmıştır.

Araştırmada her konu için 1 viyol 1 tekrar (n:72) olacak şekilde 2 viyol kullanılmış; deneme Tesadüf Parselleri Deneme Deseni'ne göre kurulmuş ve iki faktörlü olarak (tuz ve silisyum uygulaması) değerlendirilmiştir. Elde edilen verilere bilgisayarda JMP (sürüm 5.0.1) istatistiksel analiz paket programı kullanılarak varyans analizi yapılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılıkları belirlemek için %5 önem düzeyinde Tukey testi kullanılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Bitki Gelişimi

Tuz, silisyum ve tuz x silisyum interaksiyonunun bitki ve kök boyu ile gövde çapı üzerine etkisi önemli çıkmış, ancak yaprak kalınlığı üzerine etkisi önemsiz bulunmuştur. 3.6 dS/m tuz konsantrasyonunda yetiştirilen bitkilerin kontrol bitkilerine göre bitki boyu %8.32, gövde çapı %6.66 oranında azalırken, kök boyu %57.92 oranında artış göstermiştir. Silisyum uygulaması ile bitki boyu (%2.86), kök boyu (%19.06) ve gövde çapı (%7.76) artmıştır. Tuz x silisyum interaksiyonunda tuzlu ortama silisyum ilavesinin silisyumsuz tuzlu ortama göre gövde çapını ve aynı istatistiksel grupta olsalar da bitki ve kök boyunu arttırdığı belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Tuz ve silisyum uygulamalarının kuzu marulunda bitki morfolojisi üzerine etkileri

Uygulamalar	Bitki boyu (cm)	Kök boyu (cm)	Gövde çapı (mm)	Yaprak kalınlığı (mm)
Kontrol	9.98 a	13.19 b	1.27 a	0.268
Tuz	9.15 b	20.83 a	1.16 b	0.267
<i>P</i>	**	***	*	ö.d.
Sİ (-)	9.43 b	15.53 b	1.16 b	0.269
Si (+)	9.70 a	18.49 a	1.25 a	0.265
<i>P</i>	*	**	*	ö.d.
Kontrol	9.83 ab	10.86 c	1.28 a	0.271
Kontrol + Si	10.13 a	15.51 b	1.25 a	0.264
Tuz	9.02 c	20.19 a	1.06 b	0.268
Tuz + Si	9.27 bc	21.47 a	1.26 a	0.265
<i>P</i>	*	**	*	ö.d.

ö.d.: önemsiz ($P>0.05$), *: $0.01<P\leq 0.05$, **: $0.001<P\leq 0.01$, ***: $P\leq 0.001$

Besin solüsyonuna tuz ilavesi yeşil aksam yaş ve kuru ağırlığı ile kök yaş ağırlığını önemli ölçüde azaltmış, bu azalış sırası ile %11.83, 11.38 ve 12.28 oranlarında olmuştur. Yeşil aksam kuru madde içeriği tuz uygulaması ile artmış ancak bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Kök kuru ağırlık ve kuru madde içeriği tuz uygulamasından etkilenmemiştir. Yeşil aksam kuru madde içeriği hariç ölçülen diğer parametrelerin silisyum uygulamasından etkilendiği, yaş ve kuru ağırlıkların silisyum uygulaması ile arttığı, kuru madde içeriklerinin azaldığı saptanmıştır. Silisyum uygulaması ile yeşil aksam yaş ve kuru ağırlığı %12.8 ve 11.4, kök yaş ve kuru ağırlığı 27.7 ve 21.1 artış gösterirken, kök kuru maddesi %7.0 azalış göstermiştir. Tuz x silisyum interaksiyonu altında kontrol x silisyum uygulaması en yüksek biyokütleyle sahip olurken, bunu aynı istatistiksel grupta yer alan tuz x silisyum uygulaması izlemiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Tuz ve silisyum uygulamalarının kuzu marulunda bitki biyokütlesi üzerine etkileri

Uygulamalar	Yeşil aksam			Kök		
	Yaş ağırlık (g/bitki)	Kuru ağırlık (g/bitki)	Kuru madde (%)	Yaş ağırlık (g/bitki)	Kuru ağırlık (g/bitki)	Kuru madde (%)
Kontrol	1.69 a	0.167 a	9.97	0.57 a	0.023	3.99
Tuz	1.46 b	0.148 b	10.05	0.50 b	0.020	3.94
<i>P</i>	**	**	ö.d.	**	ö.d.	ö.d.
Sİ (-)	1.48 b	0.149 b	10.08	0.47 b	0.019 b	4.10 a
Si (+)	1.67 a	0.166 a	9.94	0.60 a	0.023 a	3.83 b
<i>P</i>	**	*	ö.d.	**	*	*
Kontrol	1.64 ab	0.164	10.00	0.50 ab	0.020 ab	4.00 b
Kontrol + Si	1.73 a	0.172	9.94	0.63 a	0.025 a	3.97 a
Tuz	1.31 b	0.133	10.15	0.43 b	0.018 b	4.19 b
Tuz + Si	1.60 ab	0.159	9.90	0.57 ab	0.021 ab	3.68 ab
<i>P</i>	*	ö.d.	ö.d.	*	*	*

ö.d.: önemsiz ($P>0.05$), *: $0.01<P\leq 0.05$, **: $0.001<P\leq 0.01$, ***: $P\leq 0.001$

3.2. Verim Değerleri

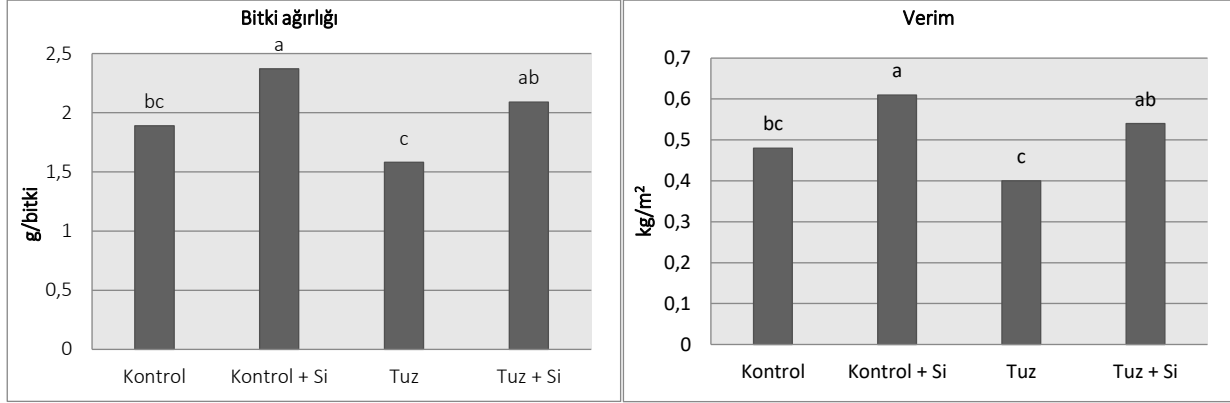
Tuz ve silisyum ana etkileri ile interaksiyon etkisinin bitki ağırlığı ve verim değeri üzerine etkisi önemli bulunmuştur. Tuz uygulaması ile verim değerlerinin azaldığı, silisyum uygulaması ile arttığı görülmüştür. Bitki ağırlığı ve verim tuz uygulaması ile %15.8 ve 17.0 oranında azalırken, silisyum uygulaması ile sırası ile %28.9 ve 29.5 oranında artmıştır (Tablo 3). Tuz x silisyum interaksiyonu altında kontrol x silisyum uygulaması 2.37 g/bitki ile en yüksek bitki ağırlığını ve 0.61 kg/m² ile en yüksek verim değerlerine sahip olmuştur. Bunu aynı istatistiksel grupta yer alan tuz x silisyum uygulaması (2.09 g/bitki ve 0.54 kg/m²) izlemiştir. İnteraksiyon altında en düşük

verim değerleri silisyum uygulanmayan tuz uygulamasından (1.58 g/bitki ve 0.40 kg/m²) elde edilmiştir (Şekil 1).

Tablo 3. Tuz ve silisyum uygulamalarının kuzu marulunda bitki ağırlığı ve toplam verim üzerine ana etkileri

Uygulamalar	Bitki ağırlığı (g/bitki)	Verim (kg/m ²)
Kontrol	2.13 a	0.55 a
Tuz	1.84 b	0.47 b
<i>P</i>	**	**
Si (-)	1.73 b	0.44 b
Si (+)	2.23 a	0.57 a
<i>P</i>	*	*

*: 0.01 < P ≤ 0.05, **: 0.001 < P ≤ 0.01



Şekil 1. Tuz x silisyum interaksiyonunun verim değerleri üzerine etkisi

3.3. Kalite Değerleri

Klorofil indeks ve yaprak renk değerleri üzerine tuz ve silisyum ana ve interaksiyon etkisinin önemli bir etkisi olmadığı (Tablo 4), ancak yaprak nitrat ve vitamin C içeriğinin uygulamaların ana etkisinden etkilendiği görülmüştür (Tablo 5). Silisyum uygulaması yaprak nitrat içeriğini etkilemezken, tuz uygulaması ile nitrat içeriği %20.5 oranında azalmıştır. Tuz uygulaması ile vitamin C içeriği %15.5 oranında, silisyum uygulaması ile %7.7 oranında artmıştır. İnteraksiyon etkisi nitrat ve vitamin C içeriğini etkilememiştir (Şekil 2). İstatistiksel olarak önemsiz olsa da vitamin C içeriği silisyum uygulaması ile kontrol koşullarında %4.0, tuzlu koşulda %12.6 oranında artış göstermiştir.

Tablo 4. Tuz ve silisyum uygulamalarının kuzu marulunda klorofil indeksi ve renk değerleri üzerine etkileri

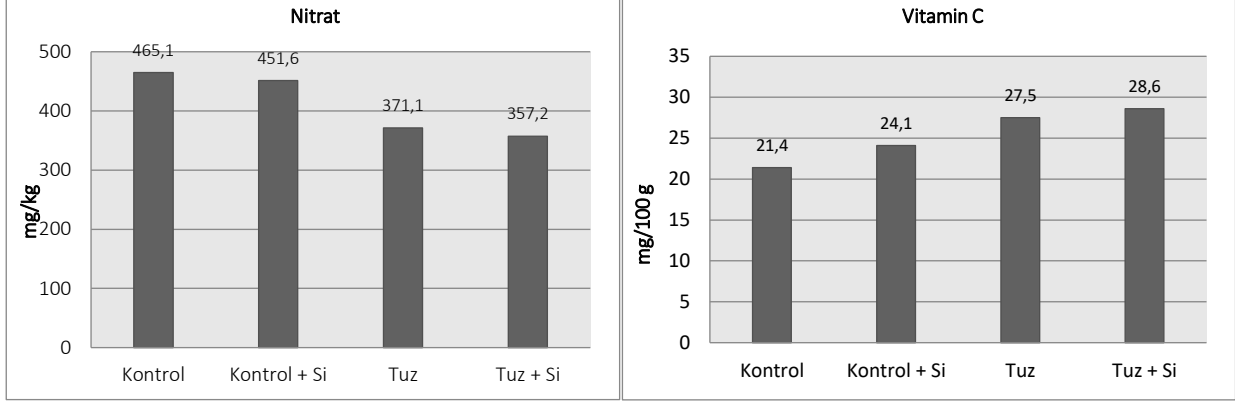
Uygulamalar	Klorofil			Renk Değerleri			
	(SPAD)	L*	a*	b*	a*/b*	h°	C*
Kontrol	35.65	42.63	-16.55	24.77	-0.67	123.75	29.79
Tuz	36.68	43.35	-16.36	24.07	-0.68	124.22	29.10
<i>P</i>	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.
Si (-)	35.83	43.12	-16.53	24.73	-0.67	123.76	29.75
Si (+)	36.49	42.85	-16.38	24.11	-0.68	124.20	29.15
<i>P</i>	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.
Kontrol	35.34	42.53	-16.60	25.03	-0.66	123.55	30.03
Kontrol + Si	35.96	42.73	-16.50	24.52	-0.67	123.95	29.55
Tuz	36.32	43.71	-16.47	24.44	-0.67	123.98	29.47
Tuz + Si	37.03	42.98	-16.26	23.70	-0.69	124.45	28.74
<i>P</i>	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.	ö.d.

L, siyah:0'dan beyaz:100'a olacak şekilde parlaklığını; negatif a* yeşili; pozitif b* sarıyı; hue açısı (h°) rengin temel bileşenlerini (0°:kırmızı, 90°:sarı, 180°:yeşil ve 270°:mavi); kroma (C*) rengin doygunluğunu ve canlılığını belirler. ö.d.: önemsiz (P>0.05)

Tablo 5. Tuz ve silisyum uygulamalarının kuzu marulunda yaprak nitrat ve vitamin C içeriği üzerine ana etkileri

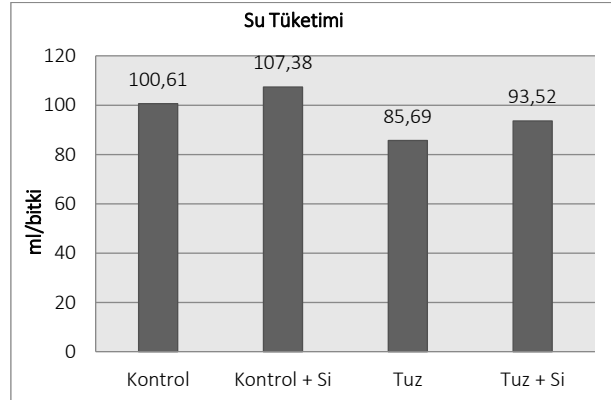
Uygulamalar	Nitrat (mg/kg)	Vitamin C (mg/100 g)
Kontrol	458.3 a	22.76 b
Tuz	364.1 b	27.06 a
<i>P</i>	**	***
Si (-)	418.1	24.46 b
Si (+)	404.4	26.35 a
<i>P</i>	ö.d	**

ö.d.: önemsiz ($P>0.05$), **: $0.001<P\leq 0.01$, ***: $P\leq 0.001$

**Şekil 2.** Tuz x silisyum interaksiyonunun kuzu marulunda yaprak nitrat ve vitamin C içeriği üzerine etkisi

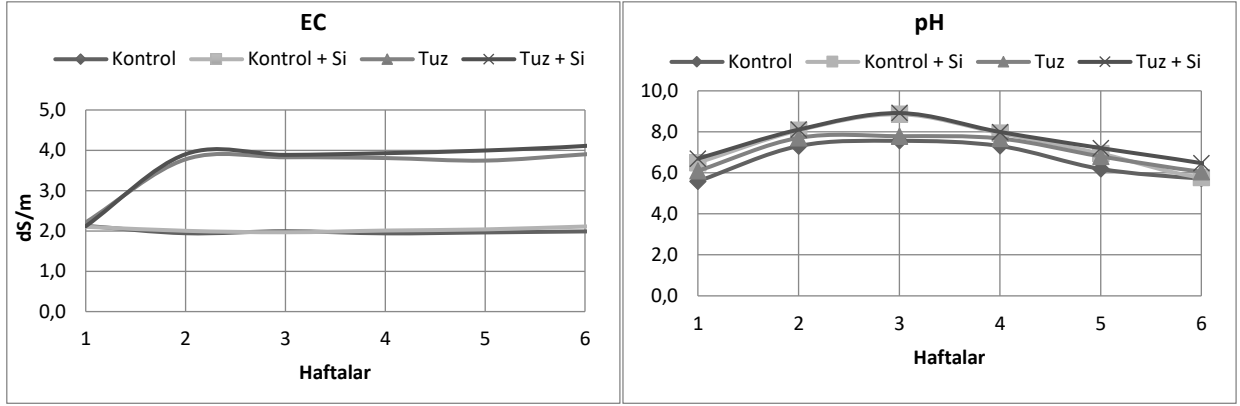
3.4. Bitki Su Tüketimi

Bitki su tüketimi üzerine uygulamaların tek sel ve interaksiyon etkisi önemsiz bulunmasına karşın tuz ile bitki su tüketimi azalmış, silisyum uygulaması ile artmıştır. Bitki su tüketimi kontrol uygulamasında 104.0 ml/bitki olarak belirlenmiş, tuzlu koşulda %13.8 azalış göstererek 89.6 ml/bitki olmuştur. Silisyum uygulaması ile elde edilen bitki su tüketim değeri 100.45 ml/bitki olurken, silisyumsuz koşulda %7.8 azalış ile 93.15 ml/bitki olmuştur. Tuz x silisyum interaksiyonu altında kontrol x silisyum uygulaması en yüksek bitki su tüketimine sahip olurken, en düşük bitki su tüketimi silisyumsuz tuzlu besin solüsyonu uygulamasından elde edilmiştir (Şekil 3).

**Şekil 3.** Tuz x silisyum interaksiyonunun bitki su tüketimi üzerine etkisi

3.5. Besin solüsyonu EC ve pH Değerleri

Bitkilerin su kültüründe kaldığı 6 hafta boyunca elde edilen EC ve pH değerlerine ait grafikler Şekil 4'de verilmiştir. EC değeri tuz uygulaması ile birlikte 2. haftadan itibaren artmış, tuzlu solüsyonun EC değeri 3.94 ile 4.30 (ort. 3.64) dS/m arasında değişmiştir. Kontrol uygulamasının EC değerleri ise 1.94 ile 2.17 (ort. 2.03) dS/m arasında değişmiştir. pH değerlerinin ise kontrol uygulamasında 5.52-8.86 (ort. 6.64), tuz uygulamasında 5.53-8.92 (ort. 6.95) arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 4. Besin solüsyonu EC ve pH değerleri

4. Tartışma ve Sonuç

Besin solüsyonunun tuz içeriğinin artırılması ile bitki biyokütlesinin, boyunun ve ağırlığının dolayısı ile verimin azaldığı gözlenmiştir. Farklı sebze türlerinde yapılan çalışmalar araştırma sonuçlarımızı destekler nitelikte tuzlu koşullarda bitki biyokütlesinin [42,43, 44, 45] ve veriminin azaldığını göstermiştir [8, 10, 46, 47, 48]. Söz konusu bu azalışların tuz stresi altında artan NaCl konsantrasyonunun bitkide yaratmış olduğu iyon dengesizliği; ozmotik strese bağlı olarak ortaya çıkan, hücrenin su ve ozmotik potansiyelini düşürerek hücre hacminin ve genişleme oranının azalmasına neden olan ozmotik dehidrasyon ve artan transpirasyon sonucu bitkinin sürgün ve yapraklarında meydana gelen kurumalara bağlı olduğu düşünülmektedir [2, 49, 50]. Tuz stresi altında kuzu marulları daha küçük kalmış, daha az sayıda yaprak oluşturmuş ve bitki boyları kısalmıştır [51].

Besin solüsyonuna silisyum ilavesi kontrol veya tuzlu koşullarda bitki gelişimini ve verimini arttırmıştır [24, 52]. Yürütülen çalışmada silisyumun asıl etkisi tuzlu koşullarda görülmüş, silisyum tuz stresinin olumsuz etkisini azalttığı görülmüştür [16, 26, 29, 34]. Silisyumun tuzluluk gibi abiyotik stres faktörlerine maruz bitkilerde antioksidatif savunma mekanizmasının çalışmasını teşvik ettiği, bitki gövdesini kuvvetlendirdiği, fotosentez ve su kullanma etkinliği üzerine olumlu etkilerinin olduğu, stres altındaki bitkilerde lipid peroksidasyonunu ve membran geçirgenliğini azaltarak stres faktörlerine dayanımı artırdığı bilinmektedir [24; 34; 53, 54]. Silisyumun Na alınımını azalttığı ve böylece bitkinin tuz stresinden daha az etkilendiği de rapor edilmiştir [55].

Yürütülen bu çalışmada m²'de 332 bitki kullanılmış ve verim değerleri 0.40 ile 0.61 kg/m² arasında değişmiştir. Gottardi ve ark. [36] yüzen su kültüründe besin solüsyonuna silisyum uygulamasının etkilerini araştırdığı çalışmasından m²'de 1800 bitki kullanmış ve verim değerlerini 1.3 ile 2.1 kg/m² arasında bulmuştur. Bu sonuçlar elde ettiğimiz verim değerlerinin önceki çalışmalarda elde edilen değerlerden yüksek olduğunu göstermektedir. Araştırmacılar kullanmış oldukları Gala (+%61.3) ve Eurion (+%20.0) çeşitlerinde silisyum uygulaması ile verim değerlerinin arttığını ve artış miktarının çeşitlere bağlı olarak farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir.

Besin solüsyonuna tuz veya silisyum ilavesinin yaprak klorofil indeksi ve renk değerleri üzerine etkisi önemsiz bulunmuştur. Klorofil indeks değeri besin solüsyonuna silisyum ilavesi ile kısmen artış göstermiş ve 35.34 ile 37.03 SPAD arasında değişmiş; Gottardi ve ark. [36] tarafından belirtilen değerler (32.1-35.9 SPAD) ile uyum göstermiştir. Ancak Manzocco ve ark. [56]'in belirttiği değerlerden (42.5-46.4 SPAD) düşük kalmıştır. Bunun da yetiştirme zamanı, sistemi, besleme ve bakım şartları farkından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fernandez ve ark. [57], bitkilerde nitrat birikiminin kök ortamında var olan azot mevcudiyeti ile doğrudan ilişkili, suyun klor konsantrasyonu ve nitrat redüktaz aktivitesi ile ters ilişkili olduğu bildirilmektedir. Fazla tüketildiğinde insan sağlığını olumsuz etkilemesi nedeni ile yaprakları yenilen sebzeler için önemli bir kalite kriteri olan nitrat, besin solüsyonuna tuz ilavesi ile önemli ölçüde azalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar önceki çalışmalar [57; 58] ile uyumlu bulunmuştur. Halk sağlığını korumak adına Avrupa Birliği 1258/2011 sayılı yönetmelikle salatalar için nitrat eşik değerlerini soğuk mevsimde ve örtü altı yetiştiriciliğinde 5000 ppm, sıcak mevsimde ve açık alanda üretimde 3000 ppm olarak belirlemiştir [59]. Manzocco ve ark. [56] kuzu marulunun nitrat içeriğini topraklı yetiştiricilikte 3806 mg/kg, topraksız hidroponik yetiştiricilikte 3878-4695 mg/kg arasında; Gottardi ve ark. [36] ise çeşitlere göre değişmekle birlikte 3180 ile 4170 mg/kg arasında bulmuştur. Yürütülen bu çalışmadan elde edilen nitrat değerleri 371.1 ile 465.1 ppm arasında değişmiş ve Avrupa mevzuatı tarafından izin verilen

maksimum seviyelerden ve önceki çalışmalardan çok düşük bulunmuştur. Silisyum uygulaması ile nitrat içeriğinin kısmen azaldığı gözlenmiştir. Benzer sonuç Gottardi ve ark. [36]'ın yapmış olduğu çalışmadan da elde edilmiştir.

Yaprakları tüketilen sebzelerin çoğunun iyi bir vitamin C kaynağı olduğu [60] bilinmektedir. Kuzu marulu vitamin C içeriği 38.2 mg/100 g olarak belirtilmiştir [37]. Yürütülen çalışmada vitamin C içeriği 21.4 ile 28.6 mg/100 g arasında değişmiş ve belirtilen değerden düşük çıkmıştır. Bunun nedeninin bitkilerin vitamin C içeriğinin üretim zamanı ve yetiştirme koşullarına göre değişmesi [61] ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çalışmada vitamin C değeri tuz stresi ile ve silisyum uygulaması ile artış göstermiştir. Sonuçlarımız stres altında vitamin C içeriğinin arttığını gösteren önceki çalışmalar [62] ile domateste kök bölgesine silisyum uygulamasının vitamin C içeriğinin arttığını belirten çalışmalar [63] uyumlu bulunmuştur.

Araştırma süresince bitkilere eşit miktarda su verilmeye çalışılmış ve bitki su tüketim değerleri 85.69 ile 107.38 ml/bitki arasında değişim göstermiştir. Bitki su tüketim değerlerinin besin solüsyonunun tuz seviyesinin artması ile azaldığı saptanmıştır [47, 64; 65]. Romero-Aranda ve ark. [66], tuz stresi altında bitkilerin su tüketimlerinin azaldığını ve bu azalışın da tuz stresi altındaki bitkilerin stomatal yoğunluğunun, stoma iletkenliğinin ve kök hidrolik iletiminin azalmasından ve dolayısı ile transpirasyon oranının azalmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Fernandez-Garcia ve ark. [67] da kök hidrolik iletiminin tuzluluk ile azaldığını, bu azalmanın kök plazma membranlarındaki su ve doğal bileşiklerin boşluklardan taşınmasını sağlayan kanal proteinlerinin (aquaporins) aktivitesinin ve konsantrasyonunun azalması ile yakından ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Besin solüsyonuna silisyum uygulaması ile bitki su tüketiminin düşük oranlarda da olsa arttığı saptanmıştır [63]. Gong ve ark., [68], bitkilerin su alınımındaki azalmaya karşı silisyumun olumlu etkisi olduğunu açıklamışlardır. Yine silisyumun su alınımındaki azalmaya neden olacak stres koşulu altında bitkilerin kök gelişmesinin teşvik ederek, düşük taç/kök oranı elde edilerek bitki kuru ağırlığı, su içeriği ve su kullanma kabiliyetleri arttırdığı bildirilmiştir [69, 70].

Araştırmadan elde edilen tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde, besin solüsyonuna tuz ilavesinin bitki boyu, yeşil aksam yaş ve kuru ağırlığı, verim, nitrat ve su tüketimini azalttığını; kök boyu ve kök biyomasını arttırdığını göstermiştir. Özellikle tuz stresi altında besin solüsyonuna silisyum ilavesi tuz stresinin olumsuz etkisini gidermiştir. Araştırma sonucunda, silisyumun tuz stresini azaltmada pratik ve alternatif bir uygulama olabildiği, besin solüsyonuna silisyum ilavesinin kuzu marulunda bitki gelişimi ve verimi arttırdığı, bu nedenle besin solüsyonunda kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Kaynakça

- [1] Çulha, Ş., Çakırlar, H. 2011. Tuzluluğun Bitkiler Üzerine Etkileri ve Tuz Tolerans Mekanizmaları. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11(2): 11-34.
- [2] Levitt, J. 1980. Responses of Plants to Environmental Stresses. Vol.II. Academic Press, New York, 607 p.
- [3] Yılmaz, E., Tuna, A.L., Bürün, B., 2011. Bitkilerin tuz stresi etkilerine karşı geliştirdikleri tolerans stratejileri. Celal Bayer Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7(1): 47-66.
- [4] Sevgican, A., 2002. Örtüaltı Sebzeçiliği (Topraksız Tarım). Cilt II. Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Yayınları. Bornova, İzmir.
- [5] Sönmez, İ., Kaplan, M. 2004. Demre Yöresi Seralarında Toprak ve Sulama Sularının Tuz İçeriğinin Belirlenmesi. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 17(2): 155-160.
- [6] Anaç, D., Eryüce, N. 2003. Nutrient Management in Protected Cropping in Turkey. Nutrient, Substrate and Water Management in Protected Cropping Systems. The 2003 Dahlia Greidinger Symposium (7-10 December 2003). Ege University, İzmir-Turkey.
- [7] Sonneveld, C., Baas, R., Nijssen, H.M.C., De Hoog, J. 1999. Salt Tolerance of Flower Crops Grown in Soilless Culture. Journal of Plant Nutrition, 22:1033-1048.
- [8] Li, Y.L. 2000. Analysis of Greenhouse Tomato Production in Relation to Salinity and Shoot Environment. PhD thesis. Insititute of Agricultural and Environmental Engineering (IMAG), Wageningen.
- [9] Yılmaz, S. Fırat, A.F., Zengin, S., Çelik, İ., Aktaş, A., Tekşam, İ., Arı, N., Devran, Z., Ünlü, A., Göçmen, M., Öztop, A., Baysal, Ö., Sayın, Ö., Çelikyurt, M.A., Kaya, N. 2008. Sera Domates Üretiminde İyi Tarım Uygulamaları. BATEM-Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Antalya-Turkey. 111 p.
- [10] Öztekin, G.B. 2009. Aşılı Domates Bitkilerinde Tuz Stresine Karşı Anaçların Etkisi. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Bornova, İzmir-Turkey, 342 s.

- [11] Adams, P., Ho, L.C. 1989. Effect of Constant and Fluctuating Salinity on The Yield, Quality and Calcium Status of Tomatoes. *Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 64(6): 725-732.
- [12] Navarro, M.J., Martinez, V., Carvajal, M. 2000. Amonium, Bicarbonate and Calsium Effects on Tomato Plants Grown under Saline Conditions. *Plant Science*, 157:89-96.
- [13] Epstein, E. 1999. Silicon. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50:641-644.
- [14] Romero-Aranda, R.M, Jurado, O., Cuartero, J. 2006. Silicon Alleviates the Deleterious Salt Effect on Tomato Plant Growth By Improving Plantwater Status. *Journal of Plant Physiology*, 163:847-855.
- [15] Savvas, D., Giotis, D., Chatzieustratiou, E., Bakea, M., Patakioutas, G. 2009. Silicon Supply in Soilless Cultivations of Zucchini Alleviates Stress Induced by Salinity and Powdery Mildew Infections. *Environmental and Experimental Botany*, 65:11-17.
- [16] Öztekin, G.B., Tüzel, Y., Tüzel, İ.H., Tepecik, M. 2018. Effects of Silicon on Tomato Grown in Substrate Culture Under Salinity Stress. *Fresenius Environmental Bultein*, 27: 5520-5530.
- [17] Epstein, E. 1994. The Anomaly of Silicon in Plant Biology. *Proceedings of the National Academy of Sciences-USA*, 91:11-17.
- [18] Liang, Y.C., Sun, W., Zhu, Y.G., Christie, P. 2007. Mechanisms of Silicon Mediated Alleviation of Abiotic Stress in Higher Plants: A Review. *Environmental Pollution*, 147:422-428.
- [19] Meunier, J. 2003. The Role of Plants in The Transfer of Silicon From Theplant Surface into the Cytosol. *Comptes Rendus Geoscience*, 335:1199-1206.
- [20] Werner, D., Roth, R. 1983. Silica Metabolism. In *Ancyclopedia of Plant Physiology, New Series*. Eds. A. Lauchli and R.L. Bielecki, SpringerVerlag, New York. p. 682-694.
- [21] Morgan, L. 2000. Beneficial Elements for Hydroponics: A New Look at Plant Nutrition. *Growing Edge* 11(3): 40-581.
- [22] Jones, B. J. 2014. *Complete Guide for Growing Plants Hydroponically*. CRC Press, pp 203.
- [23] Menzies, J.G., Belanger, R.R. 1996. Recent Advances in Cultural Management of Diseases of Greenhouse Crops. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 18:186-193.
- [24] Savant, N.K., Snyder, G.H., Datnoff, L.E. 1997. Silicon Management and Sustainable Rice Production. *Advances in Agronomy*, San Diego, CA, USA58:151-199.
- [25] Ma, J.F., Takahashi, E. 2002. *Soil, Fertilizer and Plant Silicon Research in Japan*. Elsevier Science, Amsterdam.
- [26] Aranda, M.R.R., Oliva, J., Cuartero, J. 2005. Silicon Alleviates the Deleterious Salt Effect on Tomato Plant Growth by Improving Plant Water Status. *Journal of Plant Physiology*, 5:10.
- [27] Gong, H., Chen, G., Chen, G., Wang, S., Zhang, C. 2005. Silicon Alleviates Oxidative Damage of Wheat Plants in Pots Under Drought. *Plant Science*, 169:313-321.
- [28] Barcelo, J., Guevara, P., Poschenrieder, C. 1993. Silicon amelioration of Aluminum Toxicity in Teosinte (*Zea mays L. Spp. Mexicana*). *Plant Soil*, 154:249-255.
- [29] Öztekin, G.B., Tüzel, Y., Tüzel, İ.H. 2017. Sera Topraksız Domates Yetiştiriciliğinde Silisyumun Tuz Stresine Etkisi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 6 (Özel sayı):243-256.
- [30] Lee, D.B., Kwon, T.O., Park, K.H., 1990. Influence of Nitrogen and Silica on the Yield and the Lodging Related Traits of Paddy Rice. *Research Reports of the Rural Development Administration, Soil & Fertilizer*, 32(2):12-23.
- [31] Horiguchi, T. 1988. Mechanism of Manganese Toxicity and Tolerance Of Plants. IV. Effect of Silicon on Alleviation of Manganese Toxicity of Rice Plants. *Soil Science and Plant Nutrition*, 34:63-73.
- [32] Ali, A., Basra, S.M.A., Iqbal, J., Hussain, S., Subhani, M.N., Sarwar, M., Ahmed, M. 2012. Augmenting the Salt Tolerance in Wheat (*Triticum aestivum*) through Exogenously Applied Silicon. *African Journal of Biotechnology*, 11(3):642-649.
- [33] Cherif, M., Benhamou, N., Menzies, J.G., Belanger, R.R. 1992. Studies of Silicon Distribution in Wounded and *Pythium ultimum* Infected Cucumber Plants. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 41:371-385.
- [34] Zhu, Z., Wei, G., Li, J., Qian, Q., Yu, J. 2004. Silicon Alleviates Salt Stress and Increases Antioxidant Enzymes Activity in Leaves of Salt-Stressed Cucumber (*Cucumis sativus*L.). *Plant Science*, 167(3):527-533.

- [35] Cetinsoy, M.F., Dasgan, H.Y. 2016. The Effects of Foliar Spraying of Selenium and Silicon on Cucumber Plants. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, TARGİD Özel Sayı:243-252.
- [36] Gottardi, S., Iacuzzo, F., Tomasi, N., Cortella, G., Manzocco, L., Pinton, R., Römheld, V., Mimmo, T., Scampicchio, M., Dalla Costa, L., Cesco, S. 2012. Beneficial Effects of Silicon on Hydroponically Grown Corn Salad (*Valerianella locusta* (L.) Laterr) Plants. Plant Physiology and Biochemistry, 56: 14-23.
- [37] Self Nutrition Data, 2019. <https://nutritiondata.self.com/facts/vegetables-and-vegetable-products/2426/2> (Erişim Tarihi: 03.09.2019)
- [38] Gül, A., 2008, Topraksız Tarım. ISBN:978-975-8377-66-4, Hasad yayıncılık, İstanbul, 144 s.
- [39] McGuire, G. R.,1992. Reporting of Objective Color Measurements. HortScience, 27 (12):1254-1255.
- [40] Cataldo, D.A., Haaron, M., Schrader, L.F., Youngs, V.L. 1975. Rapid Colormetric Determination of Nitrate in Plant-Tissue By Nitration of Salicylic-Acid. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 6:71-80.
- [41] Pearson, D. 1970. The Chemical Analysis of Foods (6th edn). Chemical Publishing Co Inc, New York, USA.
- [42] Perez Alfocea, F., Estan, M. T., Caro, M., Bolarin, M.C. 1993. Response of Tomato Cultivars to Salinity. Plant and Soil, 150:203-211.
- [43] Al-Karaki, G.N. 2000. Growth, Water Use Efficiency and Sodium and Potassium Acquisition by Tomato Cultivars Grown under Salt Stres. Journal of Plant Nutrition, 23(1):1-8.
- [44] Bolarin, M. C., Estan, M. T., Caro, M., Romero-Cayuela, E., Estan, M. T., Parra, M., Caro, M., Bolarin, M. C. 2001. NaCl Pre-treatment at the Seedling Stage Enhances Fruit Yield of Tomato Plants Irrigated with Salt Water. Plant and Soil, 230:231-238.
- [45] Santa-Curz, A., Martinez-Rodriguez, M., Perez-Alfocea, F., Romero-Aranda, R., Bolarin C.M. 2002. The Rootstock Effect on the Tomato Salinity Response Depends on the Shoot Genotype. Plant Science, 162:825-831.
- [46] Schwarz, D., Kuchenbuch, R., Roeber, R. U. 1997. Growth Analysis of Tomato in Close Recirculating System in Relation to the EC Value of the Nutrient Solution. Acta Horticulture, 450:169-176.
- [47] Tüzel, Y., Tüzel, İ.H., Üçer, F. 2003. Effects of Salinity on Tomato Growing in Substrate Culture. Acta Horticulture, 609:329-335.
- [48] Wahome, P.K. 2003. Mechanisms of Salt (NaCl) Stress Tolerance in Horticultural Crops - A Mini Review. Acta Horticulture, 609:127-131.
- [49] Munns, R., Termaat, A. 1986. Whole Plant Responses to Salinity. Australian Journal of Plant Physiology, 13:143-160.
- [50] Pasternak, D. 1987. Salt Tolerance and Crop Production-A Comprehensive Approach. Annual Review of Phytopathology, 25:271-291.
- [51] Shannon, M.C., Grieve, C.M. 1999. Tolerance of Vegetable Crops to Salinity. Scientia Horticulturae, 78:5-38.
- [52] Anderson, D.L., Synder, G.H., Martin, F.G. 1991. Multi Year Response of Sugarcane to Calcium Silicate Slag on Everglades Histosols. Agronomy Journal, 83:870-874.
- [53] Gong, H., Chen, G., Chen, G., Wang, S., Zhang, C. 2003. Effects of Silicon on Growth of Wheat under Drought. Journal of Plant Nutrition, 26:1055-1063.
- [54] Liang, Y.C., Zhang, W.H., Chen, Q., Ding, R. 2005. Effects of Silicon on H⁺-ATPase and H⁺-P Pase Activity, Fatty Acid Composition and Fluidity of Tonoplast Vesicles from Roots of Salt-Stressed Barley (*Hordeum vulgare* L.). Environmental and Experimental Botany, 53:29-37.
- [55] Qian, Q. Q., Zai, W.S., Zhu, Z.J, Yu, J.Q. 2006. Effects of Exogenous Silicon on Active Oxygen Scavenging Systems in Chloroplastsof Cucumber (*Cucumis sativus* L.) Seedlings under Salt Stress. Journal of Plant Physiology and Molecular Biology, 32:107- 112.
- [56] Manzocco, L., Foschia, M., Tomasi, N., Maifreni, M., Dalla Costa, L., Marino, M., Cortella, G., Cesco, S., 2011. Influence of Hydroponic and Soil Cultivation on Quality and Shelf Life of Ready-to-eat Lamb's Lettuce (*Valerianella locusta* L. Laterr). Journal of the Science of Food and Agriculture, 91: 1373-1380.
- [57] Fernandez, J.A., Niñirola, D., Ochoa, J., Orsini, F., Pennisi, G., Gianquinto, G., Egea-Gilabert, C. 2016. Root Adaptation and Ion Selectivity Affects the Nutritional Value of Salt-Stressed Hydroponically Grown Baby-Leaf *Nasturtium officinale* and *Lactuca sativa*. Agricultural and Food Science, 25:230-239.

- [58] Borghesi, E., Carmassi, G., Ugucconi, M.C., Vernieri, P., Malorgio, F., 2013. Effects of Calcium and Salinity Stress on Quality of Lettuce in Soilless Culture. *Journal of Plant Nutrition*, 36:677-690.
- [59] Tomasi, N., Pinton, R., Costa, L.D., Cortella, G., Terzano, R., Mimmo, T., Scampicchio, M., Cesco, S. 2015. New 'Solutions' for Floating Cultivation System of Ready-to-Eat Salad: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 46: 267-276.
- [60] Conklin, P.L. 2004. Ascorbic Acid: An Essential Micronutrient Provided by Plants. *Encyclopedia of Plant and Crop Science*. Merce Dekker.
- [61] Eşiyok, D., Ongun, A.R., Bozokalfa, M.K., Tepecik, M., Okur, B., Kaygısız, T. 2006. Organik Roka Yetiştiriciliği. *Sebze Tarımı Sempozyumu Bildiri Kitabı*. 85-89, Kahramanmaraş-Türkiye.
- [62] Munzuroğlu, Ö., Karataş, F., Gür, N. 2000. Işgın (*Rheum ribes* L.) Bitkisindeki A, E ve C Vitaminleri ile Selenyum Düzeylerinin Araştırılması. *Turkish Journal of Biology*, 24:397-404.
- [63] Öztekin, G.B., Tüzel, Y., Tüzel, İ.H. 2014. Sera Topraksız Domates Yetiştiriciliğinde Silisyumun Tuz Stresine Etkisi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bilimsel Araştırma Projesi*, Proje No: 2010-ZRF-001, Bornova/İzmir.
- [64] Soria, T., Cuartero, J. 1997. Tomato Fruit Yield and Water Consumption with Salty Water Irrigation. *Acta Horticulture*, 458: 215-220.
- [65] Yurtseven, E., Kesmez, G. D., Ünlükara, A. 2005. The effects of Water Salinity and Potassium Levels on Yield, Fruit Quality and Water Consumption of a Native Central Anatolian Tomato Species (*Lycopersicon esculantum*). *Agricultural Water Management*, 78:128-135.
- [66] Romero-Aranda, R., Soria, T., Cuartero, J. 2000. Tomato Water Uptake and Plant Water Relationships under Saline Growth Conditions. *Plant Science*, 160:265-272.
- [67] Fernández-García, N., Cerda, A. and Carjaval, M., 2003. Grafting, a useful technique for improving salinity tolerance of tomato? *Acta Hort.*, 609: 251-256.
- [68] Gong, H., Chen, G., Chen, G., Wang, S., Zhang, C. 2005. Silicon Alleviates Oxidative Damage of Wheat Plants in Pots under Drought. *Plant Science*, 169:313-321.
- [69] Lux, A., Luxova, M., Hattori, T., Inanaga, S., Sugimoto, Y., 2002. Silicification in Sorghum (*Sorghum bicolor*) Cultivars with Different Drought Tolerance, *Physiologia Plantarum*, 115:87-92.
- [70] Hattori, T., Inanaga, S., Araki, H., Morita, S., Luxova, M., Lux, A., 2005. Application of Silicon Enhanced Drought Tolerance in *Sorghum bicolor*. *Physiologia Plantarum*, 123(4):459-466.

Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Detay Üretim Alanları İçin İş Merkezi Kırılımında Üretim Süresi Tahminleme

Tuğçe Yüce*¹, Mehmet Kabak²

*^{1,2} Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Endüstri Mühendisliği, ANKARA

(Alınış / Received: 22.03.2021, Kabul / Accepted: 25.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

Üretim,
Üretim Süresi Tahminleme,
Destek Vektör Regresyonu,
Gradyan Artırma Makinesi,
Yapay Sinir Ağı

Öz: Günümüz rekabet koşullarında, kısıtlı kaynakları verimli bir şekilde kullanabilmek, geleceğe dönük yatırımları belirleyebilmek için üretim süresi tahmini yapmak rekabet avantajı sağlamak isteyen firmalar için çok önemlidir. Fakat üretim süresi denildiğinde akla gelen zaman etüdü gibi geleneksel yöntemler ürün ve proses çeşitliliğinin çok fazla olduğu tesislerde büyük bir iş yükü gerektirerek zaman ve maliyet kaybına yol açmaktadır. Bu noktada makine öğrenmesi algoritmaları ile üretim süresi tahminleme zaman ve maliyet açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada bir üretim tesisine ait detay üretim alanlarında 4 farklı prosese ait toplam 8 iş merkezine üretim süresi tahminleme için makine öğrenmesi algoritmalarından yapay sinir ağı, destek vektör regresyonu ve gradyan artırma algoritmaları uygulanmış ve her iş merkezi için en iyi sonucu veren algoritma belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, yapay sinir ağları ortalamada %56,02 başarı gösterirken destek vektör regresyonu %84,08, gradyan artırma makinesi ise %85,31 oranında başarı göstermiştir.

Production Time Estimation In Task Center Refraction For Detail Production Areas With Machine Learning Algorithms

Keywords

Artificial Neural Network,
Gradient Boosting Machine,
Production,
Production Time Estimation,
Support Vector Regression

Abstract: In today's competitive conditions, estimating production time in order to use limited resources efficiently and to determine future investments is very important for companies that want to gain competitive advantage. However, traditional methods such as time study, require a large workload in facilities with a large product and process variety, resulting in loss of time and cost. At this point, production time estimation with machine learning algorithms provide great advantages in terms of time and cost. In this study, machine learning algorithms, artificial neural network, support vector regression and gradient boosting algorithms were applied to a total of 8 task centers belonging to 4 different processes in the detail production areas of a production facility. The algorithm that gives the best result for each work center was determined. According to the results, artificial neural networks have achieved 56,02% on average, while support vector regression has been 84,08%, and the gradient boosting machine has achieved 85,31%.

*İlgili Yazar: tyuce93@gmail.com

1. Giriş

Üretim süresi veya temin süresi, bir ürünün üretilmesi için gerekli olan hammadde siparişinden ürünün paketlenmesine kadar geçen süre olarak ifade edilebilir. Üretim süresinin doğru belirlenmesi günümüz rekabet koşullarında hem kaynakların etkin kullanılması açısından hem de müşteriye doğru teslim süresi verebilmek açısından üretim ve yönetim kademeleri için önem taşıyan bir konudur. Üretim planlarının hazırlanması, kısa ve uzun vadeli tahminlerin yapılması, ücretlendirme, maliyet kontrolü konuları başta olmak üzere işletme içinde yürütülen tüm faaliyetlerde üretim süresi dikkate alınmadan yapılacak işlerin tutarlı ve yararlı olması mümkün değildir. Teslimat süresini kısa vermek müşteri kazanmayı sağlar ancak genellikle gecikmeyi de beraberinde getirir. Teslimat süresi uzun tutulduğunda ise teslimatın tamamlanması kolay olur fakat bu sefer de müşteri daha kısa teslimat süresi veren firmayı tercih edebilir [1]. Üretim proses sürelerinin doğru tahmin edilememesi ve bu doğrultuda gerçekleştirilen iş planlaması, işletmelerin teslimat tarihinden erken ya da geç olarak işi tamamlamasına, bu sebeple makinelerin boşa kalması ya da teslimatları yetiştirememesi gibi problemleri beraberinde getirmektedir. Bu iki sonuçta da işletmede maddi zarar ortaya çıkabilmektedir [2].

Üretim kaynaklarının etkin kullanılması için gerekli olan çizelgeleme kısa ve orta vadede, kapasite analizleri ise uzun vadede üretim durumunun somut ve matematiksel olarak ortaya konulmasında kullanılan araçlardır. Bu açıdan üretim süresi; çizelgeleme ve kapasite analizleri için temel parametre olmaktadır. Üretim süresi doğruluğuna önem veren ve düzenli olarak güncel tutan şirketler, müşteri termini konularında daha az gecikmeler ile rakiplerinin önüne geçmekte ve tezgah/ekipman ihtiyaçlarını kapasitesel olarak daha düzenli takip edebilmektedirler.

Üretim süresi belirlemede doğrudan hesaplama yöntemleri olarak bilinen zaman etüdü ve iş örnekleme metodları daha kesin sonuçlar vermesine rağmen ürün çeşitliliğinin ve iş merkezlerinin çok fazla olduğu tesislerde büyük bir iş yükü gerektirerek zaman ve maliyet kaybına yol açmaktadır. Dolaysız ölçüm yöntemi olan saptanmış hareket zamanları metodu ise doğrudan ölçüm yöntemlerine göre daha az analiz gerektirmesine rağmen yine üretim çeşitliliğinin çok fazla olduğu üretim tesislerinde büyük iş yükü gerektirdiğinden zaman ve maliyet açısından beklenen kolaylığı sağlayamamaktadır. Bu noktada makine öğrenmesi algoritmaları ile üretim süresi tahminleme zaman ve maliyet açısından büyük avantaj sağlamaktadır.

2000 yılı öncesinde üretim süresi tahminleme çalışmalarında istatistiksel analizler ön plana çıkmaktadır. İstatistiksel analizler sonucunda, istatistiksel modellerin sürecin özelliklerine göre güncellenmesi gerektiği [3] ve doğrusal modellerle sınırlı kaldığı [4] gözlemlenmiştir.

Makine öğrenmesinin ilk adımları 1950'lerde atılmıştır fakat "Yapay zeka kış uykusu" olarak da adlandırılan dönemde başta donanımsal kısıtlamalar ve diğer problemler sebebi ile bu alandaki çalışmalar durma noktasına gelmiştir. Duraklama dönemi sonrası 2000'lerin başında tekrar gözde olmasıyla beraber üretim süresi tahminleme çalışmaları makine öğrenmesi alanlarında yoğunlaşmıştır [5].

2003 yılında Janakiram ve arkadaşları döngü süresi tahminleme için veri madenciliği yaklaşımı üzerinde çalışarak, veri madenciliğinin istatistiksel verileri hızla yeniden analiz etme yeteneği ve gerektiğinde güncellenebilir olması açısından avantajlı bir yaklaşım olduğunu belirtmişlerdir [6]. Yine 2006 yılında yaptıkları çalışmada kümeleme, en yakın komşu ve regresyon ağacı metodları üzerinde veri madenciliği uygulamaları yaparak sonuçların performanslarını değerlendirmiş ve çalıştıkları veriler üzerinde regresyon ağacının daha başarılı tahminler yaptığını gözlemlemişlerdir [7].

2007 yılında Alenezi ve arkadaşları çok kaynaklı, çok üretilen sistemlerde gerçek zamanlı akış süresi tahminlemek için makine öğrenmesi algoritmalarından destek vektör regresyonu üzerine yoğunlaşmışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen hata oranını klasik zaman serisi modelleri ve yapay sinir ağlarından elde edilen sonuçlar ile karşılaştırarak destek vektör regresyonunun daha az hata oranına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [8]. Destek vektör algoritması ile üretim süresi tahminlemesi yapılan bir diğer çalışma ise Lim ve arkadaşları tarafından 2019 yılında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında, bir ürünün üretim süresini, üretim ve iş emri verilerini kullanarak destek vektör makine algoritması ile tahminlemeyi amaçlamışlardır. Algoritmanın performansı, rastgele orman ve yapay sinir ağı algoritmaları ile karşılaştırılmıştır ve destek vektör makinesi algoritmasının yeterli sonucu verdiği görülmüştür. Model, %84,62 oranında doğru üretim süresi tahminlerken, fazla mesai tahminlemesini %65'in üzerinde doğrulukla tamamladığı görülmüştür [9].

Meidan ve arkadaşları, 2009 yılında bir yarı iletken üretim tesisinde, döngü süresinin temel faktörlerini tanımlamak ve değerini tahmin etmek için veriye dayalı bir metodoloji üzerine çalışma yapmışlardır. Simüle edilmiş bir fabrikadan bir veri kümesi elde ederek Bayes sınıflandırıcısı uygulamışlardır. Çalışma sonucunda

%72,6 'lık tahmin doğruluğu elde edilmiştir. Sinir ağları ve C5.0 karar ağacı algoritmaları ile de benzer sonuçları elde etmişlerdir [10]. 2011 yılında ise çalışmalarına yeni bir yaklaşım getirmişlerdir. Yeni yaklaşımlarında, önce koşullu karşılıklı bilgi maksimizasyonunu kullanarak en etkili faktörleri belirlemişler ve daha sonra üretim süresi tahmini için seçici Naif Bayes sınıflandırıcısını uygulamışlardır. Çalışma sonucunda üretim süresi tahmini yaklaşık %40 artarken, faktörlerin listesi 182'den 20'ye kadar daralmıştır [11].

Bilekdemir 2010 yılında veri madenciliği yaklaşım metodlarından karar ağacı C4.5 ile sınıflandırma tekniği kullanarak üretim süresi tahminlemeye çalışmıştır, çalışma sonucunda karar ağaçları ile sürekli tipteki değişkenlerin tahmini yapılamamasından dolayı çalışmanın yapay sinir ağları ile geliştirilebileceğini belirtmiştir [1]. 2011 yılında Altın, çok katmanlı yapay sinir ağlarını kullanarak bir döküm ve hammadde işleme üretim tesisinde standart zaman tahminlemesi için 3 model üzerinden çalışmasını yapmıştır; ileri yayımlı öğrenme, dinamik geri yayımlı öğrenme ve moment geri yayımlı öğrenme. Çalışma sonucunda dinamik geri yayımlı öğrenme ve moment geri yayımlı öğrenme modelleri ile başarılı sonuçlar elde etmiştir [2]. Kurnaz ise 2019 yılında yapay sinir ağı modeli oluşturarak kablo takımı üretimi yapan bir firmada ihale için öngörülen üretim sürelerinin tahmin edilebilmesi üzerine çalışmıştır. Akabinde modelin tahmin gücünü ölçebilmek adına sonuçlar, çoklu regresyon modeli ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda yapay sinir ağları modelinin daha iyi sonuç getirdiğini görülmüştür [12].

Zhang ve arkadaşları 2015 yılında otoyol seyahat süresini analiz etmek için gradyan artırıcı regresyon ağacı yöntemi uygulamışlardır. Uygulanan yöntem başka bir popüler topluluk yöntemi ve bir tezgâh işareti modeli ile karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçları, Gradyan artırma modelinin otoyol seyahat süresi tahmininde önemli avantajlara sahip olduğunu göstermiştir [13]. 2020 yılında Kuo ve arkadaşları hastane acil servislerinde bekleme sürelerini tahminleme amacıyla çoklu doğrusal regresyon, destek vektör makineleri, rassal orman ve gradyan artırma algoritmalarını kullanmışlardır. Doğrusal regresyon modelini baz alarak diğer model sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak kullanılan dört modelde de hata kareleri ortalamasının doğrusal regresyon modeline göre %17-%22 arasında daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [14].

Makine öğrenmesi algoritmaları yalnızca süre tahminleme problemlerinde değil farklı sektörlerde farklı tahminleme konularında da ön plana çıkmaktadır. Bunlara örnek verecek olursak; 2014 yılında Var ve arkadaşları, İstanbul'a ait bir bölgenin elektrik puant yükünü yapay sinir ağları yöntemi kullanarak tahmin etmişlerdir [15]. Kartal, 2015 yılında kalp ameliyatı sırasında ya da kalp ameliyatı geçirdikten kısa bir süre sonra hastaya ait hayati riski sınıflandırmaya dayalı makine öğrenmesi teknikleri ile belirleme üzerine çalışmıştır [16]. 2016 yılında Sarı, yapay sinir ağları yöntemi kullanarak traktör firmalarına satılan motor yataklarının yıllık satışlarını tahminlemeyi ve satışları etkileyen faktörleri belirlemeyi amaçlamıştır [17]. Aynı yıl İmamoğlu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada destek vektör regresyon ve ikiz destek vektör regresyon metotları ile tedarikçilerin kredi endeksini tahmin etmeye çalışmışlardır [18]. 2017 yılında Yang ve arkadaşları, gradyan artırıcı karar ağaçları ile otoyoldaki döngü dedektörleri tarafından toplanan trafik hacmi verilerine dayanarak kısa vadeli trafik tahmini üzerine çalışmışlardır [19]. Sözen ve arkadaşları 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada, yapay sinir ağları ve derin öğrenme algoritmalarını farklı nanokompozitlerin çekme testleri sırasında oluşan deformasyonunu tahmin etmek için kullanmışlardır [20].

Bu çalışmada ise, tahminleme üzerine yapılan çalışmalarda yüksek performans gösteren yapay sinir ağları, destek vektör regresyonu ve gradyan artırma algoritmaları üretim süresi tahminlemek üzere kullanılmıştır. Bu çalışmanın özgün yanı üretim süresi veri setinin oldukça büyük olması ve veri seti oluşturulurken parçaların toplam süresi değil, proses bazlı sürelerinin tahmin edilmesi üzerine modellerin kurulmasıdır. Proses bazlı üretim süresi tahminlenmesindeki asıl amaç, farklı proseslerin gerekliliklerini kendi içinde ayrıştırabilmektir. Teslim süresi bazlı modellerde proses farklılıklarının oluşturabileceği kısıtlar göz ardı ediliyor olacağından, proses bazlı üretim süresi tahminlemede daha gerçekçi ve net tahmin modellerin kurulması öngörülmektedir.

Çalışmanın bundan sonraki bölümleri şu şekilde düzenlenmiştir; Bölüm 2'de çalışmada kullanılan yapay sinir ağları, destek vektör regresyonu ve gradyan artırma teknikleri açıklanmıştır. Modellerin değerlendirilmesi için gereken performans ölçütleri ve veri setine ait özelliklerin belirlenmesi adımları yine bu bölüm içerisinde ele alınmıştır. Bölüm 3 ile uygulama adımları ve sonuçlar paylaşılmış olup Bölüm 4 sonuçların değerlendirilmesi ve elde edilen modellerin geliştirilebileceği alanların tartışmasına ayrılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Üretim süresi tahminleme modeli oluşturulurken savunma ve havacılık sektöründe faaliyet gösteren bir firmaya ait veriler kullanılmıştır. 4 temel proses olarak talaşlı imalat, sac metal, kalite ve kompozit imalat seçilmiştir. Bu seçilen temel proseslerin her biri için 2'şer iş merkezi üzerinden geçmişe dönük 5 yıllık veri seti kullanılmıştır. Talaşlı imalat iş merkezleri olarak 5 eksen işleme kabiliyetli CNC tezgâhlar, sac metal iş merkezleri olarak sac metal

gerdirme tezgâhlar, kalite iş merkezleri olarak ultrasonik muayene tezgâhları, kompozit imalat olarak hassas frezeleme ile 5 eksenli frezeleme ve su jeti iş merkezleri seçilmiştir. İş merkezleri belirlenirken, uzman görüşlerine ve üretim sürecinde iş yükü dağılımının yüksek olmasına dikkat edilmiştir.

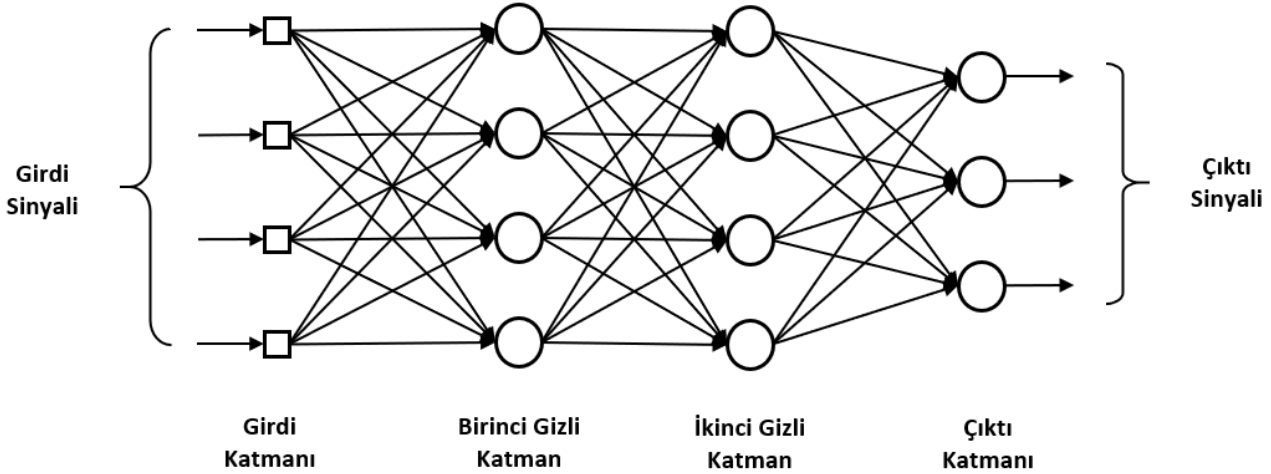
Gradyan artırma, yapay sinir ağları ve destek vektör regresyon algoritmaları kullanılarak, bu algoritmaların farklı kombinasyonları ile toplam 24 adet üretim süresi tahmin modeli oluşturulmuştur. Bölümün devamında gradyan artırma, yapay sinir ağı ve destek vektör regresyonu algoritmaları kısaca açıklanmıştır.

2.1. Yapay sinir ağları

Yapay sinir ağları (YSA), insan beyninin çalışma mekanizmasını taklit ederek beynin öğrenme, hatırlama, genelleme yapma yolu ile yeni bilgiler türetebilme gibi temel işlevlerini gerçekleştirmek üzere geliştirilen mantıksal yazılımlardır. Yapay sinir ağları, özellikle arka planda olan veri ilişkisi bilinmediği durumlarda modelleme için güçlü bir araçtır. YSA tıpkı insan gibi öğrenir. Bir yapay sinir ağı öğrenme süreci boyunca örüntü tanıma veya veri sınıflandırması gibi belirli bir uygulama için yapılandırılmıştır. Biyolojik sistemlerde öğrenme, nöronlar arasında var olan sinaptik bağlantılar üzerinde ayarlamalar içerir. YSA için de aynı geçerlidir [21].

Genel olarak YSA ile tahmin, sınıflandırma, veri ilişkilendirme, veri kavramlaştırma ve veri filtreleme fonksiyonlarını gerçekleştirmek mümkündür. Bir problemin çözümü için uygulanacak olan yapay sinir ağı modeli öncelikle problemin türüne bağlıdır. Ancak tahminlemeye yönelik en yaygın kullanılan yapay sinir ağı modeli çok katmanlı algılayıcıdır [22].

Çok katmanlı algılayıcılar; Rumelhart ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Geri yayılım algoritması kullanılan çok katmanlı algılayıcıların öğrenme kuralı, en küçük kareler yöntemine dayalı delta öğrenme kuralının geliştirilmiş halidir. Bu nedenle öğrenme kuralına “Genelleştirilmiş Delta Kuralı” da denmektedir. Delta kuralına göre bir nöronun istenilen çıktı değeri ile gerçek çıktı değeri arasındaki farkı azaltmak için ağırlıkların sürekli olarak ayarlanması ve geliştirilmesi gerekmektedir [23]. Bu kurala göre öğrenme sırasındaki bağlantı ağırlıkları sürekli değiştirilerek, ağırlıklar için optimum değer bulunur. Bu ağ yapısında “Öğretmenli Öğrenme” yöntemi kullanılır. Bu yöntemde hedef çıktı değerleriyle ilişkilendirilen her bir vektör, ağı öğrenmesi için ağa sunulur. Ağırlıklar, belirtilen öğrenme kuralına göre düzeltilir [24]. Şekil 1’de örnek bir tane çok katmanlı algılayıcı gösterilmiştir.



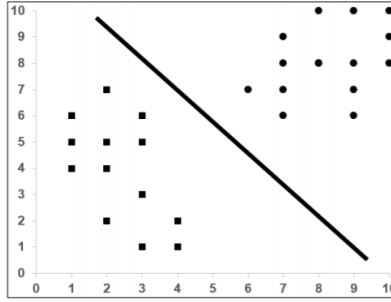
Şekil 6. Örnek Çok Katmanlı Algılayıcı [25]

Yapay sinir ağlarında bulunan girdi katmanı, ara katmana dış dünyadan gelen girdileri gönderir. Girdi katmanında bilgi işleme olmaz. Bilgiler olduğu gibi bir sonraki katmana gider. Birden fazla girdi olabilir. Her proses elemanının sadece bir tane girdisi ve bir tane çıktısı vardır. Gizli katmanlar, bir sonraki katmana girdi katmanından gelen bilgileri işleyerek gönderir. Çok katmanlı algılayıcılarda birden fazla ara katman ve her katmanda birden fazla proses elemanı olabilir. Çıktı katmanı ise dış dünyaya ara katmandan gelen bilgileri işleyerek ağa girdi katmanından verilen girdilere karşılık ağı ürettiği çıktıları gönderir. Bir çıktı katmanında birden fazla proses elemanı olabilir [21].

2.2. Destek vektör regresyonu

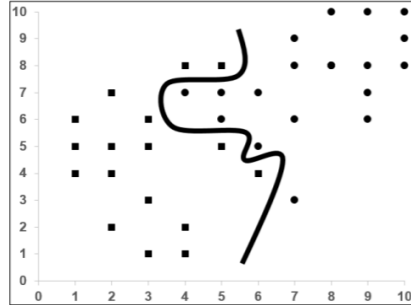
Destek Vektör Makineleri, Vapnik tarafından geliştirilen bir öğrenme yöntemi olup regresyon ve sınıflandırma problemleri için kullanılmaktadır [26]. Bu yöntem diğer geleneksel öğrenme yöntemleriyle karşılaştırıldığında doğrusal olmayan problemleri çözmedeki performansı ile öne çıkmaktadır. Destek vektör makineleri genellikle sınıflandırma problemleri için kullanılmakta olup, regresyon için uyarlaması Smola ve arkadaşları tarafından destek vektör regresyonu adı ile ileri sürülmüştür [27]. Destek vektör regresyonunda verilerin lineer olarak ayrılabilir yapıda olması veya lineer olarak ayrılamayan yapıda olması olarak iki durum ile karşılaşılr.

Lineer ayrılabilir durumu; eğitim için kullanılacak N elemandan oluşan verinin $\theta = \{x_i, y_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$ olduğu varsayılırsa, burada $y_i \in \{-1, 1\}$ etiket değerleri ve $x_i \in R^d$ özellikler vektörüdür. Bu iki değerli verilerin direkt olarak bir aşırı düzlem ile ayrılabilirdiği durumlar lineer ayrılabilir durumu olarak değerlendirilmektedir. Bu aşırı düzlem ayrıcı aşırı düzlem adı verilir (Şekil 2). Destek vektör makinelerinde aşırı düzlemin iki örnek gurubuna da eş uzaklıkta olması amaçlanmaktadır. [28].



Şekil 7. Lineer Ayrılabilen Veriler [29]

Lineer ayrılamama durumu; lineer ayrılabilir durumda veriler iki sınıfa doğrusal bir düzlem ile ayrılabilir fakat pratikte bu durum her zaman geçerli olmayabilir (Şekil 3). Yani doğrusal bir düzlem ile veriler birbirinden ayrılamayabilir [28].



Şekil 8. Lineer Ayrılamayan Veriler [29]

Doğrusal olmayan sınıflandırıcılar, verilerin doğrusal olarak ayrılamadığı durumlarda doğrusal sınıflandırıcı yerine kullanılabilir. Bu durumda Doğrusal Olmayan Özellik Uzayı; $x_i \in R^n$ gözlem vektörünü daha yüksek dereceden bir uzayda z vektörüne dönüştürerek, bu yeni uzayda doğrusal sınıflandırıcıları elde etmek söz konusu olabilir. Bu z vektörünün yer aldığı özellik uzayı F ile gösterilirse, \emptyset ifadesi $R^n \rightarrow R^F$ eşlemesini yapmak üzere $z = \emptyset(x)$ biçiminde (Eş. 1) ifade edilebilir [30].

$$x \in R^n \rightarrow z(x) = [a_1, \emptyset_1(x), \dots, a_n, \emptyset_n(x)]^T \in R^F \quad (1)$$

Doğrusal olmayan ayrılabilirlik durumu düşünüldüğünde, eğitim örnekleri orijinal giriş uzayında doğrusal olarak ayrılamazlar. Bu gibi durumlarda destek vektör regresyonu, kolayca sınıflandırma yapabileceği yüksek boyutlu nitelik uzayına dönüşüm yapmak için doğrusal olmayan haritalama fonksiyonunu kullanır. Böylece çekirdek fonksiyonları ile bütün değerlerin tekrar hesaplanarak bulunması yerine, doğrudan çekirdek fonksiyonunda değerlerin yerine koyularak nitelik uzayındaki değerinin bulunması sağlanır. Bu sayede, son derece yüksek boyutlu bir nitelik uzayı ile uğraşma olasılığı kalmaz. Çekirdek fonksiyonlarının diğer bir avantajı da eğitime aşamasında

bir eğitim örneği için fonksiyon kurulup değerler bulunduktan sonra artık kalıp değerlerin hazır olmasından dolayı diğer örneklerin çok daha kolay hesaplanmasıdır [29]. Destek vektör regresyonunda yaygın olarak kullanılan dört çekirdek fonksiyonu vardır. Bunlar; doğrusal, polinomial, sigmoid ve radyal tabanlı fonksiyonlardır. Destek vektör regresyonu ile ilgili daha ayrıntılı bilgi literatürde yer almaktadır [26].

2.3. Gradyan artırma makinesi

Gradyan artırma algoritmaları ilk olarak makine öğrenimi topluluğu tarafından sınıflandırma problemleri için tanıtılmıştır [31-33]. Temel yaklaşım, gelişmiş tahmin doğruluğuna sahip "güçlü bir öğrenen" elde etmek için "zayıf öğrenenler" adı verilen birkaç basit modeli yinelemeli olarak birleştirmektir. Friedman, artırma algoritmasını kayıp fonksiyonları kavramlarına bağlayarak artırmaya ilişkin istatistiksel bir bakış açısı getirmiştir [34]. Gradyan artırma yöntemi, kayıp fonksiyonunu en aza indiren ek bir model bulmayı amaçlayan sayısal bir optimizasyon algoritması olarak görülebilir. Böylelikle, gradyan artırma algoritması yinelemeli olarak her adımda kayıp işlevini en iyi azaltan yeni bir karar ağacı yani "zayıf öğrenen" ekler. Daha kesin olarak, regresyonda algoritma modeli bir tahminle başlar, bu genellikle kayıp fonksiyonunu en üst düzeyde azaltan bir karar ağacıdır (regresyon için ortalama hata karesidir), ardından her adımda yeni bir karar ağacı mevcut artığa takılır ve artığı güncellemek için önceki modele eklenir. Algoritma, kullanıcı tarafından sağlanan maksimum yineleme sayısına ulaşılan kadar yinelemeye devam eder. Bu süreç, sözde aşamalı olarak adlandırılır. Her yeni adımda, önceki adımlarda modele eklenen karar ağaçları değiştirilmez. Karar ağaçlarının kalıntılara uydurulmasıyla model, iyi performans göstermediği bölgelerde iyileştirilir.

Her yinelemeli adımda eklenen karar ağacı, öğrenme hızı olarak adlandırılan küçülme parametresi α kullanılarak küçültülürse, gradyan artırma algoritması daha iyi sonuçlara ulaşır. Gradyan artırma bağlamında küçülme prosedürünün arkasındaki fikir, daha yüksek sayıda küçük adımın, daha az sayıda büyük adımdan daha yüksek bir doğruluk sağlamasıdır. Öğrenme parametresi α , 0 ile 1 arasında bir değer alabilir ve ne kadar küçük olursa, model o kadar doğru olur. Bununla birlikte, daha güçlü bir küçülme (daha küçük α) seçmek, yakınsama elde etmek için daha yüksek sayıda yineleme anlamına gelir, çünkü α 'nın değeri yineleme sayısı ile ters orantılıdır.

Gradyan artırma algoritmasının kestirimsel doğruluğunu artırmanın bir başka yolu ise uyum sürecine randomizasyon eklemektir [35]. Her yinelemeli adımda, tam eğitim veri kümesini kullanmak yerine, karar ağacına uyması için rastgele seçilen (genellikle değiştirilmeden) bir alt örnek kullanılır. Gözlem sayısı yeterince büyük olduğunda, her yinelemede kullanılan verilerin varsayılan oranı genellikle 0,5'e eşittir; bu, her yinelemede veri kümesinin yüzde 50'sinin kullanıldığı anlamına gelir. Gradyan artırma modelin doğruluğu iyileştirmenin yanı sıra, alt örnekleme, algoritmanın hesaplama maliyetini alt örnekleme faktörüne eşdeğer bir faktör kadar azaltmanın yararlı etkisine sahiptir.

2.4. Model performans değerlendirme ölçütleri

Yapılan tahminlerin başarısını ölçmek için başarı tahmin oranı, determinasyon katsayısı (R^2), hata kareleri ortalaması (Mean Squared Error – MSE), ortalama mutlak hata (Mean Absolute Error –MAE), ortalama mutlak yüzde hata (Mean Absolute Percentage Error – MAPE) yöntemleri kullanılmıştır. Yöntemlere ait denklemler aşağıda verilmiştir.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Y_i - Y_i^*)^2}{\sum(Y_i - Y_{ave})^2} \quad (2)$$

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_i^*)^2 \quad (3)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i - Y_i^*|}{n} \quad (4)$$

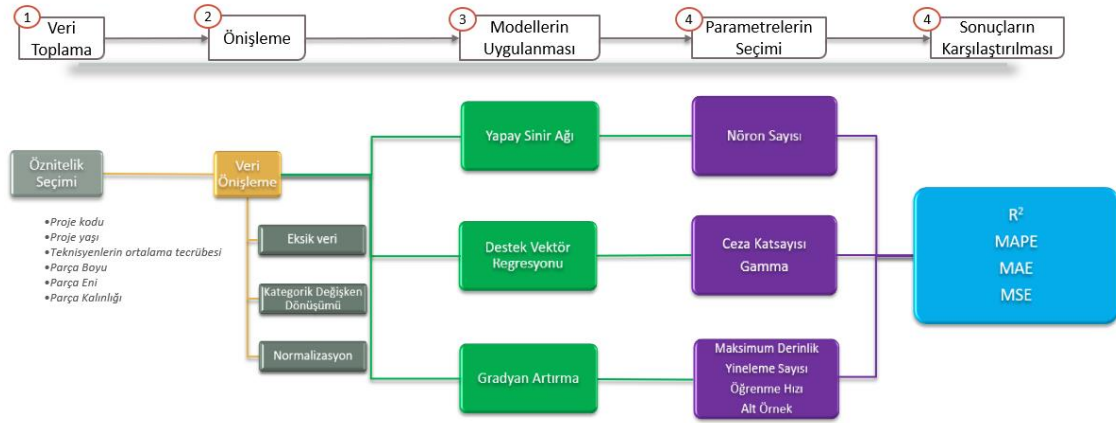
$$MAPE = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_i - Y_i^*}{Y_i} \right|}{n} * 100 \quad (5)$$

Burada Y_i gözlem değeri, Y_i^* tahmin edilen değeri, Y_{ave} gözlem değerlerinin ortalamasını temsil etmektedir.

Yukarıda belirtilen yöntemler arasından üretim süresi tahmin modellerinden başarılı olanı seçmek için MAPE değerleri dikkate alınmıştır. MAPE değeri %10'un altında olan modelleri "çok iyi", %10 ile %20 arasında olan modelleri "iyi", %20 ile %50 arasında olan modelleri "kabul edilebilir" ve %50'nin üzerinde olan modelleri ise "yanlış ve hatalı" olarak sınıflandırmıştır [36].

2.5. Modelde kullanılan veri setinin ve özniteliklerin belirlenmesi

Çalışmada, belirlenen merkezlerinin son 5 yıla ait verileri SQL server ile veri tabanından çekilmiştir. Elde edilen veriler üzerinde uygulanan adımlar öncelikli olarak akış şemasında özetlenmiş olup, bölümün devamında detaylandırılmıştır (Şekil 4).



Şekil 9. Akış Şeması

Öznitelik seçimi için üretim tesisinde montaj üretim alanları, detay üretim alanlarına göre daha düzenli ve tahmin edilebilir bir çalışma ortamına sahiptir. Bu nedenle montaj üretim alanından seçilen iş merkezleri üzerinden literatür ve uzman görüşü ile aday nitelikler belirlenmiştir [1]. Belirlenen aday nitelikler;

- Ship (projeye ait üretilen kaçınıcı parça olduğu bilgisi)
- Proje yılı
- Proje % bitiş
- Parça üzerinde çalışan teknisyen sayısı
- Teknisyenlerin ortalama tecrübesi

Belirlenen her bir aday parametre ile üretim süreleri arasında korelasyon analizi yapılarak (Tablo 1) üretim süresine etkisi olan parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Tablo 1. Üretim Süresinin Aday Parametreler ile Korelasyonu

İş Merkezi	Ship	Proje Yılı	Proje % Bitiş	Teknisyen Sayısı	Teknisyenlerin Ortalama Tecrübesi
RD1	-0,51	-0,52	-0,52	0,28	-0,66
RD2	-0,66	-0,67	-0,67	0,12	-0,66

Yapılan analiz sonucunda belirlenen öznitelikler:

- Ship

- Proje yılı
- Proje % Bitiş
- Teknisyenlerin ortalama tecrübesi

Ship, Proje Yılı ve Proje % Bitiş parametreleri birbirleriyle doğrusal ilişkili olduğundan bu 3 parametreden Proje Yılı ile ilerlenmesine karar verilmiştir.

Montaj alanlarına ait veriler ile elde edilen parametrelere ek olarak uzman görüşü yönlendirmesi ile detay üretim alanlarına ait tahminleme çalışmasına aşağıdaki parametreler dahil edilmiştir.

- Proje Kodu
- Parça boyu
- Parça eni
- Parça kalınlığı

3. Bulgular

Belirlenen öznitelikler için Şekil 4'te yer alan akış şemasında da belirtildiği gibi veri ön işleme, uygulama, hiperparametrelerin seçimi ve sonuçların karşılaştırılması aşamaları gerçekleştirilmiştir.

3.1. Veri ön işleme

Özniteliklerin belirlenmesinin ardından üretim veri tabanından elde edilen veriler veri ön işleme adımıyla değerlendirilmiştir. Eksik gelen veriler ve aykırı değerler ayıklanmıştır. Veri setinde bulunan kategorik değişkenler ikili (binary) olarak temsil edecek şekilde düzenlenmiştir. Öznitelikler arasındaki ölçek farklılıklarının model tahmin performansını düşürmemesi ve katsayıları yanlış yorumlamaması adına normalleştirme işlemi yapılmıştır. Normalleştirme tekniği olarak Min-Max yöntemi ile tüm veriler [0.1-0.9] arasına indirgenmiştir. Bu işlem nümerik değişken olan girdi değerleri için yapılmıştır. 1-0 olarak dönüştürülen kategorik değişkenler ve çıktı değişkenlerinde değişiklik yapılmamıştır. Veri ön işleme öncesi ve sonrası örnek veri seti Tablo 2 ve Tablo 3'te paylaşılmıştır.

Tablo 2. Veri Ön işleme Öncesi Veri Seti Örneği

Proje	Parça No	Proje Yılı	Tecrübe	En	Kalınlık	Boy	Toplam Saat
A1	X1	3,93	2,58	241,30	1,14	444,50	20,50
A1	X1	4,04	2,87	241,30	1,14	444,50	15,50
A1	X1	4,07	1,68	241,30	1,14	444,50	17,75
A1	X1	4,08	0,08	241,30	1,14	444,50	25,00
A1	X1	4,29	2,68	241,30	1,14	444,50	13,00

Tablo 3. Veri Ön işleme Sonrası Veri Seti Örneği

Parça No	Proje Yılı	Tecrübe	En	Kalınlık	Boy	Toplam Saat	Proje_A1	Proje_A2	Proje_A3
X1	0,10	0,34	0,90	0,10	0,66	20,50	1	0	0
X1	0,11	0,36	0,90	0,10	0,66	15,50	1	0	0
X1	0,11	0,25	0,90	0,10	0,66	17,75	1	0	0
X1	0,11	0,10	0,90	0,10	0,66	25,00	1	0	0
X1	0,12	0,34	0,90	0,10	0,66	13,00	1	0	0

3.2. Modellerin Kurulması Ve Hiperparametrelerin Belirlenmesi

Çalışmada, makine öğrenmesi algoritmalarının kurulmasında Python programından yararlanılmıştır. Bütün iş merkezlerine ait veri setlerinin %75'i eğitim, %25'i test verisi olarak ayrılmıştır. Yapay Sinir ağları, destek vektör regresyonu ve gradyan artırma modelleri her iş merkezi için uygulanmıştır.

Yapay sinir ağlarında modelin performansı esas olarak nöron sayısından etkilenmektedir. Kurulan yapay sinir ağı modellerinde gizli katman sayısı bir olarak alınmıştır. Gizli katmandaki nöron sayısını belirlemek için literatürde net bir kural yoktur. Yapay sinir ağının genelleme yeteneğini artırabilmek adına bir katmanda kullanılacak nöron sayısının mümkün mertebe az olması gerekir [12]. Bu nedenle gizli nöron sayısını belirlemede en çok kullanılan geometrik piramit kuralı kullanılmıştır. Geometrik piramit kuralında, girdi katmanından çıktı katmanına doğru nöron sayısı azalmalı, gizli nöron sayısı girdi nöron sayısının iki katını geçmemelidir. Aynı zamanda bu sayı girdi ve çıktı nöron sayısının çarpımının karekökünden daha az bir değere sahip olmamalıdır [12]. Buna göre en iyi sonucu veren gizli nöron sayısının araştırılması için ağ arama (grid search) algoritması kullanılmıştır. Grid arama algoritmasında, her bir iş merkezi için geometrik kural sonucu belirlenen 3 ile 12 arası gizli nöron sayıları denenmiştir ve bu gizli nöron sayıları içerisinde hata oranı en düşük olan gizli nöron sayısı belirlenmiştir. Her bir iş merkezi için belirlenen nöron sayıları aşağıda Tablo 4'te belirtilmiştir.

Tablo 4. YSA Modelleri için Optimum Nöron Sayıları

Üretim Grubu	İş Merkezi	Yapay Sinir Ağı Nöron Sayısı
Sac Metal	Gerdimli Şekil Verme Presi 1	12
	Gerdimli Şekil Verme Presi 2	12
Talaşlı İmalat	5 Eksenli İşleme Tezgahı 1	12
	5 Eksenli İşleme Tezgahı 2	11
Kompozit	Hassas Frezeleme Tezgahı	12
	5 Eksenli Frezeleme ve Su Jeti	12
Kalite	Ultrasonik Kontrol Tezgahı 1	12
	Ultrasonik Kontrol Tezgahı	12

Destek vektör regresyonu modelinin performansı esas olarak C ve γ hiperparametrelerinden etkilenir [37, 38]. Modeldeki C katsayısı, Lagrange çarpanının alabileceği üst sınır değerini gösteren ceza parametresini ifade etmektedir [39]. γ , modelde ne kadar eğrilik istendiğini belirleyen parametredir. γ değerinin artması, modelin eğriliğinin artması anlamına gelmektedir [40].

Bu çalışmada verilerin doğrusal olmamasından kaynaklı doğrusal olmayan regresyon modelleri için kullanılan radyal tabanlı fonksiyon (RBF)'u kernel fonksiyonu olarak kullanılmıştır. C ve γ 'nin belirlenmesi için literatürde net bir kural yoktur. En iyi sonucu veren C ve γ 'nin araştırılması için ağ arama (grid search) algoritması kullanılmıştır. Grid arama algoritmasında, her bir iş merkezi için (C, γ) çiftleri denenmiştir ve bu çiftler içerisinde hata oranı en düşük olan çift seçilmiştir. C ve γ ile ilgili bir ağ araması 10-kat çapraz doğrulama kullanılarak eğitim setinde uygulanmıştır. Ağ araması C ve γ (C = 2, 2², 2⁴, 2⁵; γ = 2, 2², 2⁴, 2⁵)'nin üssel sonuçlarının değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada her bir iş merkezi için belirlenen optimum hiperparametreler aşağıda Tablo 5'te belirtilmiştir.

Tablo 5. DVR Modelleri için Optimum C ve Gamma Değerleri

Üretim Grubu	İş Merkezi	Destek Vektör Reg.	
		C	γ
Sac Metal	Gerdimli Şekil Verme Presi 1	32	32
	Gerdimli Şekil Verme Presi 2	32	32
Talaşlı İmalat	5 Eksenli İşleme Tezgahı 1	32	2
	5 Eksenli İşleme Tezgahı 2	32	2
Kompozit	Hassas Frezeleme Tezgahı	32	16
	5 Eksenli Frezeleme ve Su Jeti	32	32
Kalite	Ultrasonik Kontrol Tezgahı 1	32	32
	Ultrasonik Kontrol Tezgahı	32	32

Gradyan artırma modelinde modelin performansını etkileyen dört hiperparametre vardır:

D: Modelin maksimum etkileşim sırasını da kontrol eden karar ağaçlarının derinliği
 K: Karar ağaçlarının sayısına da karşılık gelen yineleme sayısı
 α : Genellikle 0 ile 1 arasında küçük bir pozitif değer olan öğrenme hızı,
 H: Her yinelemeli adımda kullanılan veri oranı

Diğer iki algoritmada olduğu gibi gradyan artırma algoritmasında da hiperparametrelerin belirlenmesinde net bir kural yoktur. Bu nedenle en iyi sonucu veren D, K, α ve H değerlerinin belirlenmesi için ağ arama (grid search) algoritması kullanılmıştır. Gradyan artırma algoritması için, D, K, α ve H ile ilgili bir ağ araması 10-kat çapraz doğrulama kullanılarak eğitim setinde uygulanmıştır. Ağ araması D =2,4,8; K = 100,500,1000; α =0.01,0.1,0.2,0.5; H= 0.5,0.75,1'nin sonuçlarının değerlendirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada her bir iş merkezi için belirlenen optimum hiperparametreler aşağıda Tablo 6'da belirtilmiştir.

Tablo 6. Gradyan Artırma Modelleri için Optimum D, K, α ve H Değerleri

Üretim Grubu	İş Merkezi	Gradyan Artırma			
		D	K	α	H
Sac Metal	Gerdimli Şekil Verme Presi 1	8	1000	0,01	0.5
	Gerdimli Şekil Verme Presi 2	2	1000	0,2	0.75
Talaşlı İmalat	5 Eksenli İşleme Tezgahı 1	2	1000	0,1	1
	5 Eksenli İşleme Tezgahı 2	4	1000	0,01	0.75
Kompozit	Hassas Frezeleme Tezgahı	8	500	0,01	0.5
	5 Eksenli Frezeleme ve Su Jeti	8	1000	0,01	0.75
Kalite	Ultrasonik Kontrol Tezgahı 1	4	500	0,01	0.5
	Ultrasonik Kontrol Tezgahı	4	500	0,1	0.5

Her bir model için optimal hiperparametre değerlerinin belirlenmesinden sonra modeller eğitilip tahmin yapması sağlanmış ve yaptığı tahmin değerleri gerçek değerler ile karşılaştırılmıştır. Modelin tahmin başarısı R^2 , MSE (hata kareleri toplamı), MAE (Hatanın mutlak ortalaması) ve MAPE (Ortalama Mutlak Yüzde Hata) değerleri ile ölçülmüştür. Sonuçların özetlendiği tablo (Tablo 7) paylaşılmıştır.

Tablo 7. Model Tahmin Başarıları

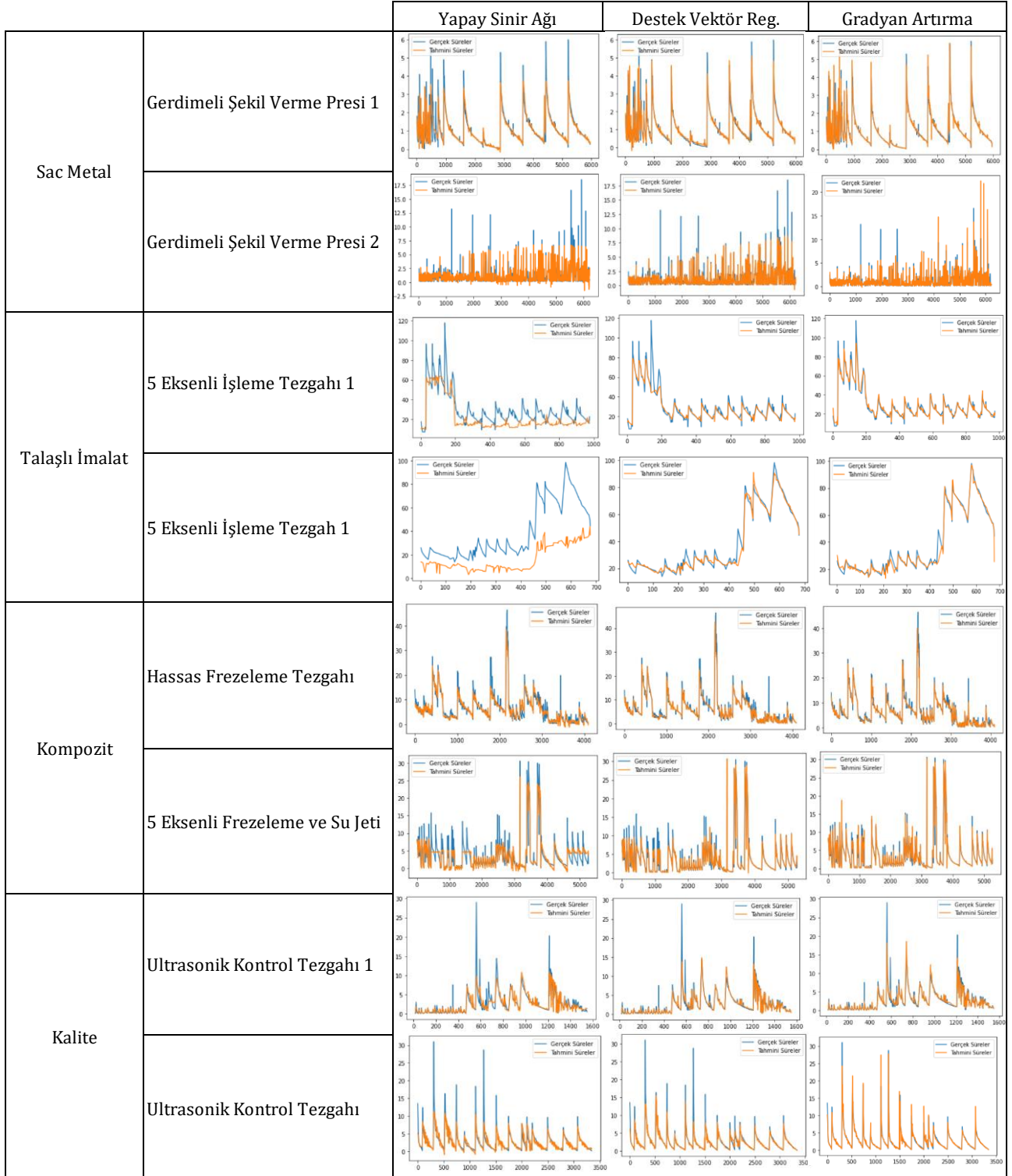
Üretim Grubu	İş Merkezi	Yapay Sinir Ağı				Destek Vektör Reg.				Gradyan Artırma			
		R^2	MSE	MAE	MAPE %	R^2	MSE	MAE	MAPE %	R^2	MSE	MAE	MAPE %
Sac Metal	Gerdimli Şekil Verme Presi 1	0,86	0,33	0,16	26,33	0,93	0,23	0,11	20,21	0,96	0,16	0,06	6,94
	Gerdimli Şekil Verme Presi 2	0,68	0,92	0,38	53,34	0,79	0,74	0,20	21,84	0,86	0,60	0,21	32,42
Talaşlı İmalat	5 Eksenli İşleme Tezgahı 1	0,46	13,15	10,07	33,29	0,84	7,03	2,81	9,23	0,96	3,48	2,03	7,32
	5 Eksenli İşleme Tezgahı 2	-0,24	25,70	20,81	55,43	0,98	3,52	2,18	6,74	0,98	3,15	1,77	6,01
Kompozit	Hassas Frezeleme Tezgahı	0,91	1,80	1,15	35,55	0,95	1,29	0,60	14,75	0,96	1,21	0,56	15,11
	5 Eksenli Frezeleme ve Su Jeti	0,83	1,86	1,18	65,53	0,94	1,09	0,45	16,27	0,98	0,69	0,30	11,07
Kalite	Ultrasonik Kontrol Tezgahı 1	0,75	1,53	0,72	36,67	0,86	1,16	0,44	21,89	0,89	1,01	0,45	23,26
	Ultrasonik Kontrol Tezgahı 2	0,69	1,77	0,81	45,68	0,79	1,49	0,47	16,40	0,91	0,95	0,34	15,42

4. Tartışma ve Sonuç

Modellerin tahmin başarıları karşılaştırıldığında; gerdimli şekil verme presi 1'de en düşük hata oranı %6,94 ile gradyan artırma modelinde görülmüştür. En düşük ikinci hata oranı %20,21 ile Destek Vektör Regresyonu modelindedir. Gerdimli şekil verme presi 2'de ise en düşük hata oranı %21,84 ile destek vektör regresyonu modelinde olup, en düşük ikinci hata oranı % 32,42 ile gradyan artırma modelinde görülmüştür. Talaşlı imalat prosesi için seçilen iki iş merkezinde de en düşük hata oranları % 7,32 ve % 6,01 ile gradyan artırma modellerinde görülmüştür. En yakın hata oranları ise %9,23 ve %6,74 ile destek vektör regresyonu modellerindedir. Kompozit iş merkezlerinden hassas frezeleme tezgahında en düşük hata oranı %14,75 ile destek vektör regresyonu

modelinde olup ikinci sırada % 15,11 hata oranı ile gradyan artırma modeli gelmektedir. 5 eksenli frezeleme ve su jeti tezgahında ise en düşük hata oranı %11,07 ile gradyan artırma modelinde görülmüştür. %16,40 hata oranı ile destek vektör regresyonu ikinci gelmektedir. Kalite iş merkezlerinden ultrasonik kontrol tezgahı 1 için en düşük hata oranı %21,89 ile destek vektör regresyonundadır. En düşük ikinci hata oranı ise %23,26 ile gradyan artırma modelinde görülmektedir. Ultrasonik kontrol tezgahı 2'de en düşük hata oranı %15,42 ile gradyan artırma modelinde görülmüştür. %16,40 hata oranı ile destek vektör regresyonu takip etmektedir.

Yapay sinir ağı modellerinin hata oranları bütün iş merkezlerinde en yüksek hata oranını vermiştir. Hata oranı (MAPE) %10'un altında olan modelleri "çok iyi", %10 ile %20 arasında olan modelleri "iyi", %20 ile %50 arasında olan modelleri "kabul edilebilir" ve %50'nin üzerinde olan modelleri ise "yanlış ve hatalı" olarak sınıflandırmıştır [28]. Her bir model için gerçek süreler ile tahmini sürelerin karşılaştırıldığı grafikler Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 10. Gerçek Süreler ve Tahmini Süreler Karşılaştırma Özet

Çalışmada sistemden çekilen işçilik saatlerinin teknisyenler tarafından doğru girildiği ve bekleme sürelerini içermediği varsayılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre hata oranı %20 ve altında olan modeller başarılı olarak kabul edilerek iş merkezine ait üretim süresi tahmin modeli olarak kullanılabilir. Firma, özellikle yeni iş paketleri için gereken iş yükü ve iş gücü değerlerine ulaşmak için üretim süresi tahmin modelini kullanarak gerekli hesaplamaları yapabilecektir. Üretim süresi tahmin hatalarından kaynaklı maliyet analizinde olan sapmaların önüne geçebilecektir. Aynı zamanda, yine üretim süresi tahmin hatalarından kaynaklı, müşteriye iletilen terminlerdeki gecikmelerin önüne geçerek müşteri memnuniyetinde artış sağlayabilecektir. Orta ve uzun vadeli kapasite planlarını daha doğru analiz ederek yatırım öngörülerini daha doğru yapabilecektir ve yanlış yatırım kararları ile oluşabilecek maliyet kayıplarının önüne geçebilecektir. Ek olarak firma bu model sayesinde vardiya ve fazla mesai planlarını daha doğru yapabilecek böylelikle iş gücünün daha verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayabilecektir.

Günümüz rekabet koşullarında, taleplere doğru ve hızlı şekilde cevap verebilmek müşteri memnuniyeti açısından çok önemlidir. Kısıtlı kaynakları verimli bir şekilde kullanabilmek, geleceğe dönük yatırımları belirleyebilmek için üretim süresi tahmini yapmak rekabet avantajı sağlamak isteyen firmalar için çok önemlidir. Üretim süresi denildiğinde ilk olarak akla zaman etüdü gelmektedir. Fakat ürün çeşitliliğinin ve iş merkezlerinin çok fazla olduğu tesislerde parça başına zaman etüdü yapmak büyük bir iş yükü gerektirerek zaman ve maliyet kaybına yol açmaktadır. Bu kaybın önüne geçerek üretim süresi tahminlemek istendiğinde, makine öğrenmesi algoritmaları ön plana çıkmaktadır.

Bu uygulamada makine öğrenmesi algoritmalarından yapay sinir ağları, destek vektör regresyonu ve gradyan artırma modellerini kullanarak üretim süresi tahminlenmiştir. Bu amaçla üretim ortamından elde edilen veriler ile üretim tesisine ait 4 temel proses seçilmiştir. Bu prosesler; talaşlı imalat, sac metal, kalite ve kompozit imalat olarak belirlenmiştir. Seçilen temel proseslerin her biri için 2'şer iş merkezi üzerinden geçmişe dönük 5 yıllık veri seti kullanılmıştır. Toplam 8 iş merkezine yapay sinir ağları, destek vektör regresyonu ve gradyan artırma algoritmaları kullanılarak, bu algoritmaların farklı kombinasyonları ile toplam 24 adet üretim süresi tahmin modeli oluşturulmuştur. Modellerin başarıları performans metriklerinden MAPE değeri ile belirlenmiştir. Performans metrikleri ile model başarıları incelendiği zaman; 8 iş merkezinden 5'i için en iyi tahmin sonuçları gradyan artırma modeline ait olup, 3 iş merkezine ait en iyi sonuçlar destek vektör regresyonuna aittir. Yapay sinir ağları modellerine ait hata oranlarının her iş merkezinde oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Genel olarak gradyan artırma ve destek vektör regresyonu modellerinin üretim süresi tahminlemede başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak uygulama bölümünde de bahsedildiği gibi optimal hiperparametrelerin seçimi aşamasında, aday değerlerin belirlenmesi üzerine literatürde net kurallar yoktur. Bu nedenle aday hiperparametre sayısını artırmanın, modellerin çalışma süresi açısından olumsuz etkilemesine rağmen tahmin performansı açısından daha etkili sonuçlar vereceği değerlendirilmektedir. Sonuç olarak gelecek çalışmalarda girdi çeşitliliğinin ve optimum hiperparametrelerin belirlenmesi için gereken aday hiperparametrelerin artırılması ile daha başarılı sonuçlar elde edilebileceği öngörülmektedir. Ek olarak gelecek çalışmalarda karşılaştırılacak makine öğrenmesi algoritmalarının çeşitliliği artırılarak çalışmaların zenginleştirilebileceği ve elde edilen üretim tahmin modelleri üzerine karar destek sistemi kurularak çalışmanın geliştirilebileceği öngörülmektedir.

Kaynakça

- [1] Bilekdemir, G. 2010. Veri madenciliği tekniklerini kullanarak üretim süresi tahmini ve bir uygulama. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, İzmir.
- [2] Altın, S. Ş. 2011. Benzer süreçlerde üretilen ürünler için yapay zeka ile zaman tahmini. Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 48s, Ankara.
- [3] Enns, S. T. 1995. A dynamic forecasting model for job shop flowtime prediction and tardiness control. International Journal of Production Research, 33(5), 1295-1312.
- [4] Raddon, A., Grigsby, B. 1997. Throughput time forecasting model. IEEE/SEMI Conference and Workshop on Advanced Semiconductor Manufacturing, 10-12 September, USA, 430-433.
- [5] Şeker, A., Diri, B., Balık, H. H. 2017. Derin Öğrenme Yöntemleri ve Uygulamaları Hakkında Bir İnceleme. Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3(3), 47-64.

- [6] Janakiram, M., Backus, P., Movafagh, S., Runger, G. 2003. Data mining for cycle time prediction. IEEE Trans. CAS. II, INFORMS Annual Conference, 19-22 October, Atlanta.
- [7] Janakiram, M., Mowzoon, S. 2006. Factory Cycle-Time Prediction With Data-Mining Approach. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 19(2), 252-258
- [8] Alenezi, A., Moses, S. A., Trafalis, T. B. 2007. Real-time prediction of order flowtimes using support vector regression. Computers & Operations Research, 35(11), 3489-3503.
- [9] Lim, Z., Yusof, U., Shamsudin, H. 2019. Manufacturing Lead Time Classification Using Support Vector Machine. ss 268-278. 6th International Visual Informatics Conference, 19-21 November, Malaysia, 268-278.
- [10] Meidan, Y., Lerner B., Hassoun M., Rabinowitz G. 2009. Data Mining for Cycle Time Key Factor Identification and Prediction in Semiconductor Manufacturing. IFAC Proceedings Volumes, 42(4), 217-222.
- [11] Meidan, Y., Lerner B., Hassoun M., Rabinowitz G. 2011. Cycle-Time Key Factor Identification and Prediction in Semiconductor Manufacturing Using Machine Learning and Data Mining. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 24(2), 237-248.
- [12] Kurnaz, G. 2019. Kablo takımı üretim süresinin ve kusurlu ürün oluşumuna yönelik risk faktörlerinin makine öğrenmesi algoritmaları ile belirlenmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 220s, Samsun.
- [13] Zhang Y., Haghani A. 2015. A Gradient Boosting Method to Improve Travel Time Prediction. Transportation Research Part C: Emerging Technologies, 58(2), 308-324.
- [14] Kuo, Y., Chan, N., Leung, J., Meng, H., So, A., Tsoi, K., Graham. C. 2020. An Integrated Approach of Machine Learning and Systems Thinking for Waiting Time Prediction in an Emergency Department. International Journal of Medical Informatics, 139, 104-143.
- [15] Var, T., Türkay, B. E. 2014. Yapay Sinir Ağları Kullanılarak Kısa Dönem Elektrik Yüğü Tahmini. Eleco 2014 Elektrik - Elektronik - Bilgisayar ve Biyomedikal Mühendisliği Sempozyumu, 27-29 Kasım, Bursa, 34-37.
- [16] Kartal, E. 2015. Sınıflandırmaya Dayalı Makine Öğrenmesi Teknikleri Ve Kardiyolojik Risk Değerlendirmesine İlişkin Bir Uygulama. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 133s, İstanbul.
- [17] Sarı, M. 2016. Yapay Sinir Ağları Ve Bir Otomotiv Firmasında Satış Talep Tahmini Uygulaması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 101s.
- [18] İmamoğlu, S., İnce H. 2016. Destek Vektör Regresyon ve İkiz Destek Vektör Regresyon Yöntemi ile Tedarikçi Seçimi. Doğu Üniversitesi Dergisi, 2(2), 241-253.
- [19] Yang, S., Wu, J., Du, Y., He, Y., Chen, X. 2017. Ensemble Learning for Short-Term Traffic Prediction Based on Gradient Boosting Machine. Journal of Sensors. 10, 1-15.
- [20] Bardak, E. S., Aydemir, D., Bardak, S. 2018. Yapay Sinir Ağları ve Derin Öğrenme Algoritmaları Kullanarak Nanokompozitlerde Deformasyonun Tahmin Edilmesi. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 20(2), 223-231.
- [21] Öztemel, E. 2003. Yapay sinir ağları. PapatyaYayincılık, İstanbul, 44s.
- [22] Smith, K. A. and Gupta, J. N. D. 2000. Neural Networks in Business: Techniques And Applications For The Operations Researcher. Computers & Operations Research, 27(11), no. 11, 1023-1044.
- [23] Kartalopoulos, S. V., Kartakopoulos, S. V. 1997. Understanding Neural Networks and Fuzzy Logic: Basic Concepts and Applications. Wiley-IEEE Press, New York. 232s.
- [24] Hamid, S. A., Iqbal, Z. 2004. Using Neural Networks For Forecasting Volatility Of S&P 500 Index Futures Prices. Journal of Business Research, 57(10), 1116-1125.

- [25] Haykin, S. 1999. Neural Networks: A Comprehensive Foundation. Prentice- Hall, Ontario, 837s.
- [26] Vapnik V. 2000. The Nature of Statistical Learning Theory. Springer, New York, 314s.
- [27] Schölkopf, B., Smola A.J. 2002. Learning with Kernels. MIT Press, Cambridge, 626 s.
- [28] Yakut, E., Elmas, B., Yavuz, S. 2014. Yapay Sinir Ağları ve Destek Vektör Makineleri Yöntemleriyle Borsa Endeksi Tahmini. Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 19(1) 139-157.
- [29] Acı, M., Avcı, M., Acı, Ç. 2017. Destek Vektör Regresyonu Yöntemiyle Karbon Nanotüp Benzetim Süresinin Kısaltılması. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32(3), 901-907.
- [30] Yakut, E. 2012. Veri madenciliği tekniklerinden c5.0 algoritması ve destek vektör makineleri ile yapay sinir ağlarının sınıflandırma başarılarının karşılaştırılması: imalat sektöründe bir uygulama. Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, 217s, Erzurum.
- [31] Schapire, R. E. 1989. The strength of weak learnability. 30th Annual Symposium on Foundations of Computer Science, 30 Oct.-1 November, United States, 28-33.
- [32] Freund, Y. 1995. Boosting a Weak Learning Algorithm by Majority. Information and Computation, 121(2), 256-285.
- [33] Freund, Y., Schapire, R. E. 1996. Experiments with a new boosting algorithm. Thirteenth International Conference on International Conference on Machine Learning, 3-6 July , Italy, 148-156.
- [34] Friedman, J. 2000. Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine. The Annals of Statistics, 29(5), 11-28.
- [35] Friedman, J. 2002. Stochastic Gradient Boosting. Computational statistics & data analysis, 38(4), 367-378.
- [36] Lewis, C. D. 1982. Industrial and Business Forecasting Methods : A Practical Guide to Exponential Smoothing and Curve Fitting. Butterworth Scientific, London. 143s.
- [37] Cherkassky, V., Ma, Y. 2004. Practical Selection of SVM Parameters and Noise Estimation for SVM Regression. Neural Networks : The Official Journal Of The International Neural Network Society, 17(1), 113-26.
- [38] Lu, C. J., Lee, T. S., Chiu, C. C. 2009. Financial Time Series Forecasting Using Independent Component Analysis And Support Vector Regression. Decision support systems, 47(2), 115-125.
- [39] Katagiri, S., Abe, S. 2006. Incremental Training Of Support Vector Machines Using Hyperspheres. Pattern Recognition Letters, 27(13), 1495-1507.
- [40] Kumar, A. M. 2018. C and Gamma in SVM. <https://medium.com/@myselfaman12345> (Erişim Tarihi: 24.02.2021).

Bir Isı Değiştiricisinde Su Bazlı Hibrit Nanoakışkan Kullanımının Termal ve Hidrolik Performans Üzerine Etkisinin Araştırılması

Toygun Dağdevir*¹, Veysel Özceyhan¹

*¹ Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 25.01.2021, Kabul / Accepted: 07.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

Nanoakışkan,
ısı transferi iyileştirilmesi,
Hesaplamalı akışkanlar
dinamiği,
Termal ve hidrolik
performans

Öz: Bu çalışmada, su bazlı farklı CuO-Al₂O₃ hibrit nanoakışkan fraksiyonlarının termal ve hidrolik performans üzerindeki etkisini araştırmak üzere sabit ısı akışı altındaki yatay bir düz boruda sayısal analizler yapılmıştır. Sayısal modelde gelişmiş türbülanslı akışı şartlarını sağlamak için test bölgesinden önce akış gelişim bölgesi oluşturulmuştur. Türbülanslı akışı modellemek için k- ω Shear Stress Transport (SST) türbülans modeli kullanılmış ve 10.000 ila 100.000 arasında değişen Reynolds sayısı için analizler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan nanoakışkanın termo-fiziksel özellikleri literatürdeki korelasyonlar ile hesaplanmıştır. Nanoakışkan hacim fraksiyonları toplamda, %2, 3, 4 ve 5 olacak şekilde konfigüre edilmiştir. Sonuç olarak, en yüksek termo-hidrolik performans, incelenen tüm Reynolds sayıları için her iki nanopartikülün hacim fraksiyonları birbirine yakın olduğu durumda elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan Al₂O₃'ün hacim fraksiyonunun CuO'e kıyasla termo-hidrolik performans değeri üzerinde daha önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar kullanılarak incelenen tüm konfigürasyonları kapsayan Nusselt sayısı ve sürtünme faktörleri için korelasyonlar geliştirilmiştir.

Investigation of the Effect of Using Water Based Hybrid Nanofluid on Thermal and Hydraulic Performance in a Heat Exchanger

Keywords

Nanofluid,
Heat transfer enhancement,
computational fluid dynamics,
Thermal and hydraulic
performance

Abstract: In this study, numerical analyzes were performed on a horizontal straight tube under constant heat flux to investigate the effect of different water-based CuO-Al₂O₃ hybrid nanofluid fractions on thermal and hydraulic performance. In the numerical model, a flow development section was created before the test section to provide developed turbulent flow conditions. To model turbulent flow, the k- ω Shear Stress Transport (SST) turbulence model was used and analyzes were performed for Reynolds numbers ranging from 10,000 to 100,000. The thermo-physical properties of the nanofluid used were calculated with correlations in the literature. The nanofluidic volume fractions are configured to be 2, 3, 4 and 5% in total. As a result, the highest thermo-hydraulic performance was obtained when the volume fractions of both nanoparticles were close to each other for all Reynolds numbers studied. In addition, it was seen from the results that the volume fraction of Al₂O₃ has an important effect on the thermo-hydraulic performance value compared to CuO. Correlations were developed with obtained results for Nusselt number and friction factors covering all the investigated configurations.

*İlgili Yazar: toygun@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Nükleer reaktör santralleri, içten yanmalı motorlar, elektronik bileşenler, buzdolabı-dondurucular vb. cihazlar sistemleri gereği ısıtma veya soğutma amacıyla ısı transferi olayı gerçekleştirmektedirler [1-4]. Bu yüzden, gerçekleşen ısı transferini verimini iyileştirme enerji tasarrufu, maliyet, sistem boyutlarının küçülebilmesi gibi birçok avantajı getirme ekteedir. Bu bakımdan ısı transferi iyileştirme çalışmaları oldukça dikkate değer çalışmalardır.

Isı transferi akışkanı olarak kullanılan tüm sıvı soğutucular, katı metallere kıyasla oldukça düşük termal iletkenlik özelliğine sahiplerdir. Nano teknolojinin gelişmesiyle bu alanda da çığır açan yenilikçi çalışmalar gerçekleşmiştir. Su, etilen glikol ve motor yağı gibi çeşitli baz akışkanlarına, nano boyutta katı metal partiküller eklenerek uygun karıştırma işlemlerine tabi tutulduktan sonra elde edilen akışkan nanoakışkan olarak isimlendirilmektedir. Baz akışkanlara kıyasla nanoakışkanların termal iletkenlik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür [5-8]. Ancak, bilindiği gibi sıvı ve katı maddeler arasındaki ciddi yoğunluk farkı bulunduğundan dolayı uygulamada çökme problemi doğmaktadır. Uygun karıştırma yöntemleri uygulandığında, nano boyutlardaki partiküller elektriksel çekim kuvvetleri sayesinde birbirleri aralarında oluşan etkileşim ile sıvı içerisinde askıda kalabilmektedirler [9-13]. Birçok araştırmacı nanoakışkan kullanımı ile ısı transferi iyileştirmesi üzerinde çalışmış ve sıvıdaki nano-katı parçacıkların ısı transferini iyileştirdiğini ve sürtünme faktörünü dikkate değer şekilde artırmadığını belirtmiştir [14-17].

Deneysel sistemlere kıyasla maliyet ve zamandan tasarruf sağlaması nedeniyle nanoakışkan özelliğinin ısı transferini artırma üzerindeki etkisini araştırmak için sayısal çalışmalar da yapılmaktadır. Labib vd. [18] baz akışkanlar ve hibrit nanoakışkanların zorlanmış taşınım ısı transferindeki etkisi sayısal olarak incelenmiştir. Baz akışkan olarak etilen glikol ve su, nanopartikül olarak da Al_2O_3 kullanmışlar, laminer akış koşullarında ($500 < Re < 2.000$) hacimsel nanoakışkan fraksiyonları %0.6 ila %4 arasında değişmektedir. Isı transfer katsayısı artışı, suya nazaran etilen glikol baz akışkanında daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır. Demir vd. [19], tek fazlı model kullanarak sabit duvar sıcaklığına sahip yatay bir boruda Al_2O_3 ve TiO_2 nanopartikülleri içeren sudan oluşan nanoakışkanların sayısal olarak zorlanmış taşınım ile ısı transfer etkilerini araştırmışlardır. Nanoakışkan özelliklerini belirlemek için Palm ve diğerlerinin [20] korelasyonlarını kullanmışlardır. Sayısal sonuçları, daha yüksek hacimsel fraksiyonunun daha yüksek ısı transferine ve basınç düşüşüne sebep olduğunu göstermektedir [19]. Birçok araştırmacı, hesaplama süresinden tasarruf ettiği için diğer karışım modellerine göre tek fazlı bir modelin kullanılmasını tercih etmişlerdir. Göktepe vd. [21] tek fazlı, Euler-karışım fazlı model ve Eulerian-Eulerian iki fazlı modelin hesaplama zamanını araştırmışlardır. Tek fazlı modelin diğer modellere kıyasla minimum hesaplama süresi gerektirdiğini bulmuşlardır. Rashidi vd. [22] nanoakışkan kullanımı ile gerçekleşen ısı transferi iyileştirmesinin tek ve iki fazlı modelini dalgalı bir kanalda sayısal olarak karşılaştırmışlardır. Tek fazlı ve iki fazlı modelde sıcaklık alanı arasındaki farkların hidrodinamik açıdan daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. İki fazlı model ile elde edilen ısı transfer katsayısı tek fazlı modelden daha yüksek iken; sürtünme faktörü sonucu tek fazlı modelde iki fazlı modele göre daha yüksek elde edilmiştir. Ghafouri vd. [23] sıvı-katı karışımının akış davranışını modellemek için çeşitli viskozite modelleri kullanmışlardır. Dawood vd. [24], dairesel borudan farklı olarak, nanopartiküllerin eliptik bir halkada ısı transferini artırma üzerindeki etkisini sayısal olarak araştırmışlardır. Nanopartikül olarak Al_2O_3 , CuO , SiO_2 ve ZnO kullanılmış, hacimsel fraksiyon ve Reynolds sayısı sırasıyla %0,5-4.0 ve 4,000-10.000 arasında değişmiştir. Sayısal sonuçları, en iyi ısı transferinin %4 hacim fraksiyonu ve 10.000 Reynolds sayısı olan gyliserin- SiO_2 nanoakışkanı için elde edildiğini göstermiştir. Literatür incelendiğinde, nano akışkan kullanımı ile ısı transferi iyileştirilmesinin etkili olduğu ancak genelde tekbir nanopartikül kullanımı ile çalışmaların yapıldığı görülmüştür. Bu çalışmada, baz akışkan olarak su dikkate alınarak, CuO ve Al_2O_3 nanopartikülleri hibrit şekilde kullanılarak bu karışımın farklı hacimsel fraksiyonlarda (%2-5 arasında), termal ve hidrolik performans üzerindeki etkisini sayısal olarak araştırılmıştır.

Çalışmanın ana hedefleri ve literatüre sağlayacağı katkılar aşağıda maddelenmiştir:

- Hibrit nanoakışkanların termo-hidrolik performans kriterleri üzerindeki etkisini gözlemlemek
- Termal ve hidrolik performans açısından hem hacimsel fraksiyonuna hem de Reynolds sayısına bağlı olan optimum bir konfigürasyon bulmak.

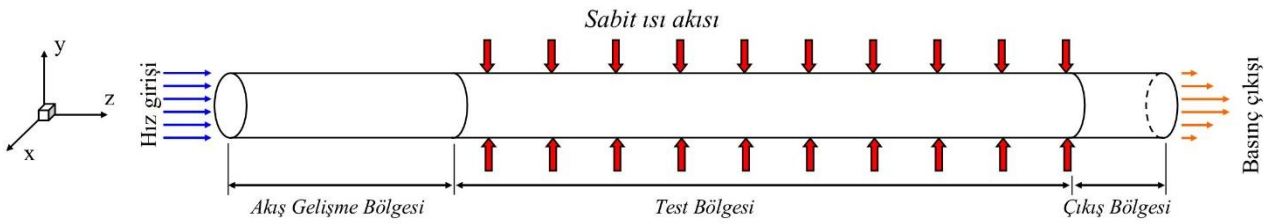
2. Materyal ve Metot

2.1. Sayısal analiz

Hesaplama akışkanlar dinamiği (HAD) simülasyonları, akışkanlar mekaniğinin denklemlerini ve algoritmalarını kullanarak akışkan akışları, ısı ve momentum transferini içeren problemleri tahmin etmek, çözmek ve analiz etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. HAD simülasyonlarının avantajı, pahalı deney düzenekler kurmak yerine, aynı şartlar modellenerek daha ucuz, hızlı ve etkin araştırmalar sağlamasıdır.

2.1.1. Sayısal alan modeli

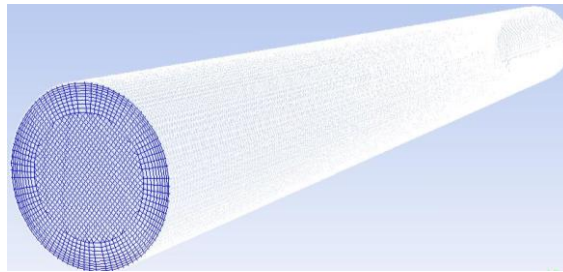
Şekil 1'de gösterildiği gibi, boru içi akış bölgesi 3 boyutlu olarak modellenmiş ve giriş, test ve çıkış bölgelerinden oluşmaktadır. Boru çapı 10 mm olarak seçilmiştir. Akış gelişme bölgesi, akışın gelişmesi için çapın 10 katı uzunluğunda belirlenmiştir [25]. Test bölgesi 1m uzunluğunda seçilmişken, çıkış bölgesi de oluşabilecek ters etki hatalarını önlemek için boru çapının 5 katı uzunluğunda modellenmiştir. Test bölgesi 20 kW/m²'lik sabit ısı akısı altında ve hız girişi incelenen türbülanslı akış rejimindeki Reynolds sayılarına göre hesaplanmıştır. Basınç çıkış değeri 0 Pa olarak seçilerek, boru çıkışındaki basınç değerinin atmosferik basınç arasındaki fark 0 Pa olması, bir başka deyişle boru çıkışının atmosfere çıktığı varsayılmıştır.



Şekil 1. Hesaplama alanının şematik diyagramı

2.1.2. Ağ bağımsızlığı

Bu çalışmada hibrit nanoakışkanın termo-hidrolik performans etkisi bir HAD programı kullanılarak ve tek faz varsayımı ile araştırılmıştır. HAD programı, kütle, momentum ve enerji korunum denklemlerinin cebirsel denklemlere dönüştürmek için kontrol hacmi yöntemini kullanır. Sayısal çalışmalarda, özellikle HAD analizlerinde, sınır tabakası akışı, çözümün sonucunu etkileyen bir parametredir. Bu nedenle, viskoz sınır tabakasının etkisini hesaplamak için duvar bölgesine sınır tabakası ağı oluşturulmuştur. Boyutsuz bir parametre olan y^+ , ağ yapısının uygun olup olmadığını açıklamak için kullanılan bir parametredir. Salim ve Cheah [26] tarafından belirtildiği gibi yüksek Reynolds sayılarında y^+ değeri $5 < y^+ < 30$ olmalı ve kullanılan ağ yapısı için y^+ değeri 13.74 olduğu görülmüştür. Sayısal metodolojinin geçerliliğini ve doğruluğunu sağlamak için ağ bağımsızlığının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, dört farklı ağ yapısı test edilmiştir. Şekil 2'de gösterilen ve hücre sayısı 1180.000 olan ağ yapısı, sonuçlara %2 den fazla değiştirmemesi sebebiyle seçilerek tüm konfigürasyonlarda kullanılmıştır.



Şekil 2. Kullanılan yatay düz borunun ağ yapısı

2.1.3. Sayısal Metodolojinin Doğrulanması

Sayısal metodolojinin doğruluğunu sağlamak için, yatay düz boruya ait yaygın olarak kullanılan denklemler kullanılarak sayısal metodolojinin uygunluğu Şekil 3 de gösterilmiştir. Su akışkanı için sayısal sonuçlar, Nusselt sayısı (Nu) (1) ve sürtünme faktörü (f) (3) ile kullanılarak sırasıyla Colburn (4) [27] ve Blasius (4) [28] eşitlikleri karşılaştırılmıştır.

$$Nu = \frac{hD}{k} \quad (1)$$

$$h = \frac{q}{T_s - T_b} \quad (2)$$

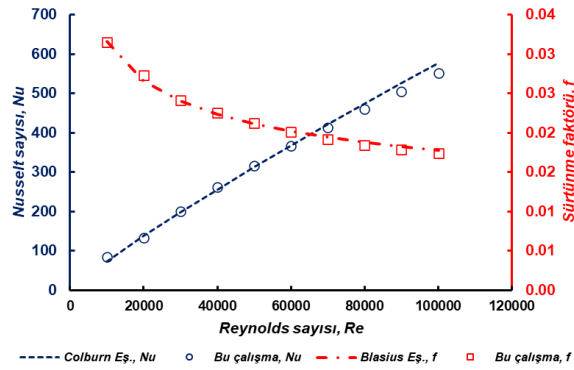
$$f = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho V^2 \frac{L}{D}} \quad (3)$$

Colburn eşitliği [27]:

$$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^{0.4} \quad (4)$$

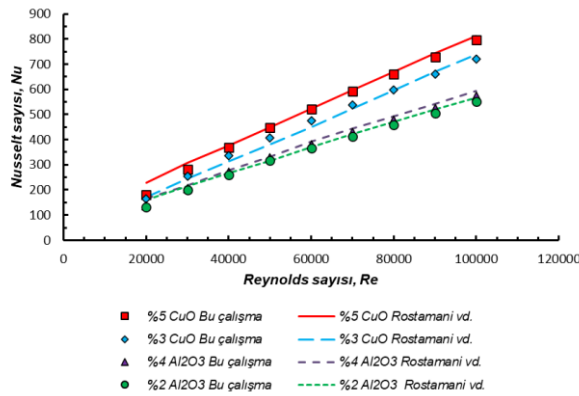
Blasius eşitliği [28]:

$$f = 0.316Re^{-0.25} \quad (5)$$



Şekil 3. Su akışkanı için elde edilen Nusselt sayısı ve sürtünme sonuçlarının literatür ile kıyaslanması

Nanoakışkan akışını modellemek için tek fazlı yaklaşım kullanılmıştır. Rostamani vd. [29] tarafından yapılan deneysel çalışmada %3 CuO, %5 CuO, %2 Al₂O₃ ve %4 Al₂O₃ sonuçları kullanılarak, nanoakışkan kullanılarak yapılan sayısal analizde izlenen metodolojinin doğruluğu da ispatlanmıştır. Şekil 4 de görüldüğü gibi gerçekleştirilen çalışmanın sonucu ile Rostamani vd. sonuçları arasında iyi bir uyum gözlenmiştir. Sürtünme faktörü, birçok deneysel çalışmada [30–37] araştırmacıların belirttiği gibi hacimsel fraksiyon ile çok fazla değişmediğinden, başka bir şekil ile gösterilmesine gerek duyulmamıştır.



Şekil 4. Su bazlı CuO ve Al₂O₃ nanoakışkan Nu sonuçlarının farklı hacim fraksiyonunun Rostamani vd. [29] ile kıyaslanması

Tablo 1. Hibrit CuO- Al₂O₃ karışımının hacimsel fraksiyon kombinasyonları

Toplam hacimsel fraksiyon (%)	Kombinasyonlar (%)						
5	CuO	0	1	2	3	4	5
	Al ₂ O ₃	5	4	3	2	1	0
4	CuO	0	1	2	3	4	
	Al ₂ O ₃	4	3	2	1	0	
3	CuO	0	1	2	3		
	Al ₂ O ₃	3	2	1	0		
2	CuO	0	1	2			
	Al ₂ O ₃	2	1	0			

Literatürde, bir nanopartikül ile nano-akışkan için ısı transferinin iyileştirilmesi üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bununla birlikte, literatürde hibrit nanoakışkan kullanımının ısı transferi iyileştirilmesi üzerine etkisini içeren az sayıda çalışma vardır. Bu çalışmada, hibrit CuO- Al₂O₃ karışımı Tablo 1'de özetlendiği gibi %2-%5 arasında değişen çeşitli fraksiyon kombinasyonları incelenmiştir.

CFD programı kullanılarak türbülanslı akışı modellemek için k- ω SST türbülans modeli kullanılmıştır. Üç boyutlu süreklilik (6), momentum (7) ve enerji (8) denklemleri, sonlu hacim yöntemi kullanılarak çözülmüş ve SIMPLE algoritması uygulanmıştır. HAD yazılımı, cebirsel çoklu ağ yöntemi [17] ile bağlantılı olarak Gauss-seidel doğrusal denklem çözücü kullanılmaktadır. Yakınsama kriterlerinin süreklilik, x ve y hızı, enerji, k ve ω için 10-6 olarak seçilmiştir. Basınç düşüşü (ΔP) ve sıcaklık farkı değerleri ilgili yüzeylerden, yüzey integralleri alınarak elde edilmiştir.

Süreklilik denklemi:

(6)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = S_m$$

Eşitlik (6) kütle korunumu veya süreklilik denkleminin genel ifadesidir ve sıkıştırılmaz ve sıkıştırılabilir akışlar için geçerlidir. S_m kaynak terimidir [38].

Kütlenin korunumu denklemi:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla(\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F}$$

(7)

P statik basınç olarak, $\bar{\tau}$ gerilim tensörüdür, ρ , \vec{g} ve \vec{F} sırasıyla yoğunluk, yerçekimi kuvveti ve dış cisim kuvvetidir [38].

Enerji denklemi:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{v})) + S_h$$

(8)

k_{eff} etkin iletkenlik olarak ($k+k_v$, kullanılan türbülans modeline göre tanımlanan türbülanslı termal iletkenlik) ve \vec{J} difüzyon akısıdır. Eşitlik (8)'in sağ tarafındaki ilk üç terim sırasıyla iletim ile olan ısı transferini, özgül difüzyon ve viskoz difüzyon olarak temsil edilmiştir. S_h kimyasal reaksiyonun ısısını ve diğer hacimsel ısı kaynaklarını içerir [38]. Borunun girişindeki türbülans yoğunluğunu (I) tahmin etmek gerekir ve Eşitlik (9)'da verildiği gibi hesaplanabilir [25].

$$I = 0.16D^{-0.125}$$

(9)

SST k- ω modeli için taşınım denklemi:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \check{G}_k - Y_k + S_k$$

(10)

ve

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \omega u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega + S_\omega$$

(11)

Bu eşitliklerde (10-11), \tilde{G}_k , G_k 'dan hesaplanan ortalama hız gradyanlarına bağlı türbülans kinetik enerjisini temsil eder. G_ω , standart k- ω modeli için açıklandığı gibi hesaplanan ω üretimini temsil eder, Γ_k ve Γ_ω sırasıyla eşitlik (12) ve (13) ile hesaplanan k ve ω 'nin etkin yayılımını temsil eder. Y_k ve Y_ω k'nin dağılımını temsil eder [38]. Türbülans Dağılımının Modellenmesi bölümünde açıklandığı gibi hesaplanan türbülansan dolayı. D_ω çapraz difüzyon terimini temsil eder, S_k ve S_ω kullanıcı tanımlı kaynak terimlerdir. SST k- ω türbülans modeli ile ilgili ayrıntılı bilgi Fluent Guide'da [38] mevcuttur.

$$\Gamma_k = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \quad (12)$$

$$\Gamma_\omega = \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \quad (13)$$

σ_k ve σ_ω , sırasıyla k ve ω için türbülanslı Prandtl sayılarıdır. Türbülans viskozitesi, (μ_t) eşitlik (14) ile hesaplanır:

$$\mu_t = \frac{\rho k}{\omega} \frac{1}{\max\left[\frac{1}{a^*}, \frac{SF_2}{a_1 \omega}\right]} \quad (14)$$

S, gerilim oranı büyüklüğüdür ve,

$$\sigma_k = \frac{1}{F_1/\sigma_{k,1} + (1 - F_1)/\sigma_{k,2}} \quad (15)$$

$$\sigma_\omega = \frac{1}{F_1/\sigma_{\omega,1} + (1 - F_1)/\sigma_{\omega,2}} \quad (16)$$

$$a^* = a_\infty^* \left(\frac{a_0^* + Re_t/Re_k}{1 + Re_t/Re_k} \right) \quad (17)$$

burada,

$$Re_t = \frac{\rho k}{\mu \omega} \quad (18)$$

$$Re_k = 6 \quad (19)$$

$$a_0^* = \frac{\beta_i}{3} \quad (20)$$

$$\beta_i = 0.072 \quad (21)$$

Yüksek Reynolds sayılarında k - ω modeli için, $a^* = a_\infty^* = 1$ alınmaktadır.

$$F_1 = \tanh(\phi_1^4) \quad (22)$$

$$\phi_1 = \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{k}}{0.09\omega y}, \frac{500\mu}{\rho y^2 \omega} \right), \frac{4\rho k}{\sigma_{\phi,2} D_\omega^+ y^2} \right] \quad (23)$$

$$D_\omega^+ = \max \left[2\rho \frac{1}{\sigma_{\phi,2}} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}, 10^{-10} \right] \quad (24)$$

$$F_2 = \tanh(\phi_2^2) \quad (25)$$

$$\phi_2 = \left[2 \frac{\sqrt{k}}{0.09\omega y}, \frac{500\mu}{\rho y^2 \omega} \right] \quad (26)$$

burada bir sonrakine olan mesafe yüzey ve D_ω^+ çapraz difüzyon teriminin pozitif kısmıdır [38].

Türbülans modelinin üretilmesi

k'nın üretimi:

\tilde{G}_k , standart k- ω modeliyle aynı şekilde tanımlandığında.

$$\tilde{G}_k = \min(G_k, 10\rho\beta^*k\omega) \quad (27)$$

ω 'nin üretimi:

G_ω terimi, ω üretimini temsil eder ve şu şekilde verilir:

$$G_\omega = a \frac{\omega}{\nu_t} \tilde{G}_k \quad (28)$$

$$a_\infty = F_1 a_{\infty,1} + (1 - F_1) a_{\infty,2} \quad (29)$$

$$a_{\infty,1} = \frac{\beta_{i,1}}{\beta_{\infty}^*} - \frac{\kappa^2}{\sigma_{w,1}\sqrt{\beta_{\infty}^*}} \quad (30)$$

$$a_{\infty,2} = \frac{\beta_{i,2}}{\beta_{\infty}^*} - \frac{\kappa^2}{\sigma_{w,2}\sqrt{\beta_{\infty}^*}} \quad (31)$$

Türbülans yayılımının modellenmesi

k'nın yayılımı:

Y_k terimi türbülans kinetik enerjisinin dağılımını temsil eder:

$$Y_k = \rho\beta^*k\omega \quad (32)$$

ω 'nın yayılımı:

$$Y_{\omega} = \rho\beta\omega^2 \quad (33)$$

$$\beta_i = F_1\beta_{i,1} + (1 - F_1)\beta_{i,2} \quad (34)$$

$$D_{\omega} = 2(1 - F_1)\rho \frac{1}{\omega\sigma_{\omega,2}} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (35)$$

Model sabitleri [38]:

$$\begin{aligned} \sigma_{k,1} &= 1.176, & \sigma_{\omega,1} &= 2.0, \\ \sigma_{k,2} &= 1.0, & \sigma_{\omega,2} &= 1.168 \\ a_1 &= 0.031, & \beta_{i,1} &= 0.075, & \beta_{i,2} &= 0.0828 \end{aligned}$$

2.2. Nanoakışkanın Termal ve Fiziksel Özellikleri

Nanoakışkanların deneylerde kullanılabilmesi için, homojen bir karışım elde edilmesi gerekmektedir ve bu oldukça zorlu bir süreçtir. Buna ek olarak, nanoakışkanların termo fiziksel özelliklerinin (yoğunluk, ısı iletkenlik, özgül ısı kapasitesi ve viskozite) belirlenmesi, uygulamada yapılması gereken bir başka adımdır. Duangthongsuk ve Wongwises [30], deney düzeneği için nanoakışkan hazırlamanın üç yöntemi üzerinde çalışmışlardır. Bunlar, karışımların pH değerinin kontrolü, yüzey aktif maddelerin eklenmesi ve ultrasonik titreşimlerin kullanılması olan yöntemleridir. Ancak sayısal çalışmalar için yapılan ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak geliştirilen korelasyonlar kullanılabilir. Bu çalışmada nano akışkanların termal ve fiziksel özelliklerinin belirleneceği korelasyonlar aşağıda verilmiştir.

Nanoakışkanın yoğunluğu:

$$\rho_{nf} = (1 - \varphi)\rho_{bf} + \varphi\rho_{np} \quad (36)$$

Hibrit karışımın yoğunluğu:

$$\rho_{nf,hybrid} = \frac{\varphi_{CuO}\rho_{nf-CuO} + \varphi_{Al_2O_3}\rho_{nf-Al_2O_3}}{\varphi_T} \quad (37)$$

Nanoakışkanın özgül ısı:

$$Cp_{nf} = \frac{(1 - \varphi)\rho_{bf}Cp_{bf} + \varphi\rho_{np}Cp_{np}}{\rho_{nf}} \quad (38)$$

Hibrit karışımın özgül ısı:

$$Cp_{nf,hybrid} = \frac{\varphi_{CuO}Cp_{nf-CuO} + \varphi_{Al_2O_3}Cp_{nf-Al_2O_3}}{\varphi_T} \quad (39)$$

Nanoakışkanın termal iletkenliği:

Nanoakışkanın termal iletkenliğini hesaplamak için en çok kullanılan korelasyonlardan biri (Eşitlik (40)) Hamilton ve Crosser tarafından 1962 yılında geliştirilmiştir [39].

$$k_{nf} = k_{bf} \frac{[k_{np} + (n - 1)k_{bf} - (n - 1)\varphi(k_{bf} - k_{np})]}{[k_{np} + (n - 1)k_{bf} + \varphi(k_{bf} - k_{np})]} \quad (40)$$

$$n = 3/\psi \quad (41)$$

burada n ampirik şekil faktörü ve ψ küresellikler ve Duangthongsuk ve Wongwises [30] tarafından belirtildiği gibi bir kürenin yüzey alanının parçacığın yüzey alanına oranı Eşitlik (41) ile tanımlanmıştır. Küresellik değeri 1.0 olarak kabul edilir. k_{nf} , k_{np} ve k_{bf} ifadeleri sırasıyla nanoakışkanın, nanopartikülün ve baz akışkanın termal iletkenliğidir.

Hibrit karışımın termal iletkenliği: (42)

$$k_{nf,hybrid} = \frac{\varphi_{CuO}k_{nf-CuO} + \varphi_{Al_2O_3}k_{nf-Al_2O_3}}{\varphi_T} \quad (43)$$

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(123\varphi^2 + 7.3\varphi + 1)$$

Nanoakışkanların dinamik viskozitelerini veren bağıntı Eşitlik (43)'de verilmiştir. Diğer eşitlikler ile kıyaslandığında bu eşitlikte nanopartiküllerin dinamik viskozite özelliği bulunmadığından, nanoakışkanların dinamik viskozitesi sadece hacimsel fraksiyon (φ) parametresine bağlıdır [40]–[42]. Bu yüzden de hibrit nano akışkanların dinamik viskozitesi yine aynı şekilde hesaplanabilir. Tablo 2 de çalışma kapsamında kullanılan baz akışkan ve nanopartiküllere ait termal ve fiziksel özellikler verilmiştir. Korelasyonlar ile hesaplanan hibrit nano akışkanlara ait termal ve fiziksel özellikler Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 2. Baz akışkan ve nanopartiküllerin termo-fiziksel özellikleri

Termo-fiziksel özellikler	Water	CuO	Al ₂ O ₃
ρ [kg/m ³]	998.2	6510	3880
Cp [j/kgK]	4182	540	773
μ [kg/ms]	1.003E-03	-	-
k [W/mK]	0.6	18	36

Tablo 3. Hibrit nanoakışkanların termo-fiziksel özellikleri

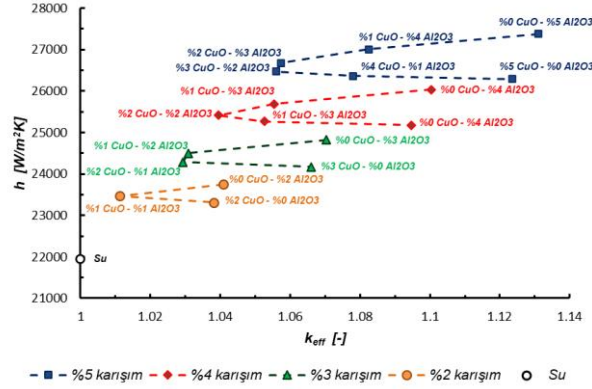
Hibrit nanoakışkanların kombinasyonları	ρ (kg/m ³)	Cp (j/kgK)	k (W/mK)	μ (kg/ms)
0% CuO - 5% Al ₂ O ₃	1142.29	3603.03	0.6899	0.00168
1% CuO - 4% Al ₂ O ₃	1101.44	3756.85	0.6603	0.00168
2% CuO - 3% Al ₂ O ₃	1094.17	3791.38	0.6450	0.00168
3% CuO - 2% Al ₂ O ₃	1120.47	3715.00	0.6442	0.00168
4% CuO - 1% Al ₂ O ₃	1180.34	3533.68	0.6576	0.00168
5% CuO - 0% Al ₂ O ₃	1273.79	3251.34	0.6854	0.00168
0% CuO - 4% Al ₂ O ₃	1113.47	3706.84	0.6712	0.00149
1% CuO - 3% Al ₂ O ₃	1076.82	3851.35	0.6438	0.00149
2% CuO - 2% Al ₂ O ₃	1082.14	3842.83	0.6341	0.00149
3% CuO - 1% Al ₂ O ₃	1129.42	3691.33	0.6421	0.00149
4% CuO - 0% Al ₂ O ₃	1218.67	3403.79	0.6677	0.00149
0% CuO - 3% Al ₂ O ₃	1084.65	3816.16	0.6529	0.00133
1% CuO - 2% Al ₂ O ₃	1055.00	3939.94	0.6288	0.00133
2% CuO - 1% Al ₂ O ₃	1081.30	3853.87	0.6279	0.00133
3% CuO - 0% Al ₂ O ₃	1163.15	3570.70	0.6503	0.00133
0% CuO - 2% Al ₂ O ₃	1055.84	3931.45	0.6349	0.00120
1% CuO - 1% Al ₂ O ₃	1040.17	4005.06	0.6169	0.00120
2% CuO - 0% Al ₂ O ₃	1108.44	3754.20	0.6332	0.00120

3. Bulgular

Bu çalışmada, türbülanslı akış şartlarında ve sabit ısı akısı altında ısıtılmakta olan dairesel bir boru içerisinde akan su bazlı CuO- Al₂O₃ hibrit nano akışkanın ısı transferi ve hidrolik performans üzerine etkilerini araştırmak için sayısal analizler yapılmıştır. Hibrit nano akışkanın incelenen hacim fraksiyonları %2-%5 arasında değişmektedir.

3.1. Isı transferi sonuçları

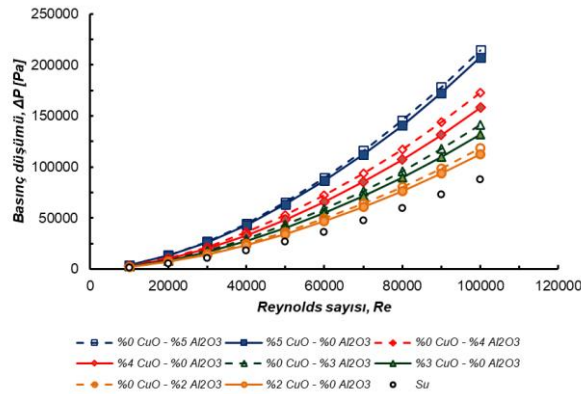
CuO-Al₂O₃hibrit nanoakışkanları için taşınım ile ısı transfer katsayısının efektif termal iletkenlik katsayısına ($k_{eff}=k_{nf}/k_{bf}$) göre değişimi sonuçları 60,000 Reynolds sayısı için Şekil 6'da gösterilmektedir. Baz akışkana göre hacim konsantrasyonu arttıkça ısı transferinin arttığı görülmektedir. Ayrıca, Al₂O₃'in hacim konsantrasyonu CuO'e göre daha fazla olduğu konfigürasyonlarda daha yüksek ısı transferi katsayısı gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Reynolds sayısı 60.000 ve farklı hacim fraksiyonları için taşınım ile ısı transfer katsayısının efektif termal iletkenliğe göre dağılımı

3.2. Basınç düşümü sonuçları

CuO- Al₂O₃ hibrit nano-akışkan için test bölgesi boyunca farklı hacim fraksiyonları ve Reynolds sayıları için basınç düşümünün değişimi Şekil 7'de gösterilmektedir. Su içerisindeki nanopartikül miktarı arttıkça, basınç düşümünün arttığı görülmektedir. Artan basınç düşümünün nedenleri, su içerisindeki katı partiküllerin viskoziteyi ve yoğunluğu arttırmasıdır.



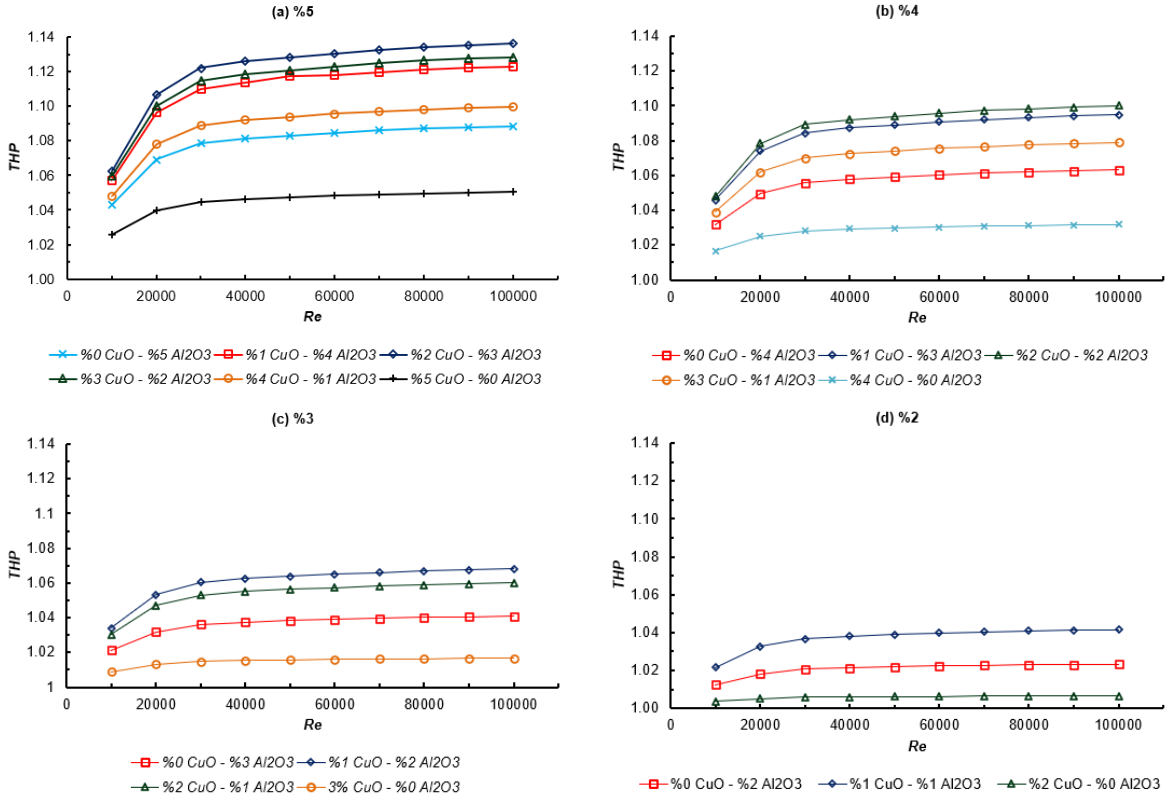
Şekil 7. Farklı hacim konsantrasyonu ve kullanılan nanopartiküller için Reynolds sayısına göre basınç düşümünün dağılımı

3.3. Termal ve Hidrolik Performans Kriteri Sonuçları

Isı transferi ve basınç düşümünün etkisini birlikte değerlendirmenin birkaç yöntemi vardır. En yaygın kullanılan yöntemlerden biri, eşitlik (44)'de verilen termo-hidrolik performans (THP) kriteridir [43].

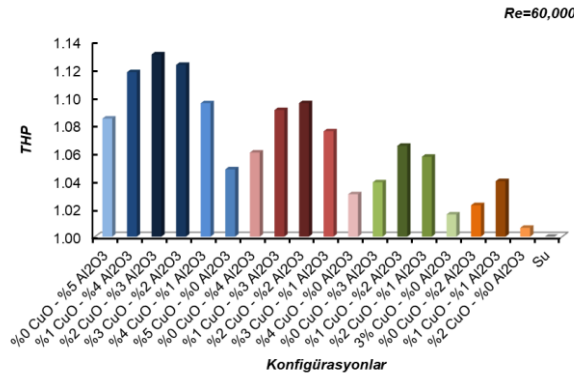
$$THP = \frac{Nu_{nf} / Nu_{bf}}{\left(f_{nf} / f_{bf}\right)^{1/3}} \quad (44)$$

burada Nu_{bf} ve Nu_{nf} baz akışkan ve nanoakışkana ait Nusselt sayısı, f_{bf} ve f_{nf} ise sırasıyla baz akışkan ve nanoakışkana sürtünme faktörüdür. %2-%5 arasında hibrit nanoakışkan karışımından elde edilen THP sonuçları Şekil 8'de verilmiştir.

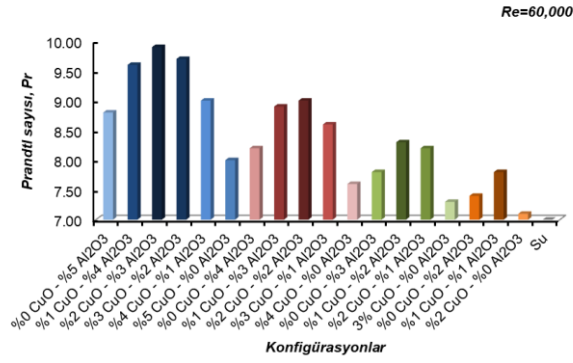


Şekil 8. Reynolds sayısına göre su bazlı hibrit (CuO- Al₂O₃) nanoakışkan karışımlarının THP dağılımları ((a) %5, (b) % 4, (c) % 3 ve (d) %2)

10.000 ve 30.000 Reynolds sayıları arasında THP'de hızlı bir artış meydana gelmekte ve 30.000 Reynolds sayısından sonra tüm kombinasyonlar için THP değerinin artışı hızı azaldığı görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, hacim fraksiyonları %5'e kadar olan nano akışkanlar için sürtünme faktörü suya çok yakın olduğundan, Nusselt sayısı sonuçlarının THP kriterini etkileyen en önemli parametredir.



Şekil 9. 60.000 Reynolds sayısında incelenen kombinasyonların THP sonuçları



Şekil 10. 60.000 Reynolds sayısında incelenen kombinasyonların Pr değerleri

60,000 Reynolds sayısı için nanopartikül türü ve farklı hacimsel fraksiyonlarının THP üzerindeki etkisi Şekil 9'da verilmiştir. Sonuçlar nanopartikülün hacimsel fraksiyonundaki artışın taşınım ile ısı transfer katsayısını ve THP değerini artırdığını göstermektedir. En yüksek THP %2 CuO-%3 Al₂O₃ karışımı için elde edilmiştir. Çalışmadan elde edilen en çarpıcı sonuç, CuO ve Al₂O₃ hacimsel fraksiyonları birbirlerine yakın değerlerde daha en yüksek THP değerleri sunmaktadır. Bu sonucun en büyük nedeni, momentum yayılımının termal yayıma oranı anlamına gelen Prandtl sayısının (Pr) artmasıyla doğrudan ilgilidir. Bu sonuç Şekil 9 ve Şekil 10 birlikte incelenerek daha iyi anlaşılabilir.

Analizlerden elde edilen verilerin kullanılmasıyla çalışma kapsamında incelenen sınırlar içerisinde geçerli olan Nusselt sayısı (Nu) (Eşitlik 45) ve sürtünme faktörü (f) (Eşitlik 46) korelasyonları geliştirilmiştir. Nu ve f için geliştirilen korelasyonlar sırasıyla 0.9982 ve 0.9986 regresyon katsayıları ile elde edilmiştir.

$$Nu = 0.015497Re^{0.849881}Pr^{0.364723}(1 - \varphi_{CuO})^{0.127183}(1 - \varphi_{Al_2O_3})^{0.056658} \quad (45)$$

$$f = 0.350257Re^{-0.260763}Pr^{0.005705}(1 - \varphi_{CuO})^{0.047234}(1 - \varphi_{Al_2O_3})^{0.214989} \quad (46)$$

Korelasyonların geçerli olduğu aralık:

$$\begin{aligned} 2\% &\leq \varphi_T \leq 5\% \\ 10,000 &< Re < 100,000 \\ 7.11 &< Pr < 9.87 \end{aligned}$$

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, hacim fraksiyonunun ve nanopartikül tipinin değişmesine bağlı olarak hibrit nanoakışkanın ısı transferi ve hidrolik performansı üzerindeki etki sayısal olarak incelenmiştir. Sayısal çalışma, %2 ile %5 arasında değişen ve 10.000 ile 100.000 arasında değişen Reynolds sayılarında CuO ve Al₂O₃ hibrit karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda maddelenmiştir:

1. Nanoakışkanın sayısal analizde tek fazlı model ile modellenmesi, hem ısı transferi hem de hidrolik performans açısından literatür ile oldukça iyi bir uyum sağladığı görülmüştür.
2. Ortalama Nusselt sayısı, nanoakışkanın hacim fraksiyonu Reynolds sayısı 30.000'e çıktıkça keskin bir şekilde artma eğilimindedir. Reynolds sayısının 30.000'den sonra, Nusselt sayısı artış hızı azalma eğilimindedir.
3. Reynolds sayısı arttıkça incelenen tüm hacim fraksiyonlarında ortalama sürtünme faktörü azalmaktadır. Öte yandan, nanoakışkanın sürtünme faktörü, %5'lik hacim fraksiyonuna kadar suya kıyasla çok fazla artmamaktadır.
4. Hibrit nanoakışkanın hacimsel fraksiyonu arttığında THP değeri artmaktadır. Hibrit nano akışkan karışımında CuO ve Al₂O₃'in hacimsel fraksiyonları birbirlerine en yakın değerlerde ve Al₂O₃'in bir miktar fazla olduğu konfigürasyonlarda en yüksek THP değerleri elde edilmiştir.
5. Araştırılan tüm hibrit nanoakışkan kombinasyonları için Prandtl sayısı ile termo-hidrolik performans arasında doğrudan bir ilişki olduğu bulunmuştur.
6. Maksimum THP değeri 100.000 Reynolds sayısında [%2 CuO-%3 Al₂O₃] konfigürasyonunda 1.136 olarak bulunmuştur.

Teşekkür

Yazarlar FDK-2018-7977 projesi kapsamında laboratuvar ve altyapı desteği sunan Erciyes Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri ve Koordinasyon Birimine teşekkürlerini sunar.

Kaynakça

- [1] Webb, R. L. Advances in shell side boiling of refrigerants. *Advances in shell side boiling of refrigerants*, 87(1991), 75–86.
- [2] Jaber, M. H., Webb, R. and Stryker, P. An experimental investigation of enhanced tubes for steam condensers. , in *Conference: An experimental investigation of enhanced tubes for steam condensers*, 1991, (1991), , 1–8.
- [3] Sunden, B. and Xie, G. Gas Turbine Blade Tip Heat Transfer and Cooling: A Literature Survey. *Heat Transfer Engineering*, 31(2010), 527–554.
- [4] Saidur, R., Leong, K. Y. and Mohammad, H. A. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2011), 1646–1668.
- [5] Eiamsa-ard, S. and Promvongse, P. Numerical study on heat transfer of turbulent channel flow over periodic grooves. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35(2008), 844–852.
- [6] Azari, A., Kalbasi, M., Derakhshandeh, M. and Rahimi, M. An Experimental Study on Nanofluids Convective Heat Transfer Through a Straight Tube under Constant Heat Flux. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(2013), 1082–1088.
- [7] Zeinali Heris, S., Etemad, S. G. and Nasr Esfahany, M. Experimental investigation of oxide nanofluids laminar flow convective heat transfer. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 33(2006), 529–535.
- [8] Heyhat, M. M., Kowsary, F., Rashidi, A. M., Alem Varzane Esfehani, S. and Amrollahi, A. Experimental investigation of turbulent flow and convective heat transfer characteristics of alumina water nanofluids in fully developed flow regime. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39(2012), 1272–1278.
- [9] Tawfik, M. M. Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75(2017), 1239–1253.
- [10] Keklikcioglu, O., Dagdevir, T. and Ozceyhan, V. Heat transfer and pressure drop investigation of graphene nanoplatelet-water and titanium dioxide-water nanofluids in a horizontal tube. *Applied Thermal Engineering*, 162(2019).
- [11] Dagdevir, T. and Ozceyhan, V. Optimization of process parameters in terms of stabilization and thermal conductivity on water based TiO₂ nanofluid preparation by using Taguchi method and Grey relation analysis. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, (2020), 105047.
- [12] Sajid, M. U. and Ali, H. M. Recent advances in application of nanofluids in heat transfer devices: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103(2019), 556–592.
- [13] Dagdevir, T., Keklikcioglu, O. and Ozceyhan, V. The effect of chamfer length on thermal and hydraulic performance in Al₂O₃–water nanofluid flow through a duct of square cross section. *Heat Transfer Research*, 50(2019).
- [14] Wen, D. and Ding, Y. Experimental investigation into convective heat transfer of nanofluids at the entrance region under laminar flow conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(2004), 5181–5188.
- [15] Sahin, B., Gültekin, G. G., Manay, E. and Karagoz, S. Experimental investigation of heat transfer and pressure drop characteristics of Al₂O₃–water nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 50(2013), 21–28.
- [16] Hemmat Esfe, M., Saedodin, S. and Mahmoodi, M. Experimental studies on the convective heat transfer performance and thermophysical properties of MgO–water nanofluid under turbulent flow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 52(2014), 68–78.
- [17] Trisaksri, V. and Wongwises, S. Critical review of heat transfer characteristics of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(2007), 512–523.
- [18] Nuim Labib, M., Nine, M. J., Afrianto, H., Chung, H. and Jeong, H. Numerical investigation on effect of base fluids and hybrid nanofluid in forced convective heat transfer. *International Journal of Thermal Sciences*, 71(2013), 163–171.
- [19] Demir, H., Dalkilic, A. S., Kürekci, N. A., Duangthongsuk, W. and Wongwises, S. Numerical investigation on the single phase forced convection heat transfer characteristics of TiO₂ nanofluids in a double-tube counter flow heat exchanger. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38(2011), 218–228.
- [20] Palm, S. J., Roy, G. and Nguyen, C. T. Heat transfer enhancement with the use of nanofluids in radial flow

- cooling systems considering temperature-dependent properties. *Applied Thermal Engineering*, 26(2006), 2209–2218.
- [21] Göktepe, S., Atalık, K. and Ertürk, H. Comparison of single and two-phase models for nanofluid convection at the entrance of a uniformly heated tube. *International Journal of Thermal Sciences*, 80(2014), 83–92.
- [22] Rashidi, M. M. and Hosseini, A. and Pop, I. and Kumar, S. and Freidoonimehr, N. Comparative numerical study of single and two-phase models of nanofluid heat transfer in wavy channel. *Applied Mathematics and Mechanics*, 35(2014), 831–848.
- [23] Ghafouri, A. and Salari, M. Numerical investigation of the heat transfer enhancement using various viscosity models in chamber filled with water–CuO nanofluid. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 36(2014), 825–836.
- [24] Dawood, H. K., Mohammed, H. A., Sidik, N. A. C. and Munisamy, K. M. Numerical investigation on heat transfer and friction factor characteristics of laminar and turbulent flow in an elliptic annulus utilizing nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 66(2015), 148–157.
- [25] Cengel, Y. A. and John, C. M. *Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications*, (2012). McGraw-Hill Education, 2012.
- [26] Salim, M. S. and S.C., C. Wall y+ Strategy for Dealing with Wall-bounded Turbulent Flows. , in *Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists 2009 Vol II*, 2009, (2009), , 2165–2170.
- [27] Welty, J. R., Rorrer, G. L. and Foster, D. . *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 6th ed., (2014). New Jersey, 2014.
- [28] White, F. M. *Viscous Fluid Flow*, 2nd ed., (1991). McGraw Hill, 1991.
- [29] Rostamani, M., Hosseinzadeh, S. F., Gorji, M. and Khodadadi, J. M. Numerical study of turbulent forced convection flow of nanofluids in a long horizontal duct considering variable properties. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37(2010), 1426–1431.
- [30] Duangthongsuk, W. and Wongwises, S. An experimental study on the heat transfer performance and pressure drop of TiO₂-water nanofluids flowing under a turbulent flow regime. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(2010), 334–344.
- [31] Karimzadehkhoei, M., Yalcin, S. E., Şendur, K., Pınar Mengüç, M. and Koşar, A. Pressure drop and heat transfer characteristics of nanofluids in horizontal microtubes under thermally developing flow conditions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 67(2015), 37–47.
- [32] Zhang, J., Diao, Y., Zhao, Y. and Zhang, Y. Experimental study of TiO₂ -water nanofluid flow and heat transfer characteristics in a multiport minichannel flat tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 79(2014), 628–638.
- [33] Meriläinen, A. *et al.* Influence of particle size and shape on turbulent heat transfer characteristics and pressure losses in water-based nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 61(2013), 439–448.
- [34] He, Y., Jin, Y., Chen, H., Ding, Y., Cang, D. and Lu, H. Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(2007), 2272–2281.
- [35] Ko, G. H. *et al.* An experimental study on the pressure drop of nanofluids containing carbon nanotubes in a horizontal tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(2007), 4749–4753.
- [36] Duangthongsuk, W. and Wongwises, S. Effect of thermophysical properties models on the predicting of the convective heat transfer coefficient for low concentration nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 35(2008), 1320–1326.
- [37] Duangthongsuk, W. and Wongwises, S. Heat transfer enhancement and pressure drop characteristics of TiO₂-water nanofluid in a double-tube counter flow heat exchanger. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(2009), 2059–2067.
- [38] Fluent. ANSYS Fluent User Guide. , (2016). New Hampshire, 2016.
- [39] Hamilton RL. and Crosser OK. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering chemistry fundamentals*, 1(1962), 187–191.
- [40] Das, P. K., Mallik, A. K., Ganguly, R. and Santra, A. K. Stability and thermophysical measurements of TiO₂ (anatase) nanofluids with different surfactants. *Journal of Molecular Liquids*, 254(2018), 98–107.
- [41] Kumar, A. and Subudhi, S. Preparation, characterization and heat transfer analysis of nanofluids used for engine cooling. *Applied Thermal Engineering*, 160(2019), 114092.
- [42] Ghadimi, A., Saidur, R. and Metselaar, H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(2011), 4051–4068.
- [43] Webb, R. L. Performance evaluation criteria for use of enhanced heat transfer surfaces in heat exchanger design. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24(1981), 715–726.

A Research Study about the Expectations from Sanitary Napkins, Current Problems and Design of a Functional Sanitary Napkin

Şükran Kara*¹ 

*¹ Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği, İZMİR

(Alınış / Received: 11.05.2020, Kabul / Accepted: 24.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Sanitary Napkin,
Survey,
Expectations,
Problems,
Functional Sanitary Napkin

Abstract: Sanitary napkins are technical textile products those are used by women during menstruation to collect menstrual fluids hygienically. Sanitary napkins are layered structures, as they have to fulfill different end-use properties at the same time. In this study, a detailed survey was conducted to 500 women living in different regions of Turkey. In the first parts of the survey, the expectations from sanitary napkins, perception of sanitary napkin performance characteristics and the problems in current sanitary napkins were questioned. In addition, some information to design a novel/functional sanitary napkin was collected. Also, to provide information to the companies in the sector, current preferences on sanitary napkins, usage habits and effects of product promotions were analyzed. Consequently, it was determined that women focused on odourless and soft surfaced sanitary napkins in addition to the absorption properties such as leak-proofing and dryness. The most frequent problems in current pads were leakage, odour and the need of frequent changes. In parallel, the most desired functional property of a new sanitary napkin was antibacterial activity. There were some statistically significant differences between the expectations, sanitary napkin selection factors and problems of the women depending on the age ranges.

Kadın Pedlerinden Beklentiler, Mevcut Pedlerde Yaşanan Problemler ve Fonksiyonel Bir Kadın Pedi Tasarımı Üzerine Araştırma Çalışması

Anahtar Kelimeler

Kadın Pedi,
Anket,
Beklentiler,
Problemler,
Fonksiyonel Kadın Pedi

Öz: Kadın pedleri, kadınların menstrual sıvı ve atıklarını hijyenik bir şekilde toplamak için kullandıkları teknik tekstil ürünleri olarak tanımlanabilir. Kadın pedleri birbirinden farklı birçok özelliği aynı anda karşılamak zorunda olduğundan farklı katmanlar içeren özel bir yapıya sahiptir. Bu çalışmada Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplam 500 kadına, kadın pedleri hakkında detaylı bir anket uygulanmıştır. Anketin ilk bölümlerinde; kadınların pedlerden beklentileri, pedin performans özelliği ile ilgili alguları ve mevcut pedlerde yaşadıkları problemler irdelenmiştir. Buna ek olarak, ilave bir fonksiyon içeren bir kadın pedinin tasarımında kullanılacak bilgiler edinilmiştir. Ayrıca, sektöre bilgi sağlamak üzere, kadınların mevcut durumdaki ped tercihleri, ped kullanım alışkanlıkları ve promosyonlar ile ilgili bilgiler sorgulanmış ve çalışma kapsamında değerlendirmeler yapılmıştır. Sonuç olarak kadınların kullanım performansı açısından bir pedden en büyük beklentilerinin; sıvıyı emme ile ilgili olan absorpsiyon, sızdırmazlık ve kuruluk hissinin yanı sıra kötü koku oluşumunu engelleme ve yumuşak üst yüzey olduğu tespit edilmiştir. Kadınların mevcut pedlerinde yaşadıkları en büyük problemlerin ise sık değiştirme ihtiyacı, sızdırma ve ıslaklık hissi olduğu belirlenmiştir. Kadınların pedlerinde en fazla istedikleri fonksiyonel özellik olarak ise antibakteriyellik ön plana çıkmıştır. Anket sonuçlarına göre, kadınların pedlerinden beklentileri, ped seçme kriterleri ve problemleri açısından yaşa bağlı istatistiksel olarak anlamlı farklar elde edilmiştir.

*İlgili Yazar: sukran.kara@deu.edu.tr

1. Introduction

Sanitary napkins are a member of disposable hygiene products those belong to technical textiles as they contain functional textile materials. Sanitary napkins have a big market [1] because almost the half of the world population consists of women and every women have menstrual bleeding during their fertile periods [1,2]. The sanitary napkin market will maintain its size until new techniques, which are easier to use, accessible, hygienic and more comfortable, will be emerged.

Sanitary napkins are produced as layered structures as they have to fulfill different properties such as absorption, leakage prevention, comfort etc. at the same time. These layers contain textile and film structures (Figure 1). The uppermost layer which contacts with the body is the topsheet. The material of topsheet can be polyethylene film or polypropylene spunbond nonwoven fabric. An acquisition-distribution layer (ADL) is under the topsheet and it distributes the menstrual fluid along the sanitary napkin and transfers it to the absorbent layer below. ADL can be made of airlaid woodpulp nonwovens or multicomponent structures composed of woodpulp and man-made fibers. Absorbent layer is usually made of wood pulp and superabsorbent polymer. It can be produced by airlaid technology and with different configurations. The bottom layer namely backsheet is usually an impermeable film [1,3,4]. The ADL and absorbent layers are made up of nonwoven fabrics. It is advantageous to use nonwoven fabrics as they are easy and fast to produce, they absorb high amount of fluid and they provide comfort to the user [5].

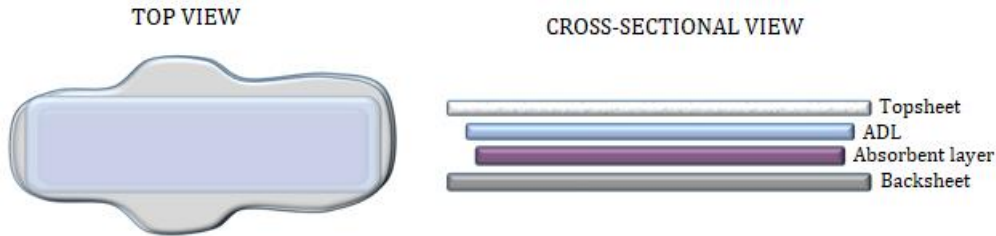


Figure 1. Main layers of a sanitary napkin (original drawing)

There are several studies on sanitary napkins, in the literature. They mainly focused on the absorption and moisture management properties of sanitary napkins. For example, Das et. al. (2008) produced absorbent layers with different ratios of superabsorbent viscose fibers, to be used in ultra-thin sanitary napkins [6]. Karakurd Elma et. al. (2018) investigated the effects of absorbent layer thickness and superabsorbent polymer ratios to the liquid acquisition time and capacity [7]. Wijesingha and Perera (2017) examined the usability of corn husk fibers for absorbent layer of sanitary napkins [8]. Barman and Kathar (2017) developed an environmentally friendly sanitary napkin that is herbal finished [9]. Mishra et. al. (2016) investigated the usability of flax carding wastes as absorbent layers to decrease the material costs [10]. Yadav et. al. (2016) produced cellulose acetate nanofibers and searched their usability on sanitary napkins to avoid from health risks [11]. Pohlman (2016) analyzed the topsheets of commercial pantliners [5]. In all of these researches, researchers used their own perspective in designing and evaluating materials and experimental setups. None of these studies' results were supported by the real needs of women via questionnaires or wear trials. In addition, there are similar works in the literature on baby diapers and incontinence pads [12-15]. Also, there are some survey and field studies which question the sanitary napkin usage, perception, accessibility etc. in local places such as African countries and India where the accessibility of sanitary napkins are limited [16-23].

The purpose of this study was to determine the expectations of women from sanitary napkins, to detect main problems in existing materials, and to collect information for the design of a functional sanitary napkin, for women who live in Turkey. Also, some information about the sanitary napkin preferences and buying habits were obtained in order to provide data for the commercial producers.

2. Material and Method

The survey study was constructed according to the 8-step process, which was proposed by Bas (2008) [24]. It consisted of 60 questions/statements under five parts. The names of the parts are given below. In addition, the full form can be found in the Appendix.

- A. Demographic information
- B. Expectations from sanitary napkins
- C. Functional properties to be added to sanitary napkins
- D. Sanitary napkin usage habits

E. Sanitary napkin preferences

Survey was conducted to women by internet, utilizing Google Documents in the dates of 01-30 April 2019. The survey was firstly tested with small groups to see if the questions were fully understood and feedbacks were taken. After revisions, the survey was sent to participants by e-mail, social media and other digital platforms and convenience sampling method was used as it was the least expensive and time consuming method [25]. The Turkish population had 41433861 women in April 2019 according to Turkish Statistical Institute and approximately 21 million of them were in the range of 15-54 years old [26]. According to the literature [27, 28], at least 384 participants should be taken where the population is higher than 10 million. In this study, survey was ended when the total number of participants reached 500 women. Respondents answered all of the questions of the survey form.

In the second part of the survey which was captioned "Expectations from sanitary napkins", 5-point Likert-type scale was used (1="not important", 5= "very important"). In the other parts of the survey, namely "Functional properties to be added to sanitary napkins", "Sanitary napkin usage habits" and "Sanitary napkin preferences" parts, multiple choice questions and Yes/No type questions were used. Results were evaluated by comparing means and plots. Also, statistical analysis were performed by using SPSS Package Program version 24. For selected parameters, Kruskal-Wallis test was used to compare independent groups and Mann-Whitney U test was used to make pairwise comparisons [25].

Reliability tests for 5-point scaled 3 sub-parts of Part B (B1, B2 and B3) were performed according to Cronbach alpha analysis, utilizing SPSS Package Program version 24. Cronbach alpha was calculated as 0.882 for 31 statements in 3 sub-parts. Cronbach alpha coefficients were 0.834 and 0.901 for the statements in the parts of "Performance Requirements" and "Main problems in existing sanitary napkins", respectively. It showed that the statements in these parts showed very good internal consistency and reliability. For "Performance Requirements" part, the deletion of "thickness" and "long time usability" related statements could increase the Cronbach alpha value to 0.858 and 0.837, respectively. The increases were slight and current Cronbach alpha value was high so that these statements were not deleted. Similarly, for the "Main problems in existing sanitary napkins" part, deletion of any items would not increase the Cronbach alpha value importantly. For the statements of "Options for selecting sanitary napkin", the Cronbach alpha was calculated as 0.550 that had poorer internal consistency [29]. Nevertheless, the deletion of any item would not increase the Cronbach alpha value more than 0.001. In addition, no negative correlation was found between the statements of this survey part. Therefore, any of the statements were not excluded from the study.

3. Results

Survey results were evaluated under five topics in accordance with the parts of the survey.

3.1 Demographics of participants

Age, accommodation and occupation information were collected as demographics of the respondents. The age distribution can be seen in Figure 2.a. The highest number of participants were from 31-35 age group with 28% ratio. In spite of using convenience sampling method, data was collected from all fertile age groups (11-15 age group was not taken into account to collect more correct answers).

Accommodation information of respondents is given in Figure 2.b, according to regions of Turkey. As seen from the figure, women from all regions of Turkey answered the survey. The participation from Marmara and Aegean Regions were higher due to the higher populations of these regions.

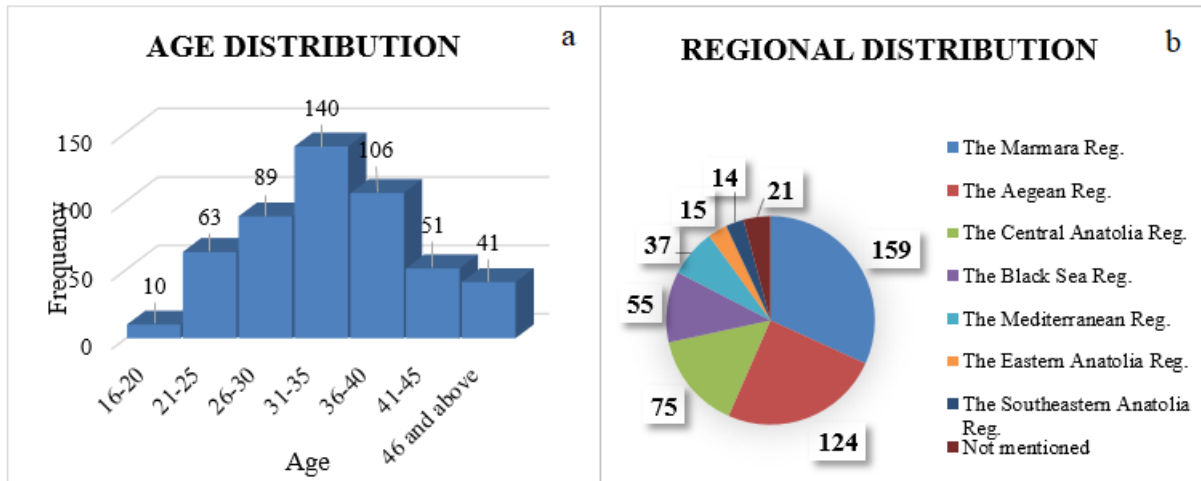


Figure 2. Age and regional distribution of the respondents

Respondents had a wide variety of jobs e.g. academician, researcher, cook, bank clerk, biologist, office worker, dentist, dietician, midwife, pharmacist, housewife, financier, physiotherapist, security guard, beautician/hairstylist, nurse, worker, operator, fireman, clerk, lab technician, market employee, architect, accountant, engineer, student, teacher, secretary, insurer, salesperson /sales consultant, designer, cleaner, theater artist, tourism professional.

When the demographic information of the individuals was considered in general, it was understood that the participants who filled the survey represented a wide range of Turkish women.

3.2 Expectations from sanitary napkins

Expectations of women from sanitary napkins were evaluated under 3 main questions. In the first question, the most important performance characteristics were determined. Performance characteristics were formed according to preliminary studies with small groups. The mean values for the statements of this subpart are given in Figure 3. Also, distribution of importance degrees for each criteria is given in Table 1.

According to Figure 3, absorption properties and leakage prevention were the most prominent performance requirements. Paralelly, in the literature, most of the studies focused on absorption properties [6, 7, 11]. According to distribution of importance degrees in Table 1, most of the respondents rated these properties with the highest score, 5 (85.6% and 89.8% respectively). The ratio of women, who found these properties unimportant, was less than 1%.

Sense of dryness, soft surface and odour prevention had mean value of 4.7 and followed absorption and leakage prevention properties in terms of performance requirements. According to Table 1, at least 80% of the respondents gave the highest scores to these criteria. Other performance criteria namely breathability, having wings and permitting mobility had higher mean values than 4. At least half of the respondents found these criteria very important as performance characteristics. Different from the others, respondents gave less importance to being long, thick and long time usable.

In the statistical analysis, it was examined if the importance of performance characteristics changed with the age groups. According to Kruskal-Wallis test, only leakage prevention (Sig.=0.030) and having wings (Sig.=0.012) had statistically significant differences depending on the age groups, in the confidence level of 95%. According to Mann-Whitney U test results; respondents at the ages of 31-40 gave higher ratings to leakage prevention when compared to respondents of 21-30 ages and the differences between these groups were statistically significant (Sig.<0.05). Similarly, respondents of 36-40 age group gave higher ratings to having wings when compared to respondents in the ages of 21-30 (Sig.<0.05).

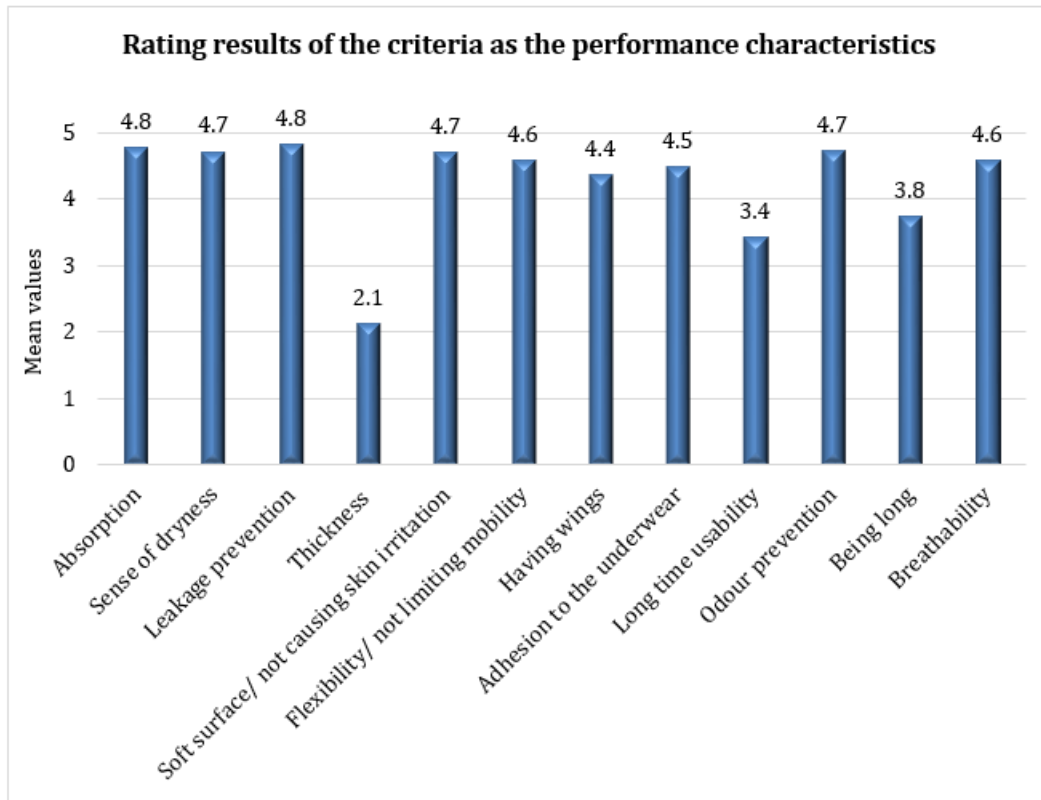


Figure 3. Mean values for performance characteristics of sanitary napkins

Table 1. Percentage distribution of importance degrees for performance characteristics

Performance criteria	Distribution of importance degrees (%)					Likert-Scale Mean Value	Likert-Scale St. Dev.
	1 not important	2	3	4	5 very important		
Absorption	0.2	0.8	4.2	9.2	85.6	4.8	0.57
Sense of dryness	0.6	1.0	4.8	12.2	81.4	4.7	0.65
Leakage prevention	0.4	0.8	3.6	5.4	89.8	4.8	0.55
Thickness	36.4	26.4	28.0	5.2	4.0	2.1	1.09
Soft surface/no skin irritation	0.6	0.8	5.4	13.4	79.8	4.7	0.66
Flexibility/ not limiting mobility	0.6	1.0	7.8	20.2	70.4	4.6	0.73
Having wings	0.8	3.4	13.0	22.0	60.8	4.4	0.89
Adhesion to the underwear	0.4	1.8	9.6	24.0	64.2	4.5	0.77
Long time usability	9.2	8.8	35.8	22.2	24.0	3.4	1.21
Odour prevention	0.6	0.4	5.4	12.0	81.6	4.7	0.63
Being long	3.8	6.4	32.4	25.0	32.4	3.8	1.09
Breathability	0.6	1.0	8.2	18.8	71.4	4.6	0.73

* Total number of respondents for each statement: 500

In the second question, the importance of the given options for selecting sanitary napkins, were investigated. The mean values for these options are given in Figure 4 and the percentage distributions for importance degrees are given in Table 2. According to Figure 4, respondents mostly decided to buy their sanitary napkins by focusing their performance properties. The least important factor in selecting sanitary napkins was having perfume. Respondents wanted the sanitary napkin to prevent odour (Figure 3) but they did not prefer a perfumed sanitary napkin that could suppress the odour (Figure 4). A similar result was obtained by Arugula et. al. (2017), in which the fragrance was rated as the least important selection parameter when compared to brand, price and comfort properties, by 500 students in Khammam/India [17]. According to Figure 4, respondents gave higher scores to being made of natural raw materials than price, brand and biodegradability. According to Kruskal-Wallis test results, performance properties, having perfume, being made of natural raw material and biodegradability ratings had statistically significant differences depending on the age groups at the 95% confidence level. According to Mann-Whitney U test, especially the age groups of 41-45 and 46-above gave higher ratings to being made of natural raw materials and biodegradability and 16-20 age group gave lower ranks to biodegradability when compared to

other age groups and the differences were statistically significant (Sig.<0.05). Also, 21-25 age group had a higher mean value when compared to other age groups for the “being perfumed” property (Sig.<0.05).

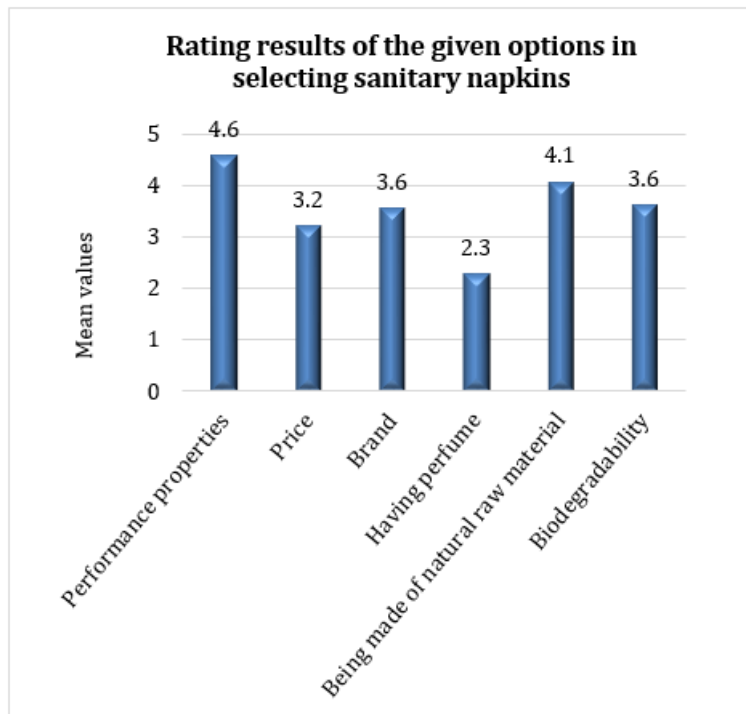


Figure 4. Mean values of sanitary napkin selection factors

Table 2. Percentage distribution of importance degrees for sanitary napkin selection factors

Options	Distribution of importance degrees (%)					Likert-Scale Mean Value	Likert-Scale St. Dev.
	1 not important	2	3	4	5 very important		
Performance properties	1.0	0.8	9.6	14.6	74.0	4.6	0.78
Price	11.4	14.2	31.0	25.6	17.8	3.2	1.23
Brand	7.0	8.8	29.2	29.8	25.2	3.6	1.16
Having perfume	37.0	21.4	25.8	6.8	9.0	2.3	1.28
Made of natural raw material	4.4	3.0	23.6	17.8	51.2	4.1	1.12
Biodegradability	9.0	7.4	30.4	17.6	35.6	3.6	1.28

* Total number of respondents for each statement: 500

In the last question of this part of survey, women rated the main problems of their existing sanitary napkins. The mean values to these problems are given in Figure 5 and the percentage distribution for importance degrees are given in Table 3. According to results in Figure 5, any of the problems did not get higher mean values than 3.5. The most common problems were the need of frequent changes, sense of wetness and leakage, that all of them were related to moisture management and absorption performance. According to Table 3, respondents also faced other problems, too, but in smaller quantities. For example, 32% of the respondents never experienced bacterial or fungal infections caused by sanitary napkins but the rest 68% at least rarely experienced this problem.

When the results were analyzed statistically, sense of wetness, allergy, stiffness and sense of fullness/foreign body were found to have statistically significant changes according to the age groups of respondents (Kruskal- Wallis test, sig.<0.05). It can be concluded that, especially sense of wetness was a more frequent problem for the 16-20 age group among the all age groups (Mann-Whitney U test, sig.<0.05, mean value for 16-20 age group: 4.4).

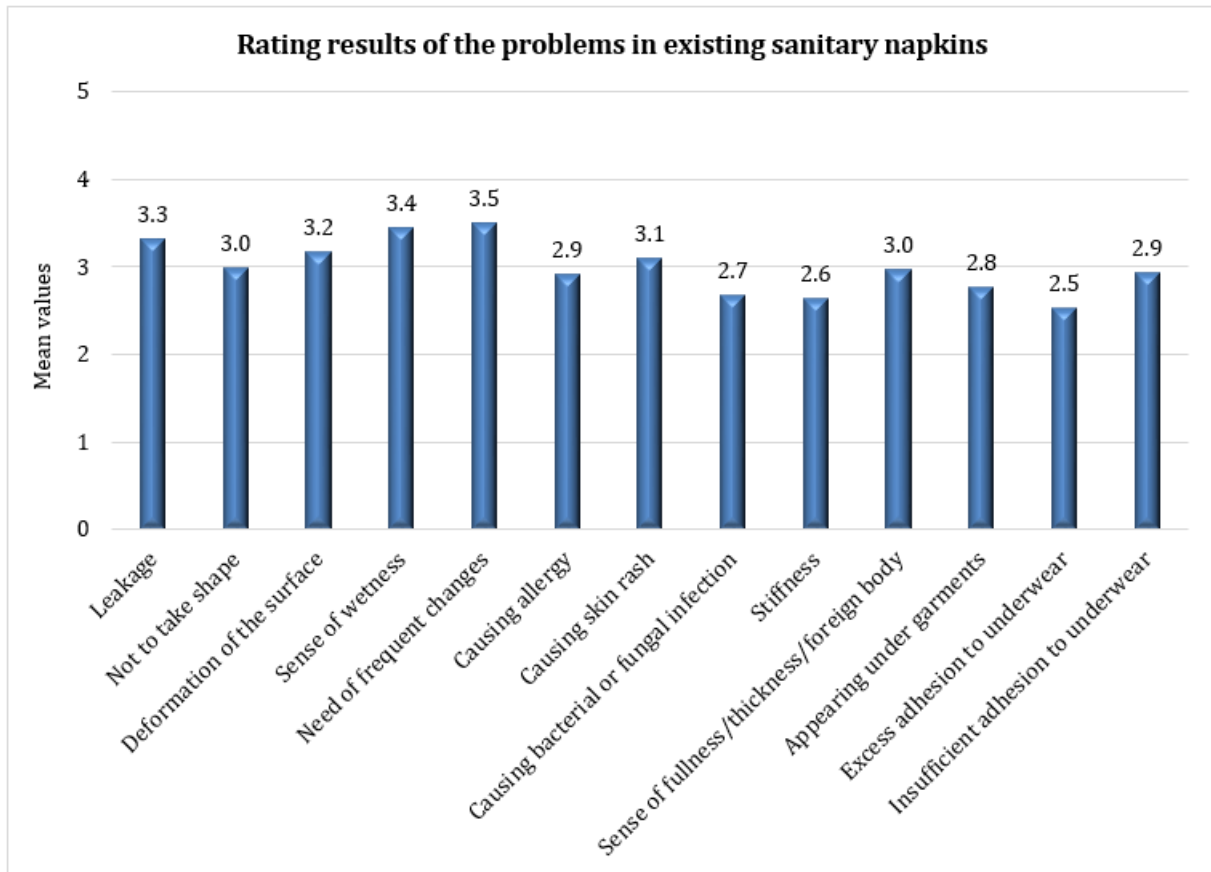


Figure 5. Mean values for problems of existing sanitary napkins

Table 3. Percentage distribution of importance degrees for problems of existing sanitary napkins

Problems	Distribution of importance degrees (%)					Likert-Scale Mean Value	Likert-Scale St. Dev.
	1 not important	2	3	4	5 very important		
Leakage	8.4	15.8	35.0	18.2	22.6	3.3	1.22
Not to take shape	10.2	21.0	41.0	15.4	12.4	3.0	1.13
Deformation of the surface	14.0	16.0	30.6	17.6	21.8	3.2	1.32
Sense of wetness	5.0	11.8	40.0	21.2	22.0	3.4	1.11
Need of frequent changes	3.2	10.0	42.2	23.4	21.2	3.5	1.03
Causing allergy	25.4	15.4	24.6	11.6	23.0	2.9	1.48
Causing skin rash	21.0	15.2	23.0	14.6	26.2	3.1	1.48
Cause bacterial /fungal infection	31.6	17.6	22.6	9.2	19.0	2.7	1.48
Stiffness	23.0	20.0	38.0	8.8	10.2	2.6	1.22
Fullness/thickness/foreign body	16.0	19.2	33.6	15.0	16.2	3.0	1.28
Appearing under garments	22.0	21.8	29.6	11.2	15.4	2.8	1.33
Excess adhesion to underwear	28.0	22.0	28.2	12.6	9.2	2.5	1.27
Insufficient adhesion to underwear	19.0	19.8	28.0	15.4	17.8	2.9	1.35

* Total number of respondents for each statement: 500

3.3 Functional properties to be added to sanitary napkins

In this part of the survey, it was investigated what new and functional properties could be added to sanitary napkins. In Figure 6, the functional property preferences of respondents are given in terms of frequencies. Respondents were able to choose more than one option. According to the results, most of the respondents wanted to have antibacterial property (316 women). 104 of the total respondents would like to use a sanitary napkin with painkilling property. The use of topical painkillers in the topsheet of sanitary napkins may help the vulva related pains of users and this can result with a niche industry within sanitary napkin production. The respondents do not prefer the novel properties such as reusability, self-warming property, moisturizing property and drug delivery.

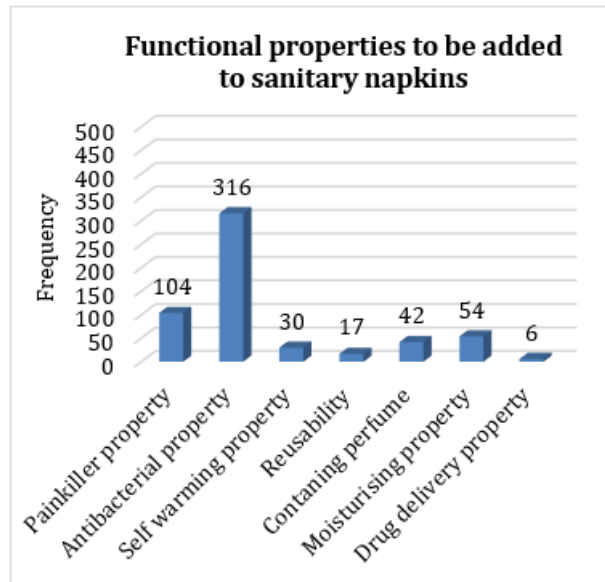


Figure 6. Functional properties to be added to sanitary napkins

Also, the approach of women to a panty shaped sanitary napkin was evaluated. According to Figure 7.a, 66% of the respondents would not like to use a panty shaped sanitary napkin. Most of the respondents stated that it could cause difficulties in changing the sanitary napkin (Figure 7.b).

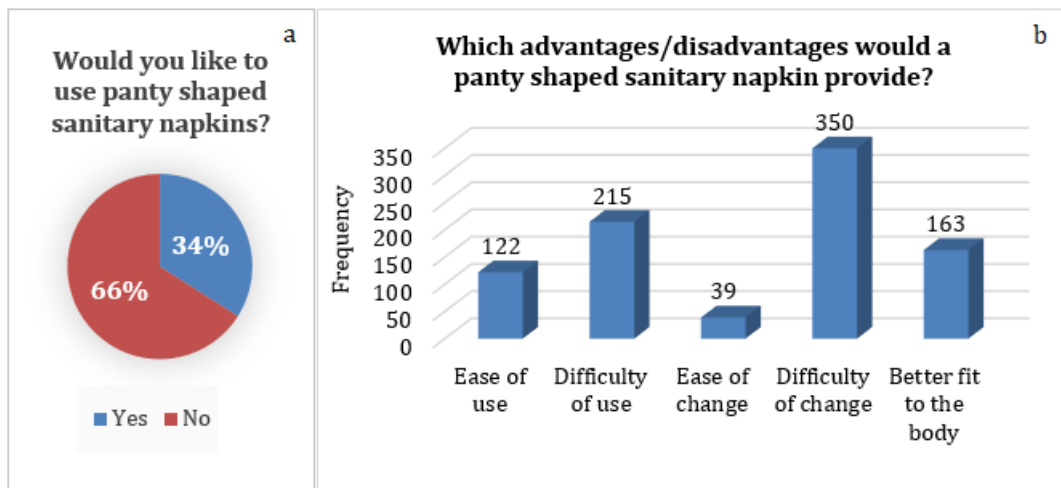


Figure 7. Approach of women to panty shaped sanitary napkin design

According to Figure 8.a, 85% of respondents thought that there were harmful chemicals in sanitary napkins. Therefore, 96% of them would like to use sanitary napkins with natural raw materials (Figure 8.b). They thought that sanitary napkins with natural raw material were less harmful to their skins (372 respondents, Figure 8.c). It can be concluded that respondents do not trust their sanitary napkins in terms of health.

Statistical analysis was performed to determine if there were any differences in the ratings of “being made of natural raw materials” and “biodegradability” statements (Table 2), depending on the thoughts of “harmful chemicals in sanitary napkins” (Figure 8.a). According to the Kruskal-Wallis test, there were not any significant differences between the mean values of “being made of natural raw materials” and “biodegradability”, depending on the thought of harmful chemicals. Also respondents who stated that they would like to use sanitary napkins made of natural raw materials because of being less harmful to their skin (Figure 8.c), gave higher ratings to the “being made of natural raw materials” in the Table 2 (Sig.< 0.05). In addition, respondents who stated that they would like to use sanitary napkins made of natural raw materials because of degrading in nature faster (Figure 8.c), gave higher ratings to the “biodegradability” in the Table 2 (Sig.< 0.05).

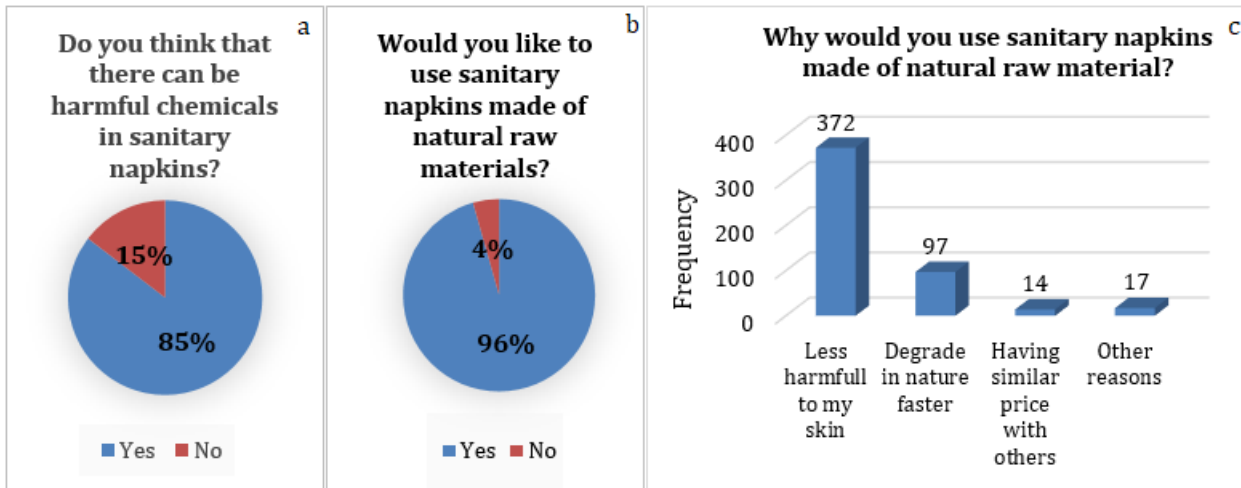


Figure 8. Perception of women about the content of sanitary napkins

Almost half of the respondents stated that the shape, size and grabbing of wings were sufficient and the sanitary napkin fitted well on the underwear (Figure 9).

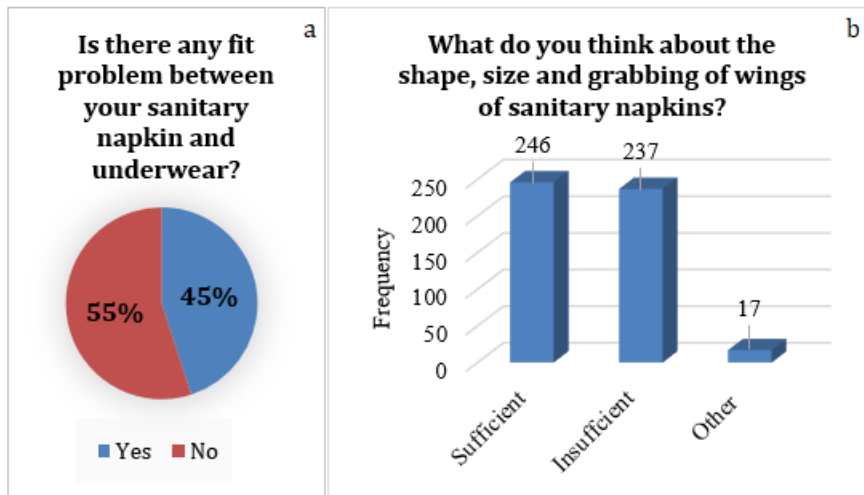


Figure 9. Wings and fit properties of existing sanitary napkins

3.4 Sanitary napkin usage habits

In this part of the study, the usage and disposal habits of the participants were determined. Firstly, sanitary napkin changing periods were questioned for the first 3 days of menstruation (the heaviest bleeding days) and the rest days. The results for these questions are given in Figure 10.a. According to the figure, respondents change their sanitary napkins in 2, 3 and 4 h periods, in the first 3 days of menstruation. After 3 days, changing period increases to 5-12 h, mostly. According to Figure 10.b, wet sensation, leakage and odour are the most prominent reasons for changing the sanitary napkin. Statistical analysis was performed to determine if the sanitary napkin changing periods (Figure 10.a) were related to the problems in the existing sanitary napkins (Figure 5). According to Kruskal-Wallis test results, only insufficient adhesion had significant differences depending on the sanitary napkin changing periods for both first 3 days and after 3 days (sig.<0.05). Also surface deformation of sanitary napkins was different for changing periods of 3 hours and 4 hours after the first 3 days of menstruation (Sig.< 0.05). Therefore, any statistically significant difference was not determined between the mean values of other problems depending on the sanitary napkin changing periods (Sig.>0.05).

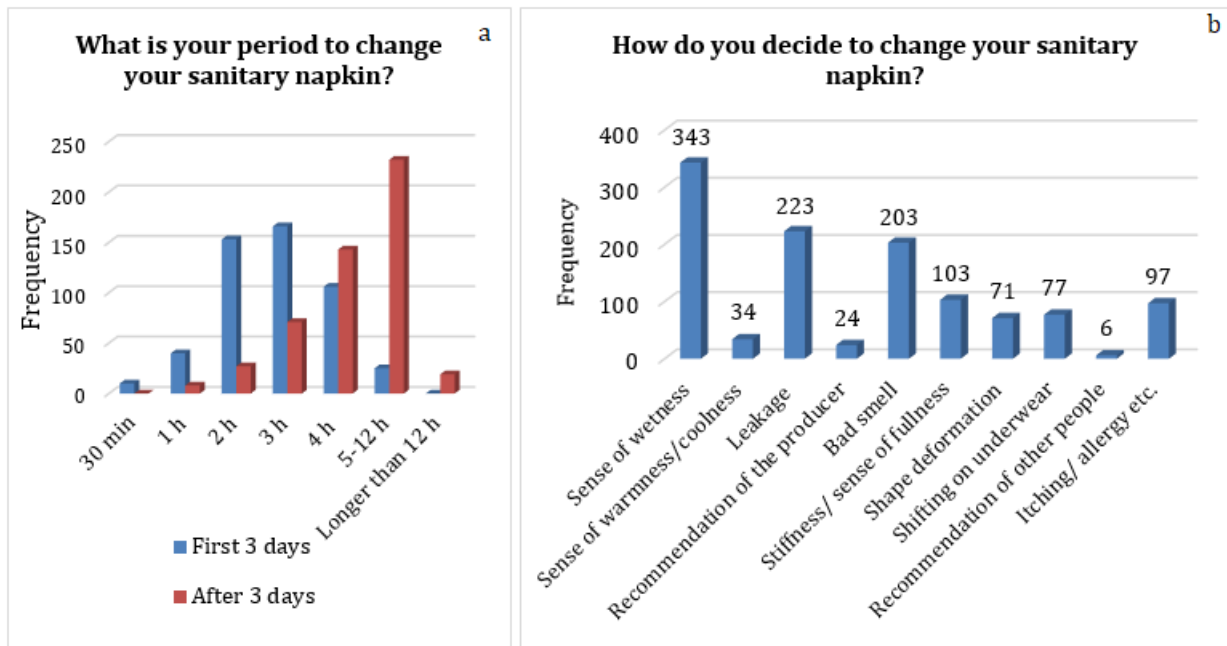


Figure 10. Periods of changing sanitary napkins

Respondents' disposal habits are summarized in Figure 11. Figure 11.a shows that 94% of respondents threw their sanitary napkins to the trash and 6% of them threw it to the specially designed containers. Figure 11.b shows that, most of the respondents wrapped their sanitary napkins to the next napkin's cover before throwing it to the trash. It can be concluded that, to protect the environment, it is not enough to produce natural and biodegradable sanitary napkins, but also the covers of the sanitary napkins should be biodegradable. The disposal of the sanitary wastes, including sanitary napkins and other materials (cotton, tampon etc), was explored by Nyoni et. al. (2011) too, for Zimbabwean women. Different from the trend in Turkey, only 28% of 200 Zimbabwean women threw their sanitary wastes in the trash. Other methods for disposal were burning, throwing it in the toilet, washing etc. [16].

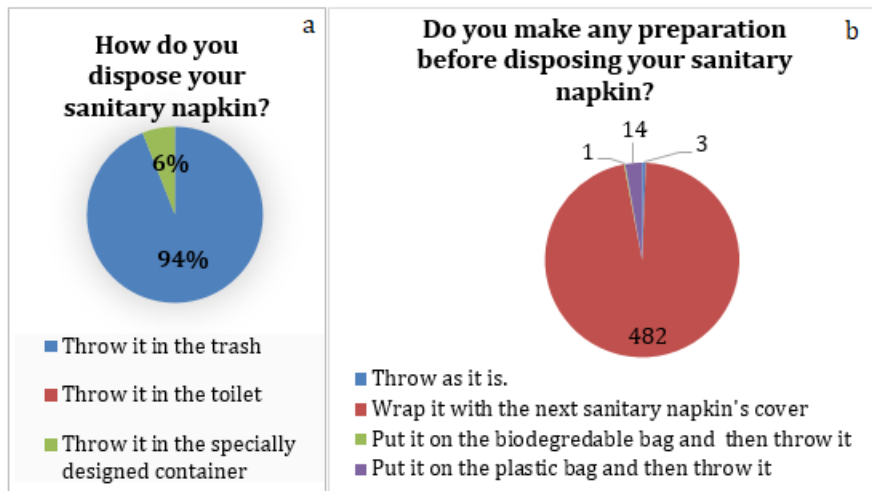


Figure 11. Disposal habits

3.5 Consuming preferences

In the last part of the survey, sanitary napkin consuming preferences of women were detected. This information is gathered together to provide information to the producers. According to Figure 12.a, women mostly bought their sanitary napkins from markets. In contrary with the expectations of the author, pharmacy and the internet were the least preferred sellers. According to Figure 12.b, women saw the sanitary napkin promotions mostly on the television and according to Figure 12.c only 6% of respondents were influenced by promotions. Most of the women preferred their sanitary napkins according to their experiences. Also, Figure 13.a shows that bad performance was the most effective criterion in changing the existing sanitary napkin.

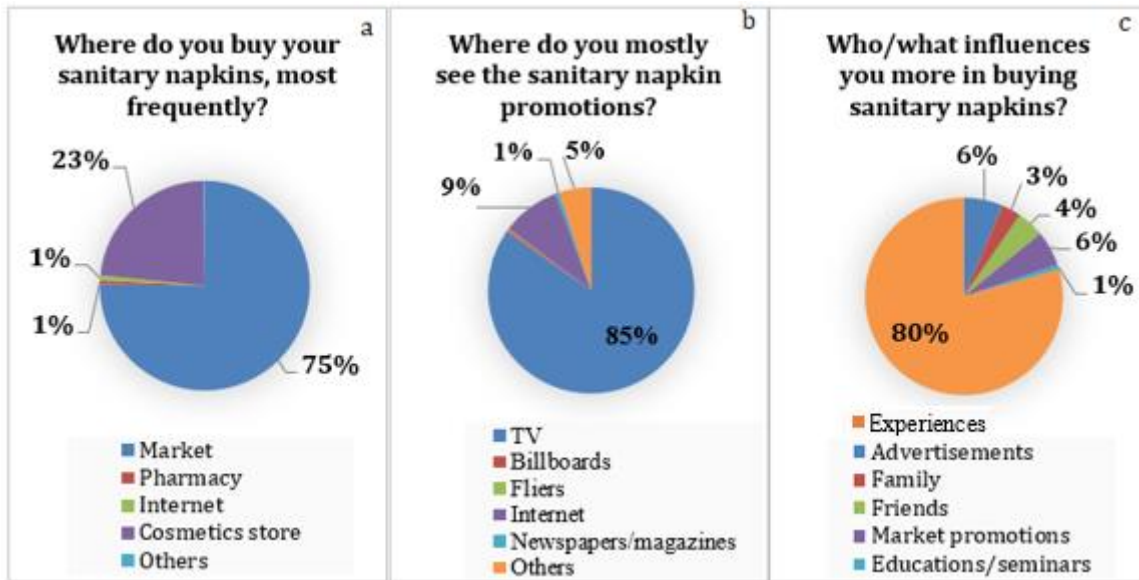


Figure 12. Sanitary napkin buying preferences and the affecting factors

According to Figure 13.b and c, sanitary napkins were accessible in Turkey and most of the respondents thought that (67%) they were affordable. When this result was compared with the survey studies in the literature, it was seen that Turkish participants found the affordability of sanitary napkins quite high. In the study of Adika et. al. (2011), 66.4% of 140 participants who were adolescent school girls in Nigeria, stated that the sanitary napkins were expensive or too expensive [22]. Similarly, it was determined that 57% of the 500 students in Khammam/India was not satisfied with the price of sanitary napkins [17].

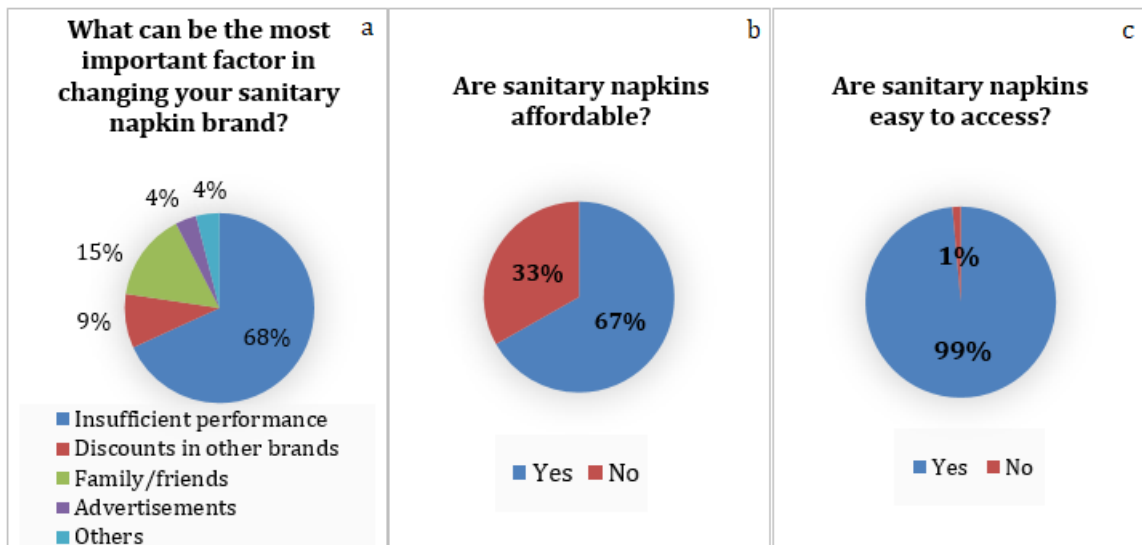


Figure 13. Sanitary napkin preferences

Figure 14 shows the methods used by women during menstruation. All of the respondents used sanitary napkins but some of them also used other methods such as tampons, reusable cloths and baby diapers.

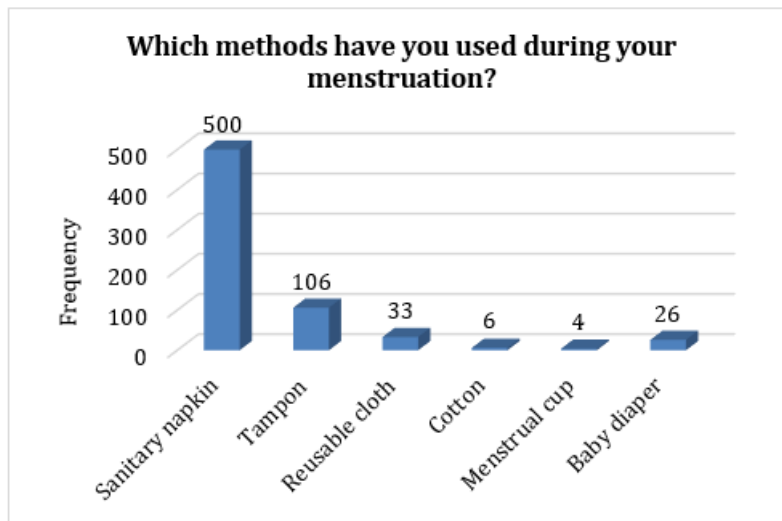


Figure 14. Methods used during menstruation

4. Discussion and Conclusion

In this study, expectations from sanitary napkins, perception of sanitary napkin performance characteristics, functional property needs and usage habits of 500 women around Turkey were evaluated, in details.

The most important performance requirements from sanitary napkins were determined as absorptivity, leakage prevention, dry sense, soft surface and odour prevention. The most common problems of respondents were found to be wetness, leakage and need of frequent changes. Despite the fact that the use of superabsorbent polymers enhanced the absorption and leakage prevention of sanitary napkins, the sense of dryness and leakage prevention are not fully met in existing sanitary napkins. Therefore, in further studies, the gelation property of the absorbent layer should be enhanced and also some studies should be performed on the moisture management properties of upper layers, namely topsheet and acquisition-distribution layer. It is known that, moisture and wet sensation in genital area can cause skin irritation and dermatitis [30]. According to survey results, women prefer a sanitary napkin with higher performance and it means that they can spent more money for a better choice. Also, there were statistically significant differences between the ratings of some statements depending on the age groups of respondents, such as leakage prevention and having wings ratings as performance criteria.

Survey results also stated that the most important functional property to be added to sanitary napkins was antibacterial property. This property could help odour prevention. Respondents did not prefer perfume on sanitary napkins to hide the odour but they wanted an antibacterial system to solve this problem radically. Herein, care should be taken to avoid from deterioration of skin flora. Therefore, the absorbent layer can be targeted to give antibacterial property to inhibit bacterial growth in menstrual residue instead of upper layers, which are in contact with the skin. Considering the usage time of a sanitary napkin, the price-benefit ratio should be adjusted carefully.

Another issue that the survey pointed out is the insufficient trust of respondents to their sanitary napkins. They think that there can be harmful chemicals in sanitary napkins and it can give damage to their skin. Therefore, they want to use sanitary napkins with natural raw materials. It is thought that, this result is related to increasing number of promotions on TV about the organic sanitary napkins. In the literature, there are some studies, which showed that sanitary napkins contain harmful dioxins [31, 32] but these studies are limited. More studies should be done to detect if the amount of these materials are in harmful levels. In this context, in order to make a right decision, the resistance to bacterial growth, comfort levels, the pesticide and chemical requirements, environmental damage and the extinction time in nature of both natural raw material and synthetic raw material for sanitary napkins should be compared.

According to survey results, the sanitary napkin changing frequencies are related to the period of menstruation. Sanitary napkin changing frequency can be evaluated from different perspectives. The first perspective is related to waste load. According to the results, sanitary napkins are mostly thrown in the trash after wrapping with insoluble cover material or plastic bags. Therefore, frequent changes increase the waste load even the sanitary napkin itself is made of biodegradable material. For this reason, biodegradable sanitary napkin producers are recommended to produce the cover sheath with biodegradable materials by taking into account the women's usage habits. On the other hand, longer use of the sanitary napkins (eg. longer than 12 hours) was hypothesized

to cause leakage, deformation, rash and allergy of the skin etc., by the author. However, according to the statistical analysis results, significant differences were not found for most of the existing problems depending on the sanitary napkin changing period.

As known, insufficient adhesion of sanitary napkin on the underwear can cause shifting, where the excessive adhesion can result with delamination of sanitary napkin layers during removal. Women with both problems also participated in the survey. Therefore, the adhesive amount on the backsheet layer should be optimized to overcome these problems.

In the last part of the survey, women's sanitary napkin purchase preferences were collected to serve the market in directing advertising/promotion works. It is expected that this information will contribute to the effective promotion of more user-friendly and environmentally friendly products.

Although this study cover women of different ages from all regions of Turkey, women who are not ashamed of sharing their private information and who had access to the internet, participated this survey. This constitutes a realistic limitation of the study. The study can be broadened by using different samples, in the further studies.

Acknowledgement

This study is completed with the supports of 500 women respondents. Author thanks all of the respondents.

References

- [1] Wang, L. 2001. Sanitary napkins. pp. 21-34. Osada, Y., Kajiwara, K., ed. Gels Handbook, Academic Press, USA.
- [2] Trickey, R. 2003. Women, Hormones and the Menstrual Cycle. Griffin Press, South Australia.
- [3] Ajmeri, J.R, Ajmeri, C.J. 2016. Developments in the Use of Nonwovens for Disposable Hygiene Products. pp. 473-496. Kellie, G., ed. Advances in Technical Nonwovens, Woodhead Publishing, England.
- [4] Das, D. 2014. Composite Nonwovens in Absorbent Hygiene Products. Das, D., Pourdeyhimi, B., ed. Composite Nonwoven Materials: Structure, Properties and Applications, Elsevier, England.
- [5] Pohlmann, M. 2016. Design and Materials Selection: Analysis of Similar Sanitary Pads for Daily Use. International Journal of Engineering Research and Applications, 6(11), 74-79.
- [6] Das, A., Kothari, V. K., Makhija, S., Avyaya, K. 2008. Development of High-Absorbent Light-Weight Sanitary Napkin. Journal of Applied Polymer Science, 107(3), 1466-1470.
- [7] Karakurd Elma, S., Kaynak, I., Nohut, S., Daşdemir, M. 2018. Development of Novel Sanitary Napkin Airlaid Absorbent Core Material with Improved Liquid Acquisition Performance. 7th International Technical Textiles Congress, 10-12 October, Izmir.
- [8] Wijesingha, R.A.N.S., Perera, M.A.I. 2017. Developing Sanitary Napkins Using Corn Husk Fibres. Proceeding of the 15th Open University Research Sessions OURS 2017, 129-132.
- [9] Barman A., Kathar P. M. 2017. Development of Eco-friendly Herbal Finished Sanitary Napkin. International Journal for Innovative Research in Science & Technology, 4(1), 183-189.
- [10] Mishra, S., Pandey, R., Singh, M. K. 2016. Development of Sanitary Napkin by Flax Carding Waste as Absorbent Core with Herbal and Antimicrobial Efficiency. International Journal of Science, Environment and Technology, 5, 404-411.
- [11] Yadav, S., Illa, M. P., Rastogi, T., Sharma, C. S. 2016. High Absorbency Cellulose Acetate Electrospun Nanofibers for Feminine Hygiene Application. Applied Materials Today, 4, 62-70.
- [12] Dupuis, D., Rouse, D. R., Guidoin, R., King, M. W. 1998. A Novel Approach to Measuring Fluid Flow in Incontinence Pads. Canadian Textile Journal, 115, 33-36.
- [13] Hong, K. H., Kim, S. C., Kang, T. J., Oh, K. W. 2005. Effect of Abrasion and Absorbed Water on the Handle of Nonwovens for Disposable Diapers. Textile Research Journal, 75(7), 544-550.
- [14] Abou-Taleb, H. A. 2013. Design and Development of Reusable Cloth Diapers. International Research Journal on Engineering, 1(1), 1-18.
- [15] Yaman, N., Senol, M. F., Tayyar, A. E. 2007. Alternative Test Methods for Assessing the Mechanical Properties of Disposable Diapers. Fibres and Textiles in Eastern Europe, 15, 2, 80.

- [16] Nyoni, A. B., Sibanda, P., Nkiwane, L. C., Gonde, P. 2014. Performance Characteristics of Local and Imported Sanitary Pads. *Zimbabwe Journal of Science and Technology, Special Issue 2011(2014)*, 1-9.
- [17] Arugula, P., Paramasivam, S. K., Kanuri, N., Srirangam, A., Vemuluri, M. 2017. Perception on Use of Sanitary Napkins among Students in Khammam Locality: A Survey. *Indian Journal of Pharmacy Practice*, 10(2), 133-136.
- [18] Hennegan, J., Dolan, C., Steinfield, L., Montgomery, P. 2017. A Qualitative Understanding of the Effects of Reusable Sanitary Pads and Puberty Education: Implications for Future Research and Practice. *Reproductive Health*, 14(1), 78.
- [19] Goyal, V. 2016. Scope and Opportunities for Menstrual Health and Hygiene Products in India. *International Research Journal of Social Sciences*, 5(7), 18-21.
- [20] Baseline survey report on menstrual hygiene management. 2014. http://www.snv.org/public/cms/sites/default/files/explore/download/girls_in_control_baseline_report_-_tanzania.pdf (Access Date: 19.06.2019)
- [21] Market survey of menstrual hygiene items. 2015. <https://www.elrha.org/wp-content/uploads/2015/01/Final-Report-MHM-Market-Survey-Analysis.pdf> (Access Date: 19.06.2019)
- [22] Adika, V. O., Yabga, J., Apiyanteide, F., Ologidi, P., Ekpo, K. E., 2011. Perception and Behaviour on Use of Sanitary Pads during Menstruation among Adolescent School Girls in Bayelsa State, Nigeria. *Advances in Applied Science Research*, 2(6), 9-15.
- [23] Scott, L., Montgomery, P., Steinfield, L., Dolan, C., Dopson, S. 2013. Sanitary Pad Acceptability and Sustainability Study. <https://www.doublexeconomy.com/wp-content/uploads/2010/09/7PageReport.pdf>, (Access Date: 19.06.2019)
- [24] Baş, T. 2008. Anket. Seçkin Yayıncılık, Turkey.
- [25] Atasagun, H. G., Öner, E., Boyacı, B., Okur, A. 2019. Underwear Purchasing Behavior of Turkish Consumers and a Quality Function Deployment Application. *Tekstil ve Mühendis*, 26(114), 168-175.
- [26] TIK (Turkish Statistical Institute), Population by years, age group and sex 1935-2019. 2019. <http://www.turkstat.gov.tr/Start.do;jsessionid=mxDjpFYQ4L2q5hTyy04phv5vz19G3Sm258vYC2qD39dpf4VnNxJy!-1352624619> (Access Date: 02.04.2020)
- [27] Coşkun, R., Altunışık, R., Yıldırım, E. 2017 (9th press). *Sosyal Bilimlerde Araştırma Yöntemleri*. Sakarya Kitabevi, Turkey.
- [28] Malhotra, N., Birks, D., 2007 (3rd ed.). *Marketing Research: An Applied Approach*. Pearson Education Limited, England.
- [29] Nunnally, J.C., Bernstein, I.H. 1994 (3rd ed.). *Psychometric Theory*. McGraw-Hill, New York.
- [30] Runeman, B. 2008. Skin Interaction with Absorbent Hygiene Products. *Clinics in Dermatology*, 26(1), 45-51.
- [31] Ishii, S., Katagiri, R., Kataoka, T., Wada, M., Imai, S., Yamasaki, K. 2014. Risk Assessment Study of Dioxins in Sanitary Napkins Produced in Japan. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 70(1), 357-362.
- [32] Shin, J. H., Ahn, Y. G. 2007. Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzo-furans in Sanitary Products of Women. *Textile Research Journal*, 77(8), 597-603.

Appendix. Survey Form

A. Demographic information

A.1 Age

A.2 Accommodation

A.3 Occupation

B. Expectations from sanitary napkins

B.1 Performance requirements

Please rate the importance of the below given criteria as the performance characteristics.						
Performance criteria		1-not important	2	3	4	5- very important
1	Absorption					
2	Sense of dryness					
3	Leakage prevention					
4	Thickness					
5	Soft surface/ not causing skin irritation					
6	Flexibility/ not limiting mobility					
7	Having wings					
8	Adhesion to the underwear					
9	Long time usability					
10	Odour prevention					
11	Being long					
12	Breathability					

B.2 Options for selecting sanitary napkin

Please rate the importance of the below given options in selecting sanitary napkin.						
Options		1-not important	2	3	4	5- very important
1	Performance properties					
2	Price					
3	Brand					
4	Having perfume					
5	Being made of natural raw material					
6	Biodegradability					

B.3 Main problems in existing sanitary napkins

Please rate the most important problems in existing sanitary napkins.						
Problems		1-not important	2	3	4	5- very important
1	Leakage					
2	Not to take shape					
3	Deformation of the surface					
4	Sense of wetness					
5	Need of frequent changes					
6	Causing allergy					
7	Causing skin rash					
8	Causing bacterial or fungal infection					
9	Stiffness					
10	Sense of fullness/thickness/foreign body					
11	Appearing under garments					
12	Excess adhesion to underwear					
13	Insufficient adhesion to underwear					

C. Functional properties to be added to sanitary napkins

C.1 Which functional property would you prefer to be added to sanitary napkins?

- Painkiller property
- Antibacterial property
- Self-warming property
- Reusability
- Containing perfume
- Moisturizing property
- Drug delivery property

C.2 Would you like to use panty shaped sanitary napkins?

Yes/No

C.3 Which advantages/disadvantages would a panty shaped sanitary napkin provide you?

- Ease of use
- Difficulty of use
- Ease of change
- Difficulty of change
- Better fit to the body

C.4 Do you think that there can be harmful chemicals in sanitary napkins?

Yes/No

C.5 Would you like to use sanitary napkins made of natural raw materials?

Yes/No

C.6 Why would you use sanitary napkins made of natural raw material?

- Less harmful to my skin
- Degrade in nature faster
- Having similar price with others
- Other reasons

C.7 What do you think about the shape, size and grabbing of wings of sanitary napkins?

- Sufficient
- Insufficient
- Other

C.8 Is there any fit problem between your sanitary napkin and underwear?

Yes/No

D. Sanitary napkin usage habits

D.1

What is your period to change your sanitary napkin?	First 3 days	After 3 days
30 min		
1 h		
2 h		
3 h		
4 h		
5-12 h		
Longer than 12 h		

D.2 How do you decide to change your sanitary napkin?

- Sense of wetness
- Sense of warmness/coolness
- Leakage
- The recommendation of the producer
- Bad smell
- Stiffness/ sense of fullness
- Shape deformation

- Shift of the sanitary napkin on underwear
- The recommendation of other people
- Itching/ allergy etc.

D.3 How do you dispose your sanitary napkin?

- Throw it in the trash
- Throw it in the toilet
- Throw it in the specially designed container

D.4 Do you make any preparation before disposing your sanitary napkin?

- Throw as it is.
- Wrap it with the next sanitary napkin's cover
- Put it on the biodegradable bag and then throw it
- Put it on the plastic bag and then throw it

E. Sanitary napkin preferences

E.1 Where do you buy your sanitary napkins, most frequently?

- Market
- Pharmacy
- Internet
- Cosmetics store
- Others

E.2 Where do you mostly see the sanitary napkin promotions?

- TV
- Billboards
- Fliers
- Internet
- Newspapers/magazines
- Others

E.3 Who/what influences you more in buying sanitary napkins?

- Advertisements
- Family
- Friends
- Market promotions
- Educations/seminars
- Experiences

E.4 What can be the most important factor in changing your sanitary napkin brand?

- Insufficient performance
- Discounts in other brands
- Recommendations of family/friends
- Advertisements
- Others

E.5 Are sanitary napkins affordable?

Yes/No

E.6 Are sanitary napkins easy to access?

Yes/No

E.7 Which methods have you used during your menstruation?

- Sanitary napkin
- Tampon
- Reusable cloth
- Cotton
- Menstrual cup
- Baby diape

Tatlı Su Midyelerine (*Unio mancus*) İmidakloprit Uygulanmasının Solungaç ATPaz Aktiviteleri Üzerine Etkisi

Miraç Uçkun¹ , Aysel Alkan Uçkun*² 

¹ Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği, ADIYAMAN

*² Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği, ADIYAMAN

(Alınış / Received: 02.03.2021, Kabul / Accepted: 12.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

ATPaz,
İmidakloprit,
Tatlısu midyeleri,
Unio mancus

Öz: Dünya çapında yaygın olarak kullanılan sistemik bir neonikotinoid insektisit olan imidaklopritin (IMI) tatlı su kütlelerine karışması, ekosistem sağlığı açısından endişe uyandırmaktadır. IMI'nin hedef dışı organizmalar olan tatlı su midyeleri üzerindeki ölümcül olmayan etkileri hakkında bilgi eksikliği vardır. Bu çalışmada, 96 saat boyunca dört IMI konsantrasyonuna (1.25, 12.5, 125 ve 1250 µg AI L⁻¹) maruz kalan tatlı su midyelerinde (*Unio mancus*) bu böcek ilacının potansiyel toksik etkilerini belirlemek amaçlanmıştır. Bunun için midyelerin toksik kirleticilerle ilk etkileşim organı olan solungaçlarında Na⁺/K⁺-ATPaz, Mg²⁺-ATPaz, Ca²⁺-ATPaz ve toplam ATPaz aktiviteleri değerlendirilmiştir. IMI maruziyetinin, bütün ATPaz türlerini kontrole göre önemli oranda inhibisyona uğrattığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, IMI'nin ATPaz'ların aktivitesini bozarak hücrelerde iyon homeostazını ve enerji sentezini yıkıcı bir etkiye sahip olduğu, bunun da midyelerin genel metabolizmasını etkileyebileceği söylenebilir. Sonuçlarımız, tatlı su ekosistemlerinde yaşayan midyelerin IMI'ye maruz kalma nedeniyle zarar görebilecekleri olası sonuçlar konusunda bir erken uyarı verme niteliğindedir.

Effect of Imidacloprid Application to Freshwater Mussels (*Unio mancus*) on Gill ATPase Activities

Keywords

ATPase,
Imidacloprid
Freshwater mussels,
Unio mancus

Abstract: The mixing of imidacloprid (IMI), a systemic neonicotinoid insecticide widely used worldwide, into freshwater bodies raises concerns for ecosystem health. There is a lack of information about the non-lethal effects of IMI on freshwater mussels that are non-target organisms. In this study, it was aimed to determine the potential toxic effects of this insecticide on freshwater mussels (*Unio mancus*) exposed to four IMI concentrations (1.25, 12.5, 125 and 1250 µg AI L⁻¹) for 96 hours. For this purpose, Na⁺/K⁺-ATPase, Mg²⁺-ATPase, Ca²⁺-ATPase and total ATPase activities were evaluated in the gills of mussels, which are the first organ of interaction with toxic pollutants. It has been observed that IMI exposure significantly inhibited all ATPase types compared to control. As a result, it can be said that IMI has a destructive effect on ion homeostasis and energy synthesis in cells by disrupting the activity of ATPases, which may affect the general metabolism of mussels. Our results provide an early warning of possible consequences that mussels living in freshwater ecosystems could be harmed by exposure to IMI.

*İlgili Yazar: ayseluckun@gmail.com

1. Giriş

Pestisitler, önemli ekolojik etkileri olan çok çeşitli organik mikro kirleticiler arasında yer almaktadır. Pestisitler, çiftlik alanlarından, şehir altı çimlerinden veya yol kenarındaki bentlerden gelen yağmur suyu akışıyla en yakın dere akıntısına ve nehirlere taşınır. Bazen haşere kontrol faaliyetinin bir parçası olarak su yollarına bile püskürtülürler. Yaygın olarak kullanılan pestisitler çevreyi kontamine ettiklerinde, orada yaşayan canlı organizmaları tehdit edecek boyutta birikebilirler [1]. Neonikotinoid grubu insektisit olan imidakloprit (IMI) en yaygın kullanılan pestisitlerden biridir. IMI; pirinç hunileri, yaprak bitleri, tripler, beyaz sinekler, termitler, çim böcekleri, toprak böcekleri ve bazı böcekler dahil olmak üzere emici böceklerin kontrolü için toprak, tohum ve yaprak uygulamalarında kullanılır [2]. Aktif kimyasal, böceğin sinir sistemindeki uyarıların iletimini engelleyerek çalışır. Nikotinik asetilkolin reseptörü (nAChR) üzerindeki bağlanma, asetilkolin nörotransmitterinin birikmesine yol açarak böceğin felç olmasına ve ölümüne yol açar [3]. IMI suda oldukça çözünür olduğundan, kullanıldığı bölgeden sucul alanlara kolayca taşınır, bu nedenle burada yaşayan böcek ve kabuklu türlerini hedefleyerek hem ölümcül hem de ölümcül olmayan etkilere yol açar [4]. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) [5], suda yaşayan organizmaların korunması için yüzey suyundaki kabul edilebilir IMI konsantrasyonunu 1.05 mg L⁻¹ olarak belirlemiştir. Ancak, dünyanın farklı su ortamlarında yüzey suyundaki IMI konsantrasyonlarının kilavuz değerlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Miranda vd. (2011) [6], IMI'nin diğer neonikotinoidlere kıyasla hedef olmayan organizmalar üzerinde ciddi etkileri teşvik etme konusunda daha büyük bir risk sunduğunu bildirmiştir.

Midyeler, uzun ömürlü, kozmopolit, hareketsiz ve dipten beslenen canlılar olduğundan, sucul ortamlarda kimyasal kirletici maddelerin ve fiziksel değişikliklerin değerlendirilmesinde kullanılan yararlı biyogöstergelerdir [7, 8]. *Unio mancus* (Lamarck 1819), Atatürk Baraj Gölü'nde en yaygın bulunan tatlısu midye türüdür. Bu çalışmada, *U. mancus*, biyogösterge tür olarak seçilmiştir. Sucul organizmaların solungaçlarındaki doku hasarı, toksik maddelerle temas halinde olduklarında kolaylıkla gözlenir. Solungaç yüzeyi, tüm vücut yüzey alanının yarısından fazlasını temsil eder. Bu önemli organ çok işlevlidir ve sucul canlılarda ozmoregülasyon, azotlu atık atılımı, asit-baz dengesi ve solunumdan sorumludur [9]. Adenozin trifosfatlar (ATPazlar), zara bağlı enzimlerdir ve iyonları biyolojik zarlardan geçirirler, böylece hücre içindeki hareketlerini düzenlerler. ATPazlar, pestisitler ve ilaçlar gibi organik kirleticilerin toksisitesine duyarlı olduklarından, suda yaşayan organizmalardaki kirlilik stresinin değerlendirilmesinde yararlı biyokimyasal belirteçler olarak kullanılırlar [10]. Literatürde, tüm dünyada en yaygın pestisit olarak kullanılan IMI'nin *Unio mancus* tatlısu midyeleri üzerine olan etkisi hakkında çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, IMI'nin ticari formuna maruz kalan tatlı su midyelerinin solungaçlarında ATPaz aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Hayvanlar ve deney koşulları

Haziran 2019'da tatlı su midyesi *U. mancus* örnekleri bir balıkçı tarafından Atatürk Baraj Gölü'nden toplanmıştır. Toplanan midyeler, baraj gölü suyu ile doldurulmuş plastik konteynerler ile uygun koşullar altında hızlı bir şekilde laboratuvara nakledilmiştir. Midyeler laboratuvara sevk edildikten sonra, 15 gün boyunca damacana/pet su ile doldurulmuş 50 L hacimli polikarbonat tank içerisinde bekletilerek laboratuvar koşullarına adaptasyonu sağlanmıştır. Tank bir hava pompası ile sürekli olarak havalandırılmış ve midyeler 20 ± 1 °C'de 12/12 saat aydınlık/karanlık döngüsünde tutulmuştur. Midyeler adaptasyon sırasında, sucul omurgasızlar için özel üretilmiş ticari konsantre fitoplankton (Roti-Rich™) ile üç günde bir beslenmiştir.

2.2. Toksikite testleri

15 günlük adaptasyon sürecinden sonra IMI'nin *U. mancus* üzerindeki subletal etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla 1 kontrol ve 4 maruziyet grubu olmak üzere toplam 5 uygulama grubu kurulmuştur. Tüm test grupları üç tekrarlı olacak şekilde oluşturulmuştur. Bu amaçla, 35x25x15 cm boyutlarında 10 L kapasiteli polietilen propilen tanklara her doz için kendine ait 4 L pestisit (test) solüsyonu ve 4'er adet midye bırakılarak deney düzeneği kurulmuştur (Her bir tekrar grubu için 4 hayvan, her bir dozun 3 tekrarlı grubunda toplam 12 hayvan kullanılmıştır, n=12). Test solüsyonu içeren tankların akvaryum hava pompası yardımıyla sürekli havalandırılması sağlanmıştır. Deney esnasında midyeler beslenmemiştir. Kontrol ve uygulama gruplarına ait su numunelerinin sıcaklığı, çözünmüş oksijen yüzdesi, pH ve iletkenliği, deneylerin başlangıcında (0. saat) bir multiparametre cihazı (YSI Pro Plus Çoklu Parametre) kullanılarak ölçülmüştür. Ortalama pH, iletkenlik, sıcaklık ve çözünmüş oksijen değerleri sırasıyla 7.62 (7.54 - 7.70), 27.30 µS cm⁻¹ (24.75 - 29.85), 17.1 °C (16.9 - 17.3) ve 7.10 mg L⁻¹ (7.00 - 7.20) olarak tespit edilmiştir. Toksikite testlerinde IMI'nin ticari formu (Confidor® SC 350, Bayer, Germany) kullanılmıştır. Bu ticari formun aktif bileşeni 350 g AI L⁻¹ (AI=active ingredient) olarak etiketlenmiştir. USEPA

(2017) [11], tatlı su omurgasızları için IMI'nin akut ve kronik toksisite konsantrasyonlarını sırasıyla 0.385 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemiştir. En düşük test konsantrasyonu, USEPA tarafından belirlenen bu değerlere göre seçilmiş ve diğer konsantrasyonlar geometrik olarak 10 kat fazlası olarak alınmıştır. Böylece midyeler, 96 saatlik statik yenileme test sisteminde IMI'nin farklı nominal subletal konsantrasyonuna (1.25, 12.5, 125 ve 1250 $\mu\text{g Al L}^{-1}$) maruz bırakılmıştır.

2.3. İmidaklopritin test sularındaki gerçek konsantrasyonlarının belirlenmesi

Test sularındaki gerçek IMI konsantrasyonları, Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda sıvı kromatografisi çift kütle spektrometresi (LC-MS/MS, Shimadzu Quadropole 8040) kullanılarak belirlenmiştir. IMI'nin sulu çözeltilerdeki konsantrasyonunun LC-MS/MS ile belirlenmesine dair literatürde çalışmalar mevcuttur [12, 13]. Çalışmamızda, IMI'nin tutulma süresinin yaklaşık 4 dakika olduğu tespit edilmiştir. IMI konsantrasyonlarının hesaplanması için kalibrasyon eğrisi 1-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında oluşturulmuştur. Tespit limiti (LOD) ve ölçüm limiti (LOQ), sırasıyla 0.23 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0.70 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı (r^2) 0.999 olarak bulunmuştur. IMI, 256.10 \rightarrow 208.80 kütle-yük oranları (m / z) ve 256.20 \rightarrow 175.20 m / z geçişlerinde tespit edilmiştir. Her numune üç tekrarlı olarak analiz edilmiştir. LC-MS/MS cihaz koşulları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. LC-MS/MS'in enstrümantal koşulları.

Cihaz modeli	Shimadzu LC-MS/MS-8040
Mobil faz A	1 mM amonyum asetat % 100 su içinde
Mobil faz B	% 100 metanol
Kolon	Inertsil ODS-4 (2.1 mm I.D. \times 50 mm L, 3 μm)
Kolon fırın sıcaklığı	40 °C
Akış hızı	0.4 mL dak ⁻¹
Arayüz akımı	4.5 kV
Püskürtme gazı akış hızı	3 mL dak ⁻¹
Kurutma gazı akış hızı	15 mL dak ⁻¹
DL sıcaklığı	250 °C
HB sıcaklığı	400 °C

2.4. ATPaz aktivitelerinin belirlenmesi

Maruz kalma süresinin sonunda solungaç dokuları buz üzerinde disekte edildi ve enzim aktivitesinin belirleneceği zamana kadar -80°C'de derin dondurucuya (New Brunswick -86°C Ultra-low Temperature) plastik fermuarlı torbalarda saklandı. Solungaç dokuları tartılmış ve bir teflon uçlu homojenizatör (Heidolph RZR 2021) kullanılarak 1: 4 (w / v) oranında 0.1 M potasyum fosfat tamponu (pH 7.4) içinde homojenize edilmiştir. Homojenatlar 16.000 x g'de 4 °C'de 20 dakika santrifüjlenmiştir (Hettich 460 R). Elde edilen süpernatantlar, ATPaz aktiviteleri ve toplam protein konsantrasyonu ölçümleri için ependorf tüplerine aktarılmıştır. Tüm okumalar, bir mikropilaka okuyucu spektrofotometrede (Thermo, Varioscan Flash 2000) üç tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Toplam protein konsantrasyonları, standart olarak sığır serum albümini kullanılarak Bradford (1976) [14] yöntemi ile ölçülmüştür. ATPaz aktiviteleri ise Atlı ve Canlı (2011) [15] tarafından geliştirilmiş metodun mikropilaka okuyucu sisteme uyarlanmasıyla belirlenmiştir. Mg^{2+} -ATPaz ve Na^+/K^+ -ATPaz aktivitelerini ölçmek için 100 mM NaCl, 20 mM KCl, 4 mM MgCl_2 , 40 mM Tris-HCl ve 1 mM quabain içeren inkübasyon ortamı (pH 7.7) kullanılmıştır. Ca^{2+} -ATPaz aktivitesi için 1 mM CaCl_2 , 4 mM MgCl_2 , 40 mM Tris-HCl ve 1 mM EGTA içeren inkübasyon ortamı (pH 7.7) kullanılmıştır. Enzim aktivitelerini ölçmek için, 5 μL süpernatant ve 60 μL inkübasyon çözeltisi mikropilaka kuyucuklarına pipetlenmiş ve 37 ° C'de 5 dakika inkübe edilmiştir. Ön inkübasyondan sonra ortama 10 μL 3 mM Na_2ATP eklenerek reaksiyon başlatılmış ve tekrardan 30 dakika süreyle 37 ° C'de inkübe edilmiştir. Bu inkübasyondan sonra da karışıma 35 μL buz soğukluğunda saf su ilave edilerek reaksiyon durdurulmuştur. Ek olarak, quabain içermeyen ortam, süpernatant ve saf su karışımı, kör olarak kullanılmak üzere mikropilaka kuyucuklarına pipetlenmiştir. Inkübasyon sırasında ortama substrat olarak eklenen 3 mM ATP'den salınan inorganik fosfat (Pi) spektrofotometrik olarak ölçülmüştür [16]. Reaksiyonun sonunda, %5 polioksietilen 10 lauril eter ve %2 amonyum molibdat içeren 190 μL ana reaktif, mikropilaka kuyularına pipetlenmiştir. Oda sıcaklığında 10 dakika inkübasyondan sonra, absorbans 390 nm'de okunmuştur. Pi standardı olarak KH_2PO_4 (100-1000 μM) kullanılmıştır. Na^+/K^+ -ATPaz aktivitesi, toplam ATPaz aktivitesi (ouabain içeren ortam) ve Mg^{2+} -ATPaz aktivitesi (ouabain içermeyen ortam) arasındaki fark kullanılarak hesaplanmıştır. Ca^{2+} -ATPaz ve Mg^{2+} -ATPaz aktiviteleri, sırasıyla CaCl_2 ve MgCl_2 varlığında ve yokluğunda ölçülen enzim aktiviteleri arasındaki fark kullanılarak hesaplanmıştır. Enzim aktiviteleri $\mu\text{mol Pi/mg protein/saat}$ olarak ifade edilmiştir.

2.5. İstatistiksel analiz

Verilerin istatistiksel analizi SPSS 22 (ABD) yazılım paketi ile gerçekleştirilmiştir. Shapiro-Wilk ve Levene testleri kullanılarak, tüm değişkenler sırasıyla normallik ve homojenlik açısından analiz edilmiştir. Gruplar arasındaki farkı test etmek için Kruskal-Wallis testi kullanılmıştır. Tüm veriler, 12 numune üzerinden hesaplanan ortalama değer \pm standart hata olarak sunulmuştur. Tüm analizler için $p < 0.05$ istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. İmidaklopritin test sularındaki gerçek konsantrasyonu

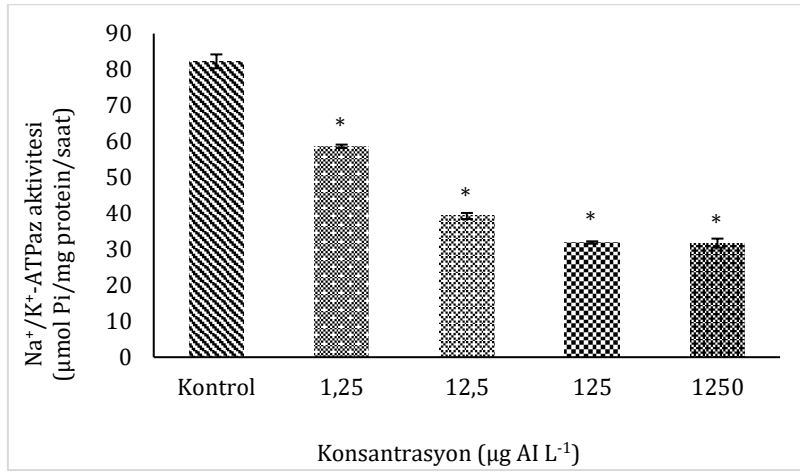
LCMSMS analizinden elde edilen test sularındaki gerçek IMI konsantrasyonları Tablo 2'de gösterilmiştir. 24 saat sonraki gerçek konsantrasyonların, nominal konsantrasyonlardan yaklaşık %10 daha düşük olduğu belirlenmiştir. Nominal ve gerçek konsantrasyonlar arasındaki bu farklılıklar, yüzey aktif maddeler, çözücüler ve pestisitlerin ticari formülasyonlarında kullanılan koruyucular gibi diğer bileşiklerden kaynaklanıyor olabilir [17].

Tablo 2. İmidaklopridin test sularındaki gerçek konsantrasyonları (Ortalama \pm standart hata (N=3)).

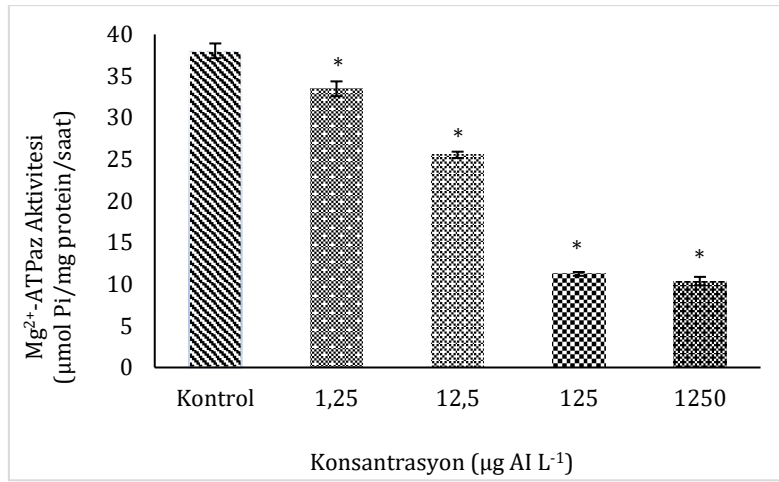
Nominal konsantrasyonlar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Gerçek konsantrasyonlar ($\mu\text{g L}^{-1} \pm$ Standart hata)			
	Uygulamadan önce	Geri kazanım (%)	24 saat uygulamadan sonra	Geri kazanım (%)
Kontrol	0	-	0	-
1.25	1.27 \pm 0.04	101.6%	1.04 \pm 0.07	83.2%
12.5	12.46 \pm 0.41	99.7%	11.53 \pm 0.16	92.2%
125	130.55 \pm 1.59	104.4%	114.15 \pm 3.01	91.3%
1250	1251.79 \pm 10.98	100.1%	1191.29 \pm 26.84	95.3%

3.2. ATPaz aktiviteleri

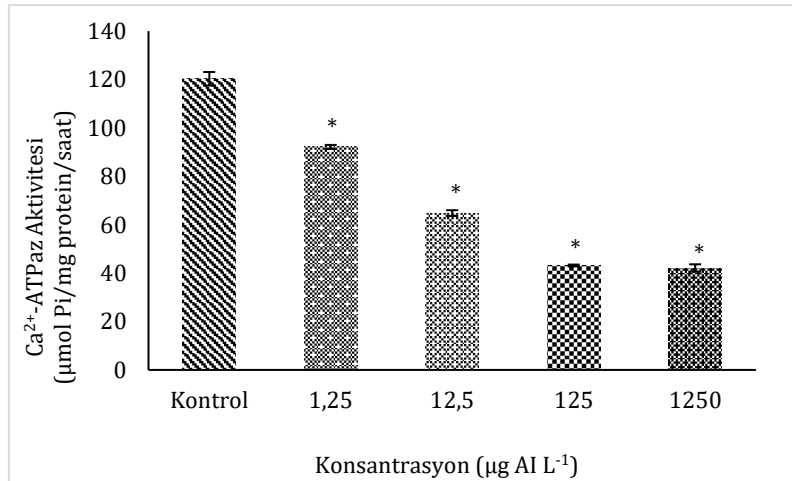
Na⁺/K⁺-ATPaz, Mg²⁺-ATPaz, Ca²⁺-ATPaz ve toplam ATPaz aktivitelerine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Na⁺/K⁺-ATPaz aktiviteleri kontrole göre doza bağımlı bir şekilde azalmıştır. 1.25, 12.5, 125 ve 1250 uygulama dozlarında kontrole göre sırasıyla yaklaşık olarak %29, %52, %61.2 ve %61.4 oranlarında inhibisyon gözlenmiştir ve bu farkların hepsi istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) bulunmuştur. Mg²⁺-ATPaz aktiviteleri de uygulanan IMI konsantrasyonları arttıkça kontrole göre artan oranlarda (%12, %33, %70, %73) inhibisyona uğramıştır. Mg²⁺-ATPaz aktivitelerindeki bu düşüşler istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0.05$) bulunmuştur. Ca²⁺-ATPaz aktiviteleri de aynı şekilde uygulanan IMI dozuna bağlı olarak kontrole göre artan oranda ve istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde inhibe olmuştur. En yüksek inhibisyon, kontrole göre yaklaşık %65'lik bir oranla, en yüksek IMI uygulama dozu olan 1250 $\mu\text{g AI L}^{-1}$ konsantrasyonunda gözlenmiştir. 125, 12.5 ve 1.25 $\mu\text{g AI L}^{-1}$ dozlarında ise sırasıyla %56, %64 ve %65 oranlarında kontrole göre anlamlı düşüşler olmuştur ($p < 0.05$). Toplam ATPaz aktiviteleri de diğer ATPaz aktivitelerinde olduğu gibi IMI dozu artışına bağlı olarak kontrole göre artan oranda anlamlı bir şekilde inhibe olmuştur. Buradaki inhibisyon oranları da sırasıyla %24, %40, %60 ve %63'dür ($p < 0.05$).



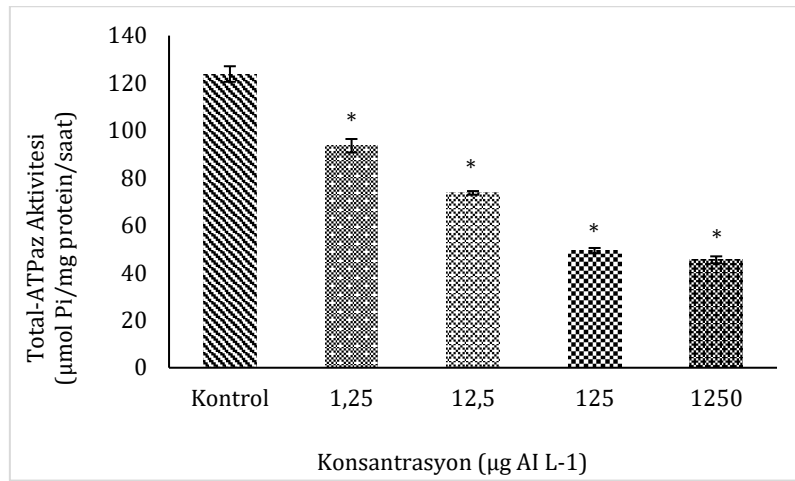
Şekil 1. Na⁺/K⁺-ATPaz aktivite düzeylerinde değişiklikler. *: P < 0.05, kontrol grubuna kıyasla istatistiksel önemi göstermektedir.



Şekil 2. Mg²⁺-ATPaz aktivite düzeylerinde değişiklikler. *: P < 0.05, kontrol grubuna kıyasla istatistiksel önemi göstermektedir.



Şekil 3. Ca²⁺-ATPaz aktivite düzeylerinde değişiklikler. *: P < 0.05, kontrol grubuna kıyasla istatistiksel önemi göstermektedir.



Şekil 4. Toplam-ATPaz aktivite düzeylerinde değişiklikler. *: P < 0.05, kontrol grubuna kıyasla istatistiksel önemi göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

ATPaz sistemi ksenobiyotikler için bir hedef olarak tanımlanmıştır. Toksik bileşikler bu enzimleri inhibe ederek hücre zarlarının fosfolipid kısmına bağlanırlar, böylece zarın konfigürasyonunu değiştirebilirler [18]. Solungaç dokusu, organizmada solunum, iyon dengesi, asit-baz dengesi ve azotlu atıkların boşaltımı işlevini gören çok fonksiyonlu bir organdır [19]. Sucul canlılarda çeşitli toksik maddeler, ilk temas organı olan solungaç yüzeyi tarafından emilerek vücuda girer ve daha sonra yayılır. Bu kirleticilerin solungaç membranı ile etkileşimi, membran geçirgenliğini etkileyerek membranın ozmotik ve iyonik dengesini bozabilir [20]. Sucul canlılarda kirleticilerle doğrudan etkileşimde bulunan enzim, Na⁺/K⁺-ATPaz'dır [21]. Na⁺/K⁺-ATPaz, hücrenin iyonik homeostazının korunmasında sorumlu, anahtar bir transmembran enzimidir. Tatlı su organizmalarında, Na⁺/K⁺-ATPaz enzimi, solungaç epitel hücrelerinde bulunur ve aktif olarak iyon düzenlenmesinde rol oynar [22]. Bu enzimin inhibisyonu, aktif Na⁺ ve K⁺ iyonlarının taşınmasının bloke edildiğini gösterir. Deltametrinin letal ve subletal etkisine bırakılan *Cirrhinus mrigala*'da solungaç, karaciğer ve kas dokusunda Na⁺/K⁺-ATPaz aktivitesinin azaldığı belirlenmiştir [20]. Sırasıyla sipermetrin ve glifosat uygulanan sazanlarda (*Cyprinus carpio*) solungaç Na⁺/K⁺-ATPaz aktivitesinin önemli derecede inhibe olduğu tespit edilmiştir [23, 24]. Na⁺/K⁺-ATPaz inhibisyonu, hücrelerin ve organların fizyolojik gereksinimlerini sürdürmek için gerekli hayati iyonların ve besinlerin taşınmasının azaldığı anlamına gelebilir [25]. Çalışmamızda uygulanan IMI konsantrasyonu arttıkça Na⁺/K⁺-ATPaz aktivitelerinin inhibe olması, su ortamındaki IMI ile ilk temas eden dokunun solungaç olması nedeniyle IMI'nin solungaç membranı geçirgenliğini ve dolayısıyla iyon dengesini bozması anlamına gelebilir. Mg²⁺-ATPaz, mitokondride oksidatif fosforilasyon yoluyla ATP sentezinde rol oynar [26]. Mg²⁺-ATPaz ayrıca hücresel membranın bütünlüğünden ve hücre içi branşiyal geçirgenliği stabilize etmek için gerekli Mg iyonlarının epitel geçişini düzenlemekten sorumludur [27]. Çalışmamızda Mg²⁺-ATPaz inhibisyonu, IMI'nin mitokondriyal zarlara verdiği hasardan dolayı oksidatif enerjinin fosfata bağlı enerjiye dönüşmesinin başarısızlığı olarak yorumlanabilir [25, 28]. Sipermetrine maruz kalan *Clarias batrachus* türlerinde böbrek Mg²⁺-ATPaz aktivitesindeki anlamlı olmayan indüksiyonların, pestisit streşiyle başa çıkmak için artan ATP üretimine bağlı olabileceği öne sürülmüştür [29]. Ca²⁺-ATPaz, sarkoplazmik retikulum tübüllerinde bulunan ve hücrede Ca²⁺ seviyelerini korumak için Ca²⁺ iyonlarını sitozolden ve lümenenden uzaklaştırmaya yarayan bir enzimidir [30]. Deltametrin uygulanan *Cirrhinus mrigala*'nın solungaçlarında Ca²⁺-ATPaz aktivitesinin ölümcül konsantrasyonlara ulaştıkça kademeli olarak azaldığı gözlenmiştir [20]. Çalışmamızda, Ca²⁺-ATPaz inhibisyonuna, IMI maruziyeti sonucunda oluşan oksidatif fosforilasyon ve lipid peroksidasyon ürünleri neden olabilir. Ca²⁺-ATPaz inhibisyonunun bir sonucu olarak, hücre içi oksijen radikalleri ve sitozolik Ca²⁺ birikimi meydana gelmiş olabilir [31].

ATPaz aktivitesindeki azalma, sudaki kirleticilerin neden olduğu enzim kompleksindeki bölümlenmeden kaynaklanan allosterik bir değişiklikten kaynaklanıyor olabilir [10]. Buradan yola çıkarak, çalışmamızdaki toplam ATPaz aktivitesindeki azalmayı, IMI'nin -SH gruplarına olan yüksek afinitesine bağlayabiliriz. Metil parationun beyaz bacaklı karideslerde toplam ATPaz aktivitesini inhibe ettiği bildirilmiştir [32]. Bizim çalışmamıza benzer olarak, bir fungusit olan penkonazol *U. mancus*'a 96 saatlik akut olarak uygulandığında, solungaçlarda Mg²⁺-ATPaz hariç, diğer ATPazların (Na⁺/K⁺-ATPaz, Ca²⁺-ATPaz ve toplam ATPaz) aktivitelerinin uygulanan doz artışına bağlı olarak inhibisyona uğradığı tespit edilmiştir [33]. Bu inhibisyonların, tatlı su midyelerinin canlılığını sürdürmek için hipometabolik durumda enerji ekonomisine girmenin bir sonucu olabileceği ileri sürülmüştür. Azoksistrobin ve penkonazolün ayrı ayrı uygulandığı kerevitlerin solungaç ve kas dokusunda Na⁺/K⁺-ATPaz, Mg²⁺-ATPaz, Ca²⁺-ATPaz ve toplam ATPaz aktivitelerinin kontrole göre önemli derecede inhibisyona uğradığı ve bu inhibisyonların

nedeninin, bu pestisitlerin hücrel enerji üretim mekanizmasını bozarak veya enzimlerle doğrudan etkileşime girerek gaz değişimini ve iyonik regülasyonu bozması olabileceği ileri sürülmüştür [34, 35]. Na^+/K^+ -ATPaz, Mg^{2+} -ATPaz, Ca^{2+} -ATPaz ve toplam ATPaz aktivitelerinin doz artışından dolayı inhibisyonu, Marigoudar [36] tarafından bildirildiği üzere, organların hücrel iyonik regülasyonunun yok edildiğini gösterir. Çalışmamızdaki ATPaz sonuçlarından, IMI'nin enerji sentezi ve kullanım süreçlerinde yer alan bu enzimler üzerinde yıkıcı bir etkiye sahip olduğu, dolayısıyla maruz kalan midyelerin genel metabolizmasının da etkilendiği tespit edildi. IMI'nin toksisitesi ile ilgili yapılacak ileriki çalışmalarda, biyokimyasal parametrelerin etkinliği için bu çalışmanın önemli olabileceğini düşünmekteyiz. Sonuç olarak, IMI pestisitinin kullanıldığı tarım alanlarına yakın sucul alanlarda yaşayan midyelerin tehlike altında olduğu söylenebilir.

Kaynakça

- [1] Srivastava, A., Jangid, N.K., Srivastava, M., Rawat, V. 2018. Chapter 1. Pesticides as Water Pollutants. Copyright © 2019, IGI Global. Copying or distributing in print or electronic forms without written permission of IGI Global is prohibited. DOI: 10.4018/978-1-5225-6111-8.ch001
- [2] Nauen, R., Hungenberg, H., Tollo, B., Tietjen, K., Elbert, A. 1998. Antifeedant effect, biological efficacy and high affinity binding of imidacloprid to acetylcholine receptors in *Myzus persicae* and *Myzus nicotianae*. *Pesticide Management Science*, 53, 133-140.
- [3] Okazawa, A., Akamatsu, M., Ohoka, A., Nishiwaki, H., Cho, W.J., Nakagawa, N., Ueno, T. 1998. Prediction of the binding mode of imidacloprid and related compounds to house-fly head acetylcholine receptors using three-dimensional QSAR analysis. *Pesticide Science*, 54, 134-144.
- [4] Butcherine, P., Benkendorff, K., Kelaher, B., Barkla, B.J. 2019. The risk of neonicotinoid exposure to shrimp aquaculture. *Chemosphere*, 217, 329-348.
- [5] USEPA, 2014. OPP Pesticide Toxicity Database. http://www.epa.gov/oppefed1/ecorisk_ders/aquatic_life_benchmark.htm. January 25, 2017.
- [6] Miranda, G.R.B., Raetano, C.G., Silva, E., Daam, M., Cerejeira, M.J. 2011. Environmental fate of neonicotinoids and classification of their potential risks to hypogean, epygean, and surface water ecosystems in Brazil. *Human Ecological Risk Assessment*, 17, 981-995.
- [7] Benedetti, M., Gorbi, S., Fattorini, D., D'Errico, G., Piva, F., Pacitti, D., Regoli, F. 2014. Environmental hazards from natural hydrocarbons seepage: integrated classification of risk from sediment chemistry, bioavailability and biomarkers responses in sentinel species. *Environmental Pollution*, 185, 116-126.
- [8] Scudiero, R., Creti, P., Trinchella, F., Esposito, M.G. 2014. Evaluation of cadmium, lead and metallothionein contents in the tissues of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Campania coast (Italy): levels and seasonal trends. *Comptes Rendus Biologies*, 337(7), 451-458.
- [9] Kumar, A., Prasad, M.R., Srisvatav, K., Tripathi, S., Srivastav, A.K. 2010. Branchial histopathological study of *Heteropneustes fossilis* following exposure to purified neem extract, azadirachtin. *World Journal of Zoology*, 5, 239-243.
- [10] Pham, B., Miranda, A., Allinson, G., & Nugegoda, D. 2017. Evaluating the non-lethal effects of organophosphorous and carbamate insecticides on the yabby (*Cherax destructor*) using cholinesterase (AChE, BChE), Glutathione S-Transferase and ATPase as biomarkers. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143, 283-288.
- [11] USEPA, Aquatic Life Benchmarks and Ecological Risk Assessments for Registered Pesticides; OPP Aquatic Life Benchmarks, 2017. <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/aquatic-life-benchmarks-and-ecological-risk#benchmarks> [accessed 10 April 2019].
- [12] Abdallah, O., Ghani, S.A., Hrouzkova, S. 2017. Development of validated LC-MS/MS method for imidacloprid and acetamiprid in parsley and rocket and evaluation of their dissipation Dynamics. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 40, 392-399.
- [13] Pietrzak, D., Wator, K., Pekała, D., Wojcik, J., Chochorek, A., Kmiecik E., Kania, J. 2019. LC-MS/MS method validation for determination of selected neonicotinoids in groundwater for the purpose of a column experiment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 54, 424-431.
- [14] Bradford, M.M. 1976. A rapid sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.
- [15] Atli, G., Canli, M. 2011. Essential metal (Cu, Zn) exposures alter the activity of ATPases in gill, kidney and muscle of tilapia *Oreochromis niloticus*. *Ecotoxicology*, 20(8), 1861-1869.
- [16] Atkinson, A., Gatenby, A. D., Lowe, A. G. 1973. The determination of inorganic orthophosphate in biological systems. *Biochimica et Biophysica Acta*, 320, 195-204.
- [17] Korkmaz, V., Güngördü, A., Ozmen, M. 2018. Comparative evaluation of toxicological effects and recovery patterns in zebrafish (*Danio rerio*) after exposure to phosalone-based and cypermethrin-based pesticides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 265-272.

- [18] Chhaya, J., Thaker, J., Mittal, R., Nuzhat, S., Mansuri, A.P., Kundu, R. 1997. Influence of textile dyeing and printing industry effluent on ATPases in liver, brain, and muscle of mudskipper, *Periophthalmus dipses*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 58, 793-800.
- [19] Liu, D., Chen, H.G.Z., Wang, Y. 2014. Effect of cadmium on the extracellular Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ in the gill and small intestine of Goldfish *Carassius auratus*. Environmental Toxicology and Pharmacology, 3(7), 672-678.
- [20] David, M., Sangeetha, J., Harish, E.R., Shrinivas, J., Naik, V.R. 2014. Deltamethrin induced alteration in Na⁺-K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ associated ATPases activity in the freshwater fish *Cirrhinus mrigala*. International Journal of Pure and Applied Zoology, 2(2), 175-181.
- [21] Watson, T.A., Beamish, F.W.H. 1980. Effects of zinc on branchial ATPase activity in vivo in rainbow trout, *Salmo gairdneri*. Comparative Biochemistry and Physiology Part C, 66, 77-82.
- [22] Dang, Z., Lock, R.A.C., Flik, G., Wendelaar Bonga, S. 2000. Na⁺/K⁺-ATPase immuno-reactivity in branchial chloride of *Oreochromis mossambicus* exposed to copper. Journal of Experimental Biology, 20, 370-387.
- [23] Balaji, G., Nachiyappan, M., Venugopal, R. 2015. Sub-Lethal Effect of Cypermethrin on Ca⁺, Mg⁺ and Na⁺/K⁺-ATPase Activity in Fresh Water Teleost, *Cyprinus carpio*. World Journal of Zoology, 10(3), 168-174.
- [24] Ma, J., Zhu, J., Wang, W., Ruan, P., Rajeshkumar, S., Li, X. 2019. Biochemical and molecular impacts of glyphosate-based herbicide on the gills of common carp. Environmental Pollution, 252, 1288-1300.
- [25] Begum, G. 2011. Organ-specific ATPase and phosphorylase enzyme activities in a food fish exposed to a carbamate insecticide and recovery response. Fish Physiology and Biochemistry, 37, 61-69.
- [26] Begum, G., Vijayaraghavan, S. 1994. In vivo inhibition of branchial Na⁺-K⁺, Mg²⁺ ATPase of *Clarias batrachus* exposed to sub-lethal concentration of dimethoate. Pollution Research, 13, 213-216.
- [27] Parvez, S., Sayeed, I., Raisuddin, S. 2006. Decreased gill ATPase activities in the freshwater fish *Channa punctata* (Bloch) exposed to a diluted paper mill effluent. Ecotoxicology and Environmental Safety, 65, 2-66.
- [28] Shwetha, A.D., Hosetti, B.B. 2012. Effect of exposure to sublethal concentrations of zinc cyanide on tissue ATPase activity in the fresh water fish, *Cirrhinus mrigala* (HAM). Archives of Biological Sciences Belgrade, 64, 257-263.
- [29] Begum, G. 2009. Enzymes as biomarkers of cypermethrin toxicity: response of *Clarias batrachus* tissues ATPase and glycogen phosphorylase as a function of exposure and recovery at sublethal level. Toxicology Mechanisms and Methods, 19, 29-39.
- [30] Saxena, T.B., Zachariassen, K.E., Jorgensen, L. 2000. Effects of ethoxyquin on the blood composition of turbot, *Scophthalmus maximus* L. Comparative Biochemistry and Physiology, 127, 1-9.
- [31] Balasundaram, K., Ramalingam, K., Selvarajan, V.R. 1995. Phosalone poisoning on the cation-linked ATPases of central nervous system of *Rana tigrina* (Daudin). Comparative Biochemistry and Physiology Part C, 111, 451-455.
- [32] Comoglio, L., Amin, O., Roque, A., Betancourt-Lozano, M., Anguas, D., & Haro, B. M. 2005. Evaluation of sublethal biomarkers in *Litopenaeus vannamei* on foodborne exposure to methyl parathion. Ecotoxicology and Environmental Safety, 62(1), 66-74.
- [33] Yoloğlu, E. 2019. Assessment of Na⁺/K⁺-ATPase, Mg²⁺-ATPase, Ca²⁺-ATPase, and total ATPase activities in gills of freshwater mussels exposed to penconazole. Commagene Journal of Biology, 3, 88-92.
- [34] Uçkun, A.A., Öz, Ö.B. 2020. Evaluation of the acute toxic effect of azoxystrobin on non-target crayfish (*Astacus leptodactylus* Eschscholtz, 1823) by using oxidative stress enzymes, ATPases and cholinesterase as biomarkers. Drug and Chemical Toxicology, DOI: 10.1080/01480545.2020.1774604
- [35] Uçkun, A.A., Öz, Ö.B. 2020. Acute exposure to the fungicide penconazole affects some biochemical parameters in the crayfish (*Astacus leptodactylus* Eschscholtz, 1823). Environmental Science and Pollution Research, 27, 35626-35637.
- [36] Marigoudar, S.R. 2012. Cypermethrin induced some pathophysiological and biochemical changes in the freshwater teleost, *Labeo rohita* (Hamilton). PhD Thesis, Karnatak University, Dharwad, India.

Fabrication and Characterization of Polyaniline and Polyaniline/Nanostructured-ZnO FET Hydrogen Gas Sensors

Mücella ÖZBAY KARAKUŞ^{*1} , Hidayet ÇETİN² 

^{*1} Yozgat Bozok Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği, YOZGAT
² Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, YOZGAT

(Alınış / Received: 13.02.2021, Kabul / Accepted: 12.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Gas Detectors,
FET Sensor,
H₂ Sensor

Abstract: In this study, micron-sized Field Effect Transistor (FET) based sensors were produced using Polyaniline (PANI) channels. Pristine and nanostructured-ZnO added PANI was synthesized by free radical chemical oxidative polymerization method. FET production was carried out by producing PANI and PANI/nanostructured-ZnO composite channels on Si/SiO₂ (285 nm) substrate by the optical lithography method. The electrical responses of the produced sensors against hydrogen (H₂) gas were determined by measuring the source-drain current at 25 °C, 50 °C and 80 °C while applying the +20 V gate voltage to the transistors. It has been observed that PANI channel FET sensor detects H₂ gas but adding nanostructured-ZnO into PANI improves the detection performance. Besides, unlike the PANI channel FET sensor, it has been determined that PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensors operate with an excellent performance at room temperature.

Polianilin ve Polianilin/ ZnO Nanoyapılı FET Hidrojen Gazı Sensörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Anahtar Kelimeler

Gaz Dedektörleri,
FET Sensör Sistemleri,
İnce Film H₂ Sensörleri

Öz: Bu çalışmada, mikron-boyutlu alan etkili transistör (FET) sensörler polianilin kanallar kullanılarak üretilmiştir. Katkısız ve ZnO nanoparçacık katkılı PANI, serbest radikal kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen her iki PANI kullanılarak gaz algılama uygulaması için mikrofabrikasyon yöntemiyle mikron boyutlu, alan etkili transistör (FET) yapıda sensörler üretilmiştir. FET üretimi optik litografi yöntemiyle Si/SiO₂ (285 nm) alttaş üzerine PANI ve PANI/nanoyapılı ZnO kanalların üretilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen sensörlerin hidrojen (H₂) gazına karşı gösterdiği elektriksel tepkiler, 25 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıkta transistöre +20 V kapı gerilimi uygulanırken, kaynak-akaç akımı değişimleri ölçülerek belirlenmiştir. PANI kanal ile üretilen sensörlerin H₂ gazını algıladığı ancak PANI içerisine nanoyapılı ZnO katkılamanın algılama performansını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca PANI kanallı FET sensörün aksine PANI/nanoyapılı ZnO kompozit kanallı FET sensörlerin oda sıcaklığında oldukça iyi bir performansla çalıştığı tespit edilmiştir.

*İlgili Yazar: mucella.karakus@yobu.edu.tr

1. Introduction

Today, the importance of chemical sensors used in the industrial field is undisputed. Gases are used both as precursors in industrial processes and as a by-product due to the combustion of any fuel. Most of these types of gases are harmful to humans, animals and plants. While some of them do not directly affect living organisms, they indirectly damage the environment. The allowable limit of most gases is set by environmental and safety standards [1, 2]. Although hydrogen (H_2) is not toxic, it is a flammable and suffocating gas. Compared to other gases, H_2 is a reducing gas with low minimum ignition energy (0.017 mJ) and a wide range of flammability with air from 4.6% to 75%. H_2 has attracted great attention as a green, clean, efficient and sustainable energy source [3]. However, it is very important to prevent accidents during the use of this gas, which can leak easily due to its small molecules. For this reason, it has become a necessity to be able to monitor it at room temperature (25-27 °C) and standard air pressure (1 atm) in order to develop a safe hydrogen technology. Accordingly, the production of low-cost sensors that can be sensitive to hydrogen in standard room conditions, have fast recovery time and long-term operation capability, has come to the fore.

Nowadays a popular class of sensing material is conductive polymers. In the last thirty years, conductive polymers have emerged as a new material in developing new generation electronic devices with advanced technology due to their excellent electrical properties [4-10]. Essential members of conductive polymers used in sensors are polyaniline (PANI) [11], polythiophene, and polypyrrole [12]. PANI is unique among conductive polymers due to its excellent electrical properties, stability, low monomer price, simplicity of polymerization reaction, easy deposition procedure, and chemical structure suitable for structural modification [8-10, 13-18]. This unique properties enable it to be sensitive to many factors, such as various gases in ambient conditions [10, 13-14].

The first gas detection materials developed for use in sensors were inorganic materials [19]. The prominent metal oxide sensors among inorganic sensors have been used to determine the type and amount of gases in the atmosphere. For example, different crystal forms of zinc oxide (ZnO) were used as sensors [11, 20-22]. It has been reported that nanocrystal ZnO is used to detect H_2 [20], nitrogen (N_2) [23], and liquid petroleum gas [24] from various gases. However, it has also been reported that metal oxides such as ZnO, SnO_2 , WO_3 , and TiO_2 are used to detect ammonia (NH_3) [23, 25-26] gas. The biggest problem with most inorganic sensors has been the high operating temperatures, mainly cause stability and durability problems during long-term use [20]. Inorganic semiconductor metal oxides such as TiO_2 and SnO_2 have been the subject of intensive studies to detect H_2 gas due to their favorable physical and chemical properties, good responses, low costs, and simple detection methods. However, the problems such as high operating temperature (200-500 °C) and high energy consumption limit the production of portable detectors [27-28] and require the development of H_2 gas sensors with new materials that can operate at low operating temperatures and require low energy consumption.

The properties of conductive polymers can be modified by combining them with inorganic materials [29]. Therefore, conductive polymer/inorganic nanocomposite structures have recently been shown as promising materials in sensor applications with higher sensitivity at room temperature [30]. In studies published in this area, it has been reported that the electrical resistance of the PANI/ TiO_2 nanocomposite for the NH_3 and CO sensors varies in direct proportion with the concentration of the analyte gases [31]. Similarly, the PANI/ SnO_2 hybrid material served as the sensor material for acetone and ethanol [32], while the PANI/ WO_3 composite was used in the moisture sensor application [33]. Another example of such composite sensors is the PANI/nanostructured-ZnO composite structure used to detect toxic gases [34-35], including NH_3 [30, 36] and some volatile organics such as acetone, ethanol, and methanol [37]. PANI has received significant interest as a useful conductive polymer with important H_2 gas detection properties at room temperature [4, 10, 38-40]. However, PANI also has disadvantages such as low thermal stability and insufficient detection of H_2 gas in standard room conditions. It has become a common belief that this may hinder potential applications in the future [4, 14, 38]. Combining the PANI matrix with nanoscale semiconductor metal oxides suggests forming an n/p heterojunction between p-type Polyaniline-Emeraldin salt (ES) and n-type semiconductor metal oxide. It would be a viable strategy for improving H_2 gas sensor efficiency at room temperature [39-42]. Moreover, it is argued that semiconductor metal oxide nanoparticles not only generate better oxidation of PANI during polymerization but can also be used as a switch to control the electrical resistance and flow of the electric current of the PANI/semiconductor metal oxide nanocomposite structure in practical applications such as the H_2 gas sensor [14, 39, 42-44].

Semi-oxidized Polyaniline-Emeraldin, which contains amine ($-NH-$) and imine ($=N-$) groups in equal proportions, is one of the forms of PANI. Emeraldin base (EB) is the electrically insulating form of PANI and can become the conductive Polyaniline-Emeraldin salt (ES) by non-redox acid doping (deprotonation) method. Conversely, ES can be converted back to EB by treatment with base [14, 15]. This situation occurs as a result of the formation of a polaron lattice in the PANI backbone by protonating the imine nitrogen sites in ES by using a suitable

substance. Polaron lattice induces charge carriers in the PANI network that can provide more conductivity than EB. The higher conductivity of the ES is due to the charge carriers' ability to jump between the polaron cage and the polymer chains. Also, it is accepted that the oxygen molecules on the surface of different n-type semiconductor metal oxide particles are in the form of O_2^- , O^- and O_2^{2-} ions that create a positive charge by removing electrons from conductivity bands [45, 46].

During the synthesis of PANI with nanoparticles, metal oxide particles are suspended in aniline solution with Ammonium Peroxydisulphate (APS). Aniline monomers are transformed into anilinium cations, and adsorbed anions can be formed on the particles' surface by electrostatic interaction [14, 41]. After the reaction, electrons captured by the oxygen on the particle surface are released [41, 47]. The gas detection mechanism of the PANI/semiconductor metal oxide nanocomposite sensor is governed by the reaction between the surface layers of the sensor and H_2 gas molecules. MacDiarmid [48] provided a possible mechanism for H_2 to interact with PANI. According to the mechanism, the nitrogen regions in the structure of charged amines in the protonated PANI-ES molecules on the sensor surface can react with H_2 due to contact with H_2 gas. It has been suggested that H_2 molecules can form a bridge between the nitrogen atoms of two adjacent chains. The cleavage of H_2 bonds possibly leads to the formation of new N-H bonds to the amine nitrogen of PANI chains. Due to charge transfer in PANI chains, the structure reverts to the polaron lattice state [13]. The increase in the number of carriers and the speed of charge transfer in the presence of H_2 molecules is explained in this way. It is also suggested that this may result in a completely reversible carrier transfer [49].

The chemical and physical properties of the sensing material used in sensors change during detection. This situation causes a change in the color, temperature, or electrical conductivity of the material. Manufactured sensors are characterized by observing changes in the material in their structure. Although most of the PANI-based sensor studies in the literature have focused on resistive structures, the device's resistance does not change only with the conductive polymer film's resistance, which is the sensing material. Device resistance is also affected by many environmental factors, and even the contact resistance of the electrodes creates a disruptive effect on the sensor.

For this reason, the investigation of the sensors' response properties that PANI/Field Effect Transistor (PANI channel FET) structure for H_2 gas at different gate voltages and different temperatures adds an advantage to the study. Also, there has been a recent trend towards using environmental sensors in mobile devices. Therefore, sensors are needed that provide low power consumption due to their micron size [50]. Because of these facts, in this experimental study, the microfabrication method was used to produce a micron-sized PANI based FET sensor. This study aims to investigate the contribution of the semiconductor metal oxide used in the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor to the detection performance for the analyte gas H_2 . PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET produced by using nanostructured-ZnO doped PANI and PANI channel FET produced by using PANI without ZnO additive. In order to explain the contribution of ZnO, which is used as a semiconductor metal oxide nanocomposite additive, to the sensing behavior for H_2 gas, the electrical properties of individual sensors have been examined at different gas concentrations and changing sensor temperatures.

2. Material and Method

PANI-ES, the precipitate was prepared by free radical chemical oxidative polymerization through indirect routes as ref [51]. In this reagent, in 100 mL distilled water, 0.1 mol HCl, and 0.01 mol aniline were mixed. This mixture was magnetically stirred for about 30 min. Afterward, 677450-5G coded nanostructured-ZnO that was purchased from Sigma Aldrich was added up to 1% of the mass of Aniline in the mixture. 0.01 mol APS ($(NH_4)_2S_2O_8$ - ammonium peroxydisulfate) was combined with 10 mL distilled water. Subsequently, this aqueous solution was added to ammonium persulfate. It was joined dropwise to the HCl/aniline solution, and polymerization was started. The mixture was thermally maintained at 0 °C. This mixture was stirred vigorously for 6 h. The polymer produced a dark green precipitate. The precipitate was repeatedly washed in ultrapure water until the filtrate became colorless and its pH became neutral. Polymerization steps were carried out as shown in Figure 1. The final precipitate was dried at room temperature to form nanostructured-ZnO doped PANI-ES dry powder. The same procedures were repeated with the same method and material quantities for nanoparticle additive-free PANI synthesis without adding ZnO nanoparticles to the mixture.

HCl doped conductive PANI-ES is not soluble in any solvent. It has to interact with ammonia to be soluble, and eventually, the powder converted to an undoped Polyaniline-Emeraldine Base (PANI-EB) form. When ammonia interacts with PANI-ES, not only can the polymer be dissolved rapidly insolvent (1-methyl-2-pyrrolidone), but the precipitate also becomes a dark blue color. Conversely, because of deprotonation, the precipitate changes its structure to an insulated form, and then this situation causes an increase in resistance, and equal conductivity disappears.

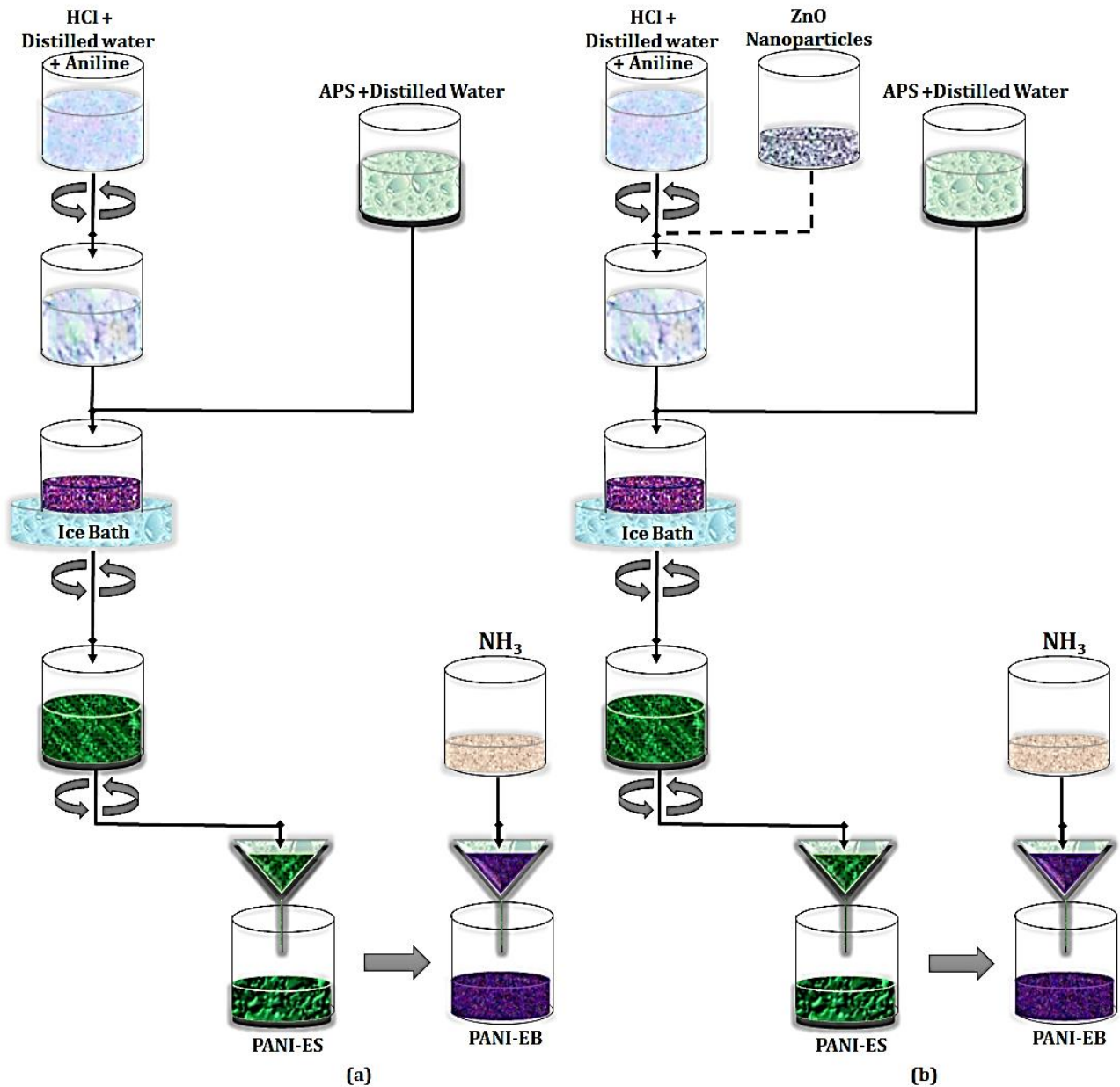


Figure 1. Schematic representation of the polymerization procedures of (a) Polyaniline and (b) Polyaniline/nanostructured-ZnO

The sensor was fabricated on a high p-type doped Si wafer with a 285 nm SiO₂ cap layer. First, the source-drain connections and the channel were formed by using standard photolithography techniques on designed locations. After the lift-off procedure, the thermal evaporation system evaporated Cr/Au (20/30 nm) contacts. Using a very thin bristle, a PANI and a PANI/nanostructured-ZnO composite channels were formed between source-drain contacts under a meteorological microscope. After the devices' fabrication, the channel length and width were determined as $L = 2 \mu\text{m}$ and $W = 6 \mu\text{m}$, respectively. The thickness of the channel was measured as 65 nm with a profilometer. The schematic diagram of the PANI and PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensors is shown in Figure 2. After the PANI and PANI/nanostructured-ZnO composite films were simultaneously formed between the electrodes of FETs, to overcome the conductivity problem of PANI, the FET sensors were put in an HCl (1 %) solution for 3 s.

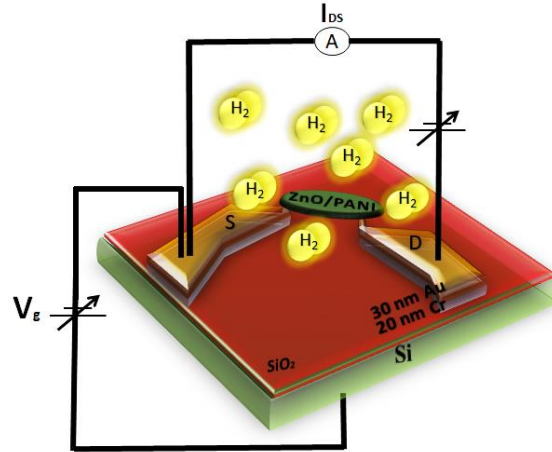


Figure 2. Schematic diagram of the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor

To test the fabricated PANI based FETs, a typical set of drain-source current (I_{ds}) voltage characteristics were measured at various gate voltages (V_g). The results are shown in Figure 3. The polyaniline channel can be understood as p-type doped due to increasing negative V_g causing an increase in the I_{ds} . The effect of an electric field on the channel conductance, which is constituted between the gate and source electrodes, is clearly seen at the I_{ds} . However, there are linear I_{ds} vs. V_{ds} (drain-source voltage) characteristics. For FETs with polyaniline as the semiconductor, Renkuan et al. [52] reported that the I_{ds} - V_{ds} characteristics are approximately linear when the negative bias is applied to the gate implies that the characteristics are different from those of conventional inorganic FETs.

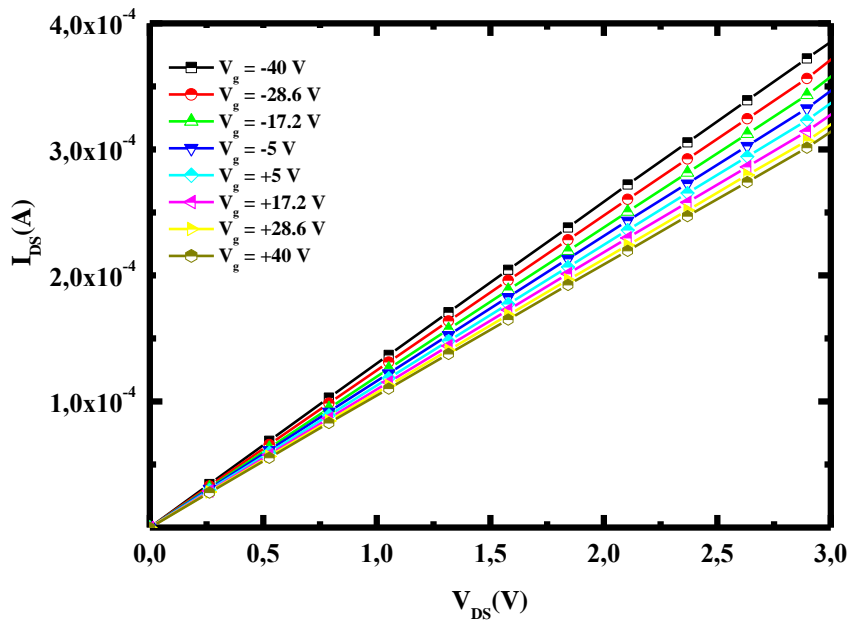


Figure 3. I_{ds} - V_{ds} characteristics of the PANI channel FET at different gate voltages

The PANI channel FET and PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor responses were investigated for H_2 gas at different gas concentrations. To test the fabricated FETs and measure the sensor's response, a computer-controlled Keithley 2612 source-meter was used. All measurements were done at atmospheric pressure at 25 °C, 50 °C, and 80 °C sensor temperatures. The sensor temperature was controlled by Lakeshore 332s and a Cernox sensor, which was fixed on sensor substrate. The H_2+N_2 gas mixture was supplied to the sensor surface as schematically shown in Figure 4.

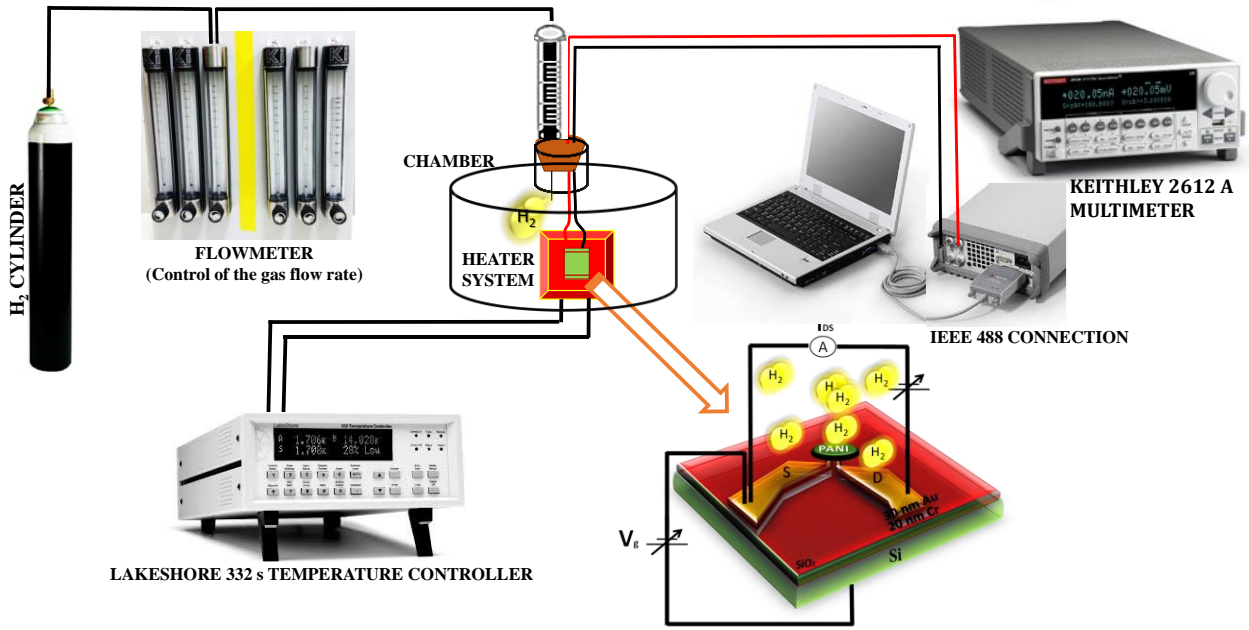


Figure 4. H₂ gas response measurement system of the FET sensors

H₂ gas concentration and flow rates were controlled with 150 mm flow meters, fabricated by Key Instruments with a $\pm 3\%$ accuracy. For the gas flow system, all fittings and 316 Stainless Steel Seamless Tubing were supplied from Swagelok. H₂ and N₂ gas had 99.50% and 99.99% purities, respectively. The sensor sensitivities were calculated from Eq.1 [53] where I and I_0 are the current values before and after exposure to H₂, respectively:

$$\text{Sensitivity (\%)} = \left[\frac{I - I_0}{I_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

3. Experimental Results

To compare the H₂ gas detection performance for PANI channel FET and PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensors, sensor responses at different temperatures and varying gas concentrations were studied. Firstly, as can be seen in Figure 5, XRD analysis of the samples were performed. Figure 5 depicts the XRD patterns of PANI and PANI/nanostructured-ZnO composite, which contains ZnO nanoparticles. It was obtained 4 characteristic peaks at 9.21°, 20.08°, 24.39°, and 43.39° for the prepared PANI. Those are in agreement with the literature [54]. Although ZnO was added to the monomer before the polymerization, no peaks were observed for ZnO. When low concentration nanoparticles were added to the polymer matrix, enough X-ray reflection may not be supplied. Thus, ZnO peaks didn't appear in the XRD graph. Similar observation can be found in the literature for PANI/nanostructured-ZnO [55].

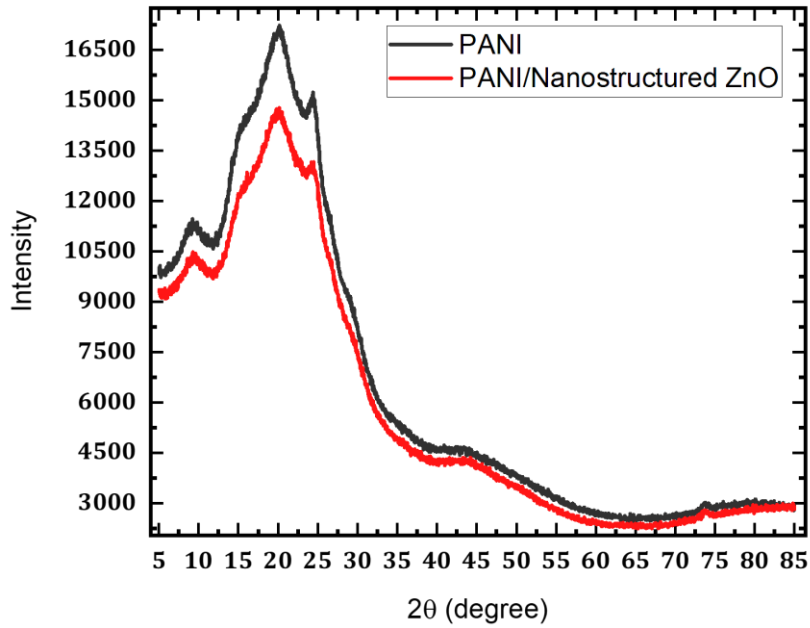


Figure 5. XRD patterns of PANI (black) and PANI/nanostructured-ZnO composite (red)

It is also essential to know the effect of sensor temperature on detection sensitivity. For this reason, the measurements were made at 20, 30, 50 and 80 °C by applying a +20 V gate voltage and decreasing the H₂ gas concentration. The graph of the source-drain currents of the PANI channel FET sensor in Figure 6 and the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor in Figure 7 are given depending on the gas concentration change and sensor temperature. In this case, the PANI channel FET sensor showed a maximum response at 80 °C with a 13% drop in source-drain current at 60 % H₂ gas concentration. The lower sensor temperature caused the reduced gas response. The highest responses to H₂ gas were observed for the PANI channel FET sensor at 50 and 80 °C.

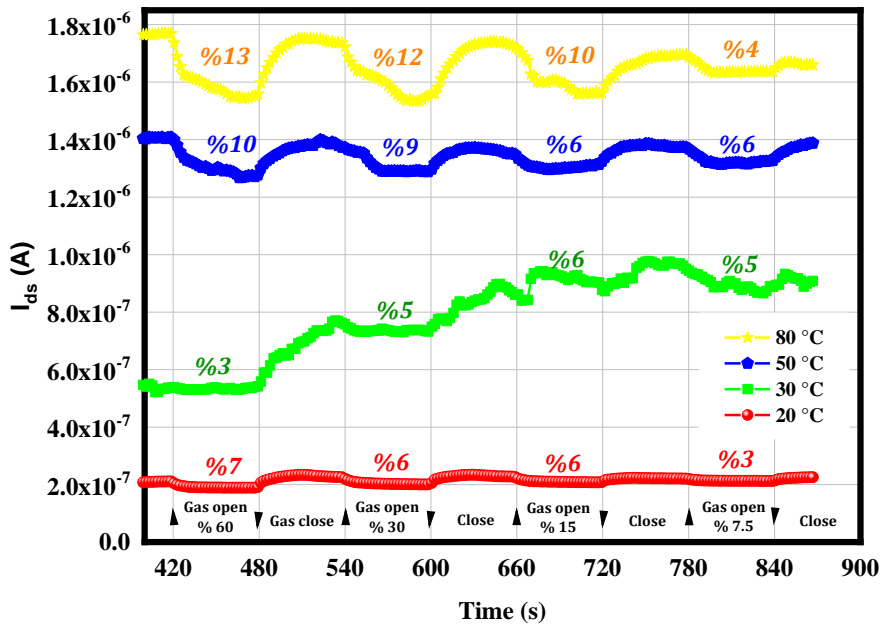


Figure 6. Dynamic response of the PANI channel FET sensor for different concentrations H₂ gas at the different sensor temperatures.

As can be seen in Figure 7, the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor showed the maximum response at temperatures of 20 and 30 °C in contrast to the PANI channel FET sensor. When the H₂ gas at 60 % concentration was applied, there was a 20 % decrease in the I_{ds} at 20 and 30 °C temperatures. The response rate increased with the increase in gas concentration. At 20 °C, the lowest response is 11 % for 7.5 % gas concentration, while this value is very close to the highest response of the PANI channel FET sensor to the highest gas

concentration (60 %). Also, the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor's responses tended to decrease with increasing temperature, dropping up to 1 % at 80 °C. It is an indication that the sensor is performing better at room temperature. The addition of nanostructured-ZnO to PANI has enabled the sensor to work efficiently at low temperatures.

It is thought that the decrease in sensor sensitivity at 50 and 80 °C may be due to the decreased adsorption and increased desorption [56]. It is also observed that the source-drain current decreases with increasing temperature. PANI/nanostructured-ZnO composite, which is the FET sensor's active material, exhibits metallic behavior and has the maximum conductivity value at room temperature. The increase in temperature caused a decrease in conductivity [57]. The rising of temperature caused a weakening in conductivity and a deterioration of sensor sensitivity at all H₂ gas concentrations at 50 and 80 °C. It is because gas adsorption of the PANI/nanostructured-ZnO composite channel decreases with the effect of temperature.

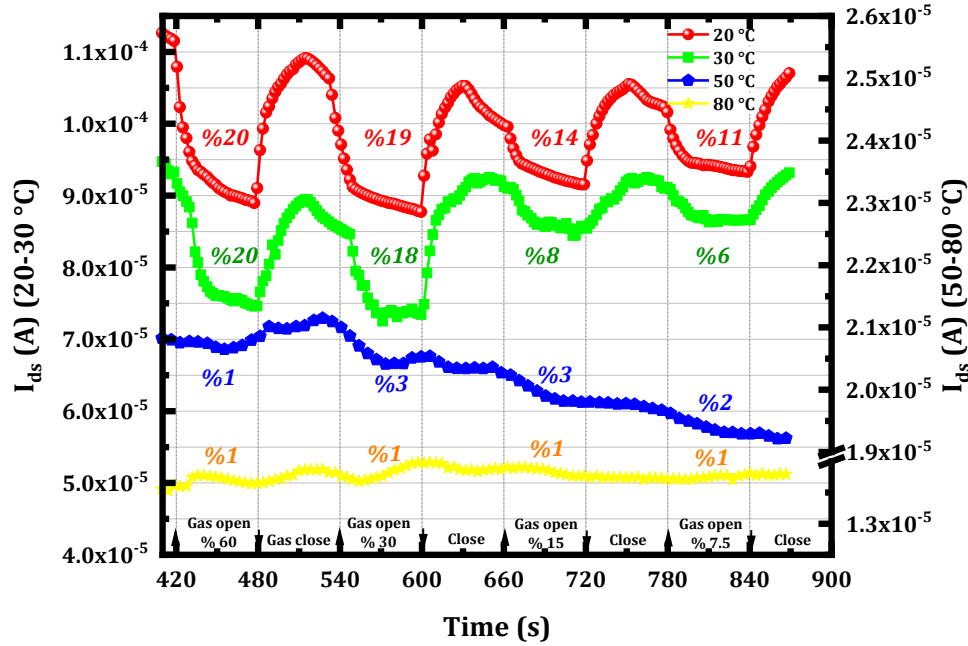


Figure 7. Dynamic response of the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor for different concentrations H₂ gas at the different sensor temperatures.

4. Discussion and Conclusion

In this study, two types of H₂ gas sensors in the micro FET structure with PANI and PANI/nanostructured-ZnO composite channels were produced. Their detection performance at room temperature was tested and compared. For this purpose, H₂ gas detection performances were examined at various sensor temperatures. It has been observed that the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor operates successfully at room temperature in contrast to the PANI channel FET sensor. The sensitivity of the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor has deteriorated as the sensor temperature increases. Thus, it was determined that nanostructured-ZnO presence in the polymer structure caused a significant improvement in sensor response and lowered the operating temperature.

When the sensor responses are compared, it is seen that there is about 100 fold difference between the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor and the PANI channel FET sensor. The PANI channel FET sensor responses are of the order of 10⁻⁶ A on the current scale and the responses of the PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor are of the order of 10⁻⁴ A. Being able to measure relatively lower current levels means more sensitive equipment is required. This situation means that the equipment's cost to be used in detection increases if the additive-free PANI is used in the sensor structure. In this context, it is clear that the use of PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor, which produces response at relatively higher current levels, will provide an advantage in both gas sensitivity and measurement system cost. Besides, PANI/nanostructured-ZnO composite channel FET sensor can measure at room temperature.

Acknowledgment

This work was supported by Yozgat Bozok University, Scientific Research Projects Unit, with grant number 6602c-FEN/19-325.

References

- [1] Timmer B., Olthuis W., van den Berg A., Ammonia sensors and their applications review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107 (2005), 666-677.
- [2] Mahajan S. 1985. *Pollution Control in Process Industries*. Tata McGrawHill Education, Noida, India.
- [3] Gu H., Wang Z., Hu Y., Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures. *Sensors*, 12 (2012) 5517–5550.
- [4] Zhao X., Lv L., Pan B., Zhang W., Zhang S., Zhang Q., Polymer-supported nanocomposites for environmental application: a review. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011), 381–394.
- [5] Yoshioka Y., Jabbour G.E., Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synthetic metals*, 156 (2006), 779–783.
- [6] Li X., Wang Z., Li X., Wang G., Synthesis of a super-hydrophilic conducting polyaniline/titanium oxide hybrid with a narrow pore size distribution. *Applied Surface Science*, 258 (2012), 4788–4793.
- [7] Gui D., Liu C., Chen F., Liu J., Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor. *Applied Surface Science*, 307 (2014), 172–177.
- [8] Li Y., Lin Y., Yeh H., Wen T., Huang L., Chen Y., Wang Y., Ion-modulated electrical conduction in polyaniline-based field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 92 (2008), 093508.
- [9] Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y., Organic/inorganic hybrid sensors: a review. *Sensors and Actuators B*, 182 (2013), 467–481.
- [10] Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F., Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica chimica acta*, 475 (2003), 1–15.
- [11] Farooqi B. A., Yar M., Ashraf A., Farooq U., and Ayub K., Graphene-polyaniline composite as superior electrochemical sensor for detection of cyano explosives. *European Polymer Journal*, 138 (2020) 109981.
- [12] Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U., Hydrogen sensors – A review. *Sensors and Actuators B*, 157 (2011), 329–352.
- [13] Al-Mashat L., Tran H.D., Wlodarski W., Kaner R.B., Kalantar-Zadeh K., Conductometric hydrogen gas sensor based on polypyrrole nanofibers. *IEEE Sensors Journal*, 8 (2008), 365-370.
- [14] Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 34 (2009), 783–810.
- [15] Srivastava S., Kumar S., Singh V.N., Singh M., Vijay Y.K., Synthesis and characterization of TiO₂ doped polyaniline composites for hydrogen gas sensing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 6343-6355.
- [16] MacDiarmid A.G., Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic metals*, 125 (2002), 11–22.
- [17] Chandrakanthi R.L., Careem M., Preparation and characterization of CdS and Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films*, 417 (2002), 51-56.
- [18] He Y., Synthesis of polyaniline/nano-CeO₂ composite microspheres via a solid-stabilized emulsion route. *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005), 134-137.
- [19] Neri G., First fifty years of chemo resistive gas sensors. *Chemosensors*, 3 (2015), 1-20.
- [20] Farooqi B.A., Yar M., Ashraf A., Farooq U., Ayub K., Remarkable enhancement in sensor ability of polyaniline upon composite formation with ZnO for industrial effluents. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 101 (2020) 107724.
- [21] Khan S., Yar M., Kosar N., Ayub K., Arshad M., Zahid M. N. and Mahmood T., First-principles study for exploring the adsorption behavior of G-series nerve agents on graphdyine surface. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1191 (2020) 113043.
- [22] Kang Y., Yu F., Zhang L., Wang W., Chen L., and Li Y., Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics*, 360 (2021) 115544.

- [23] Chougule M.A., Nalage S.R., Sen S., Patil V.B., Development of nanostructured ZnO thin film sensor for NO₂ detection. *Journal of Experimental Nanoscience*, 9 (2014), 482-490.
- [24] Patil L.A., Bari A.R., Shinde, Deo V., Ultrasonically synthesized nanocrystalline ZnO powder-based thick film sensor for ammonia sensing. *Sensor Review*, 30 (2010) 290-296.
- [25] Van Hieu N., Van Quang V., Hoa N.D., Kim D., Preparing large-scale WO₃ nanowire-like structure for high sensitivity NH₃ gas sensor through a simple route. *Current Applied Physics*, 11 (2011), 657-661.
- [26] Sanchez M., Rincon M.E., Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140 (2009), 17-23.
- [27] Gu H., Wang Z., Hu Y., Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures. *Sensors*, 12 (2012), 5517-5550.
- [28] Hubert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U., Hydrogen sensors: a review. *Sensors and Actuators B*, 157 (2011), 329-352.
- [29] Su S.-J., Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity. *Synthetic metals*, 114 (2000), 147-153.
- [30] Chauhan J., Preparation and characterization of polyaniline/ZnO composite sensor. *Nanomedicine Research Journal*, 5 (2017).
- [31] Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X., Fabrication and gas sensitivity of polyaniline/titanium dioxide nanocomposite thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125 (2007), 644-650.
- [32] Geng L., Zhao Y., Huang X., Wang S., Zhang S., Wu S., Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120 (2007), 568-572.
- [33] Parvatikar N., Jain S., Khasim S., Revansiddappa M., Bhoraskar S.V., Prasad M.V.N.A., Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/ WO₃ composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114 (2006), 599-603.
- [34] Patil S.L., Chougule M.A., Pawar S.G., Sen S., Moholkar A. V., Kim J.H., Patil V.B., Fabrication of polyaniline-ZnO nanocomposite gas sensor. *Sensors and Transducers*, 134 (2011), 120.
- [35] Labena, A., Novel, Low Cost and Fast Detection Sensor for Biogenic H₂S Gas Based on Polyaniline/ZnO, CdO and CeO₂ nanocomposites at Room Temperature. *Egyptian Journal of Chemistry* (2021).
- [36] Korent A., Žagar Soderžnik K., Šturm S., Žužek Rožman K., Redon N., Wojkiewicz J. L., and Duc C., Facile Fabrication of an Ammonia-Gas Sensor Using Electrochemically Synthesised Polyaniline on Commercial Screen-Printed Three-Electrode Systems. *Sensors*, 21(1) (2021), 169.
- [37] Huang J., Yang T., Kang Y., Wang Y., Wang S., Gas sensing performance of polyaniline/ZnO organic-inorganic hybrids for detecting VOCs at low temperature. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20 (2011), 515-519.
- [38] Sadek A.Z., Baker C.O., Powell D.A., Wlodarski W., Kaner R.B., Kalantar-Zadeh K., Polyaniline nanofiber-based surface acoustic wave gas sensors-effect of nanofiber diameter on H₂ response, *IEEE Sensors Journal*, 7 (2) (2007), 213-218.
- [39] Nasirian Sh., Milani Moghaddam H., Hydrogen gas sensing based on polyaniline/anatase titania nanocomposite, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 630-642.
- [40] Sadek A.Z., Wlodarski W., Kalantar-Zadeh K., Baker C., Kaner R.B., Doped and doped polyaniline nanofiber-based conductometric hydrogen gas sensors, *Sensors and Actuators A*, 139 (2007), 53-57.
- [41] Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X., Ying Z., Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 129 (2008), 319-326.
- [42] Milani Moghaddam H., Nasirian Sh., Hydrogen gas sensing feature of polyaniline/titania (rutile) nanocomposite at environmental conditions, *Applied Surface Science*, 317 (2014), 117-124.
- [43] Su S., Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity. *Synthetic Metals*, 114 (2000), 147-153.
- [44] Xia X., Chao D., Qi X., Xiong Q, Zhang Y., Tu J., Zhang H., Jin Fan H., Controllable growth of conducting polymers shell for constructing high-quality organic/inorganic core/shell nanostructures and their optical-electrochemical properties, *Nano Letters*, 13 (9) (2013), 4562-4568.
- [45] Diebold U., The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48 (2003), 53-229.

- [46] Batzill M., Diebold U., The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79 (2005), 47–154.
- [47] Goncalves R.H., Schreiner W.H., Leite E.R., Synthesis of TiO₂ nanocrystals with a high affinity for organic amine compounds. *Langmuir*, 26 (14) (2010), 11657–11662.
- [48] MacDiarmid A.G. 2005. Presentation at DOE Center of Excellence on Carbon-based H₂ storage. USA.
- [49] Nasirian S., Milani Moghaddam H., Polyaniline assisted by TiO₂:SnO₂ nanoparticles as a hydrogen gas sensor at environmental conditions. *Applied Surface Science*, 328 (2015), 395–404.
- [50] Hirlemann A., Brand O., Hagleitner C., Baltes H., Microfabrication Techniques for Chemical/Biosensors. *Proceedings of the IEEE*, 91 (6) (2003), 839-863.
- [51] Saini P., Choudhary V. and Dhawan S. K., Electrical properties and EMI shielding behavior of highly thermally stable polyaniline/colloidal graphite composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 20 (2009), 355-361.
- [52] Renkuan Y., Shucheng Y., Hong Y., Ruolian J., Huizuo Q. and Decheng G., Surface Field Effect of Polyaniline Film. *Synthetic Metals*, 41 (1991), 727-730.
- [53] Wu Y., Zhong Y., Kang W., Yang T., Zhou M., Zhou L. and Liu Y., Two new luminescent Cd(II)-based coordination polymers by regulating the asymmetrical tetracarboxylate and auxiliary ligands displaying high sensitivity for Fe³⁺ and CrO₄²⁻. *CrystEngComm*, 13 (2021), 2514-2522.
- [54] Pouget J.P., Hsu C.H., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., Structural investigation of metallic PAN-CSA and some of its derivatives. *Synthetic Metals*, 69 (1995), 119-120.
- [55] Zor S., Budak B., Investigation of the effect of PAN and PAN/ZnO photocatalysts on 100% degradation of Congo red under UV visible light irradiation and lightless environment. *Turkish Journal of Chemistry*, 44 (2) (2020), 486-501.
- [56] Park Y., Moon D. K., Kim Y. H., Ahn H., Lee C. H., Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. *Adsorption*, 20 (2014), 631-647.
- [57] Kaiser B., Liu C. J., Gilberd P. W., Chapman B., Kemp N. T., Wessling B. B., Partridge A. C., Smith W. T. and Shapiro J., Comparison of electronic transport in polyaniline blends, polyaniline and polypyrrole. *Synthetic Metals*, 84 (1997), 699-702.

Deniz Börülcesinin (*Salicornia europaea*) Harran Ovası Kireçli Tuzlu ve Tuzlu-Sodik Topraklarında Büyüme Eğilimi ve Toprağı İyileştirici Etkisi

Hasine ELÇİ^{*1}, Salih AYDEMİR¹, Hamza YALÇIN²

^{*1}Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, ŞANLIURFA

²Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, ŞANLIURFA

(Alınış / Received: 15.03.2020, Kabul / Accepted: 19.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Anahtar Kelimeler

Biyoiyileştirme,
Deniz börülcesi,
Harran Ovası,
Tuzlu toprak,
Tuzlu-sodik toprak,

Öz: Bu çalışmada, bitkisel ıslah materyallerinden biri olan deniz börülcesi kullanılarak sorunlu toprakların ıslah edilebilme olanakları ve bitki gelişimi incelenmiştir. Bu amaçla Harran Ovası'ndan alınmış olan kireçli tuzlu ve kireçli tuzlu-sodik olan iki farklı toprak kullanılmıştır. Deniz börülcesi (*Salicornia europaea*) tohumları 4 tekerrürlü olarak iki farklı toprağa ekilirken, her topraktan da bitki ekilmemiş 3'er kontrol grubu oluşturulmuştur. Yetiştirilen deniz börülcesinin her iki toprakta da potansiyel toprak ıslah etkileri ve bitki gelişimi 3 aylık süre sonunda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, deniz börülcesinin, tuzlu-sodik toprağın EC_e değerini 8.07 dS m^{-1} den 1.87 dS m^{-1} 'ye, tuzlu toprakta ise 4.31 dS m^{-1} 'den 1.59 dS m^{-1} 'ye düşürdüğü görülmüştür. Bitkilerin topraktan kaldırdıkları tuz miktarına bakıldığında, deniz börülcesi tuzlu-sodik topraktan 71.57 kg/da^{-1} tuz kaldırırken, tuzlu topraktan ise 56.52 kg/da^{-1} tuz kaldırmıştır. Deniz börülcesinin, sodikliğinin ifadesi olan SAR değerini de 31.03 'ten 20.82 'ye düşürdüğü görülmüştür. Bitki gelişimine dair elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, tuzlu toprakta bitki boyu ortalama 12.33 cm iken kireçli tuzlu-sodik toprakta 9.0 cm dir ve bu değerler istatistiki olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Bunun yanında kuru ağırlık değerleri kireçli tuzlu toprakta $5.83 \text{ g saksı}^{-1}$ olurken kireçli tuzlu-sodik toprakta $4.88 \text{ g saksı}^{-1}$ olarak belirlenmiştir ve değerler istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

Growth and Reclamation Effect of Sea Cowpea (*Salicornia europaea*) Plant in Calcareous Saline and Saline-Sodic Soils of the Harran Plain

Keywords

Phytoreclamation,
Salicornia europaea,
Harran Plain,
Saline soil,
Saline-sodic soil,

Abstract: In this study, the possibility of reclamation of problematic soil and plant development were examined by using sea cowpea (*Salicornia europaea*) which is one of the halophytic. For this purpose, two different soils, calcareous saline and calcareous saline-sodic, taken from the Harran Plain, were used. Sea cowpea seeds were planted in soil with 4 replications in each type of soil and 3 plant less control group were used for each soil. Potential reclamation effect and plant growing stages of grown sea cowpea in both types of soils were investigated during 3 months period. Obtained results indicated that sea cowpea decreased the EC_e values from 4.31 dS m^{-1} to 1.59 dS m^{-1} in saline soil and also decreased the EC_e values from 8.07 dS m^{-1} to 1.87 dS m^{-1} in saline-sodic soil. When we look at the amount of salt removed from the soils by sea cowpea, the plant removed 71.57 kg da^{-1} salt from saline-sodic soil and 56.52 kg da^{-1} salt from the saline soil. It was observed that the sea cowpea was also reduced the SAR value, which is the expression of sodification level, from 31.03 to 20.82 . The plant growth results showed that the average plant height in saline soil was 12.33 cm , while the average plant height in saline-sodic soil was 9.0 cm ($p < 0.05$). In addition, dry weight values were 5.83 g pot^{-1} in saline soil and 4.88 g pot^{-1} in the saline-sodic soil and mean differences were statistically significant.

*İlgili Yazar: salihaydemir@harran.edu.tr

1. Giriş

Güneydoğu Anadolu Projesi'nin (GAP) içinde yer alan Harran Ovası, 225.000 ha'lık toplam alanı ile projede önemli bir yere sahiptir. Ova 150.000 ha'lık sulanabilir tarım arazisi potansiyeline sahip olup, mevcut koşullarda yaklaşık 132.000 ha sulanmaktadır. Yüksek bitkisel üretim potansiyeli olan Harran Ovası, sulamalı tarıma geçildiğinde, özellikle ilk yıllarda üretimini katlayarak artırmıştır. Sulamalı tarımla birlikte ovada tuzlulaşma başlamıştır [1, 2, 3, 4].

Tuzlanma etkisinde kalmış arazilerde, ekonomik üretim yapabilmek için, çiftçilerin tecrübelerine ek olarak bilimsel arazi ve laboratuvar çalışmaları, tuza toleranslı (halofit ve glikofit) bitkilerin kullanılmasıyla kimyasal madde kullanmadan tuzlu, tuzlu-sodik ve özellikle de kireçli tuzlu-sodik toprakların iyileştirebileceğini göstermiştir. Bu bitkisel iyileştiriciler genellikle bioiyileştiriciler veya biyolojik iyileştiriciler olarak tanımlanmaktadır [5, 6, 7, 8, 9]. Bu amaç doğrultusunda kullanılabilen demiz börülcesi; tek yıllık, etli (sukkulent), tuzcul bir bitki olup boyları 5-45 cm arasındadır. Alt türüne bağlı olarak gövde az veya çok dallı olup, yapraklarının küçük ve pul gibi olması nedeniyle bitkinin gövdesi eklemli gibi görünür. Yeşil, kirli kırmızı veya sarı yeşil renkte olabilirken sonbaharda koyu kırmızı bir renk alırlar. Deniz börülcesi meyveleri kapsül şeklindedir ve Kurşun otu veya Tuzlu ot olarak da bilinen deniz börülcesi, ispanakgiller (*Amaranthaceae*) familyasında bir bitki türüdür. Deniz börülcesi, ıslak veya kumlu, tuzlu ve alkali toprakları sever. Deniz börülcesinin tuzluluk problemlerine dayanıklı bir bitki olması onu diğer bitkilerden farklı kılmaktadır [10].

Bu tür bitkilerin özellikle kireçli tuzlu-sodik ve sodik toprakların ıslahında iyileştirici olarak kullanılma mekanizması şu aşamalarla tanımlanabilir:

- i. Ortamın mikrobiyal ve bitkisel kaynaklı CO₂ nispi miktarının (pCO₂) artmasına bağlı olarak, ortamdaki özellikle kök bölgesindeki kirecin çözünürlüğünün artırılması,
- ii. N₂-fiks eden bitkilerin kök bölgelerine (H⁺) sağlıyor olmaları ile karbonik asit oluşumunu teşvik etmeleri,
- iii. Kök gelişiminin artmasına bağlı olarak, ortamın fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesidir. [4, 9, 11, 12,].

Tuzlu-sodik topraklarda üretim yapmayı kısıtlayan başlıca faktörler sadece fiziksel faktörler olmayıp, ayrıca pH'nın ve elektrolit konsantrasyonunun yüksek olmasıdır. Bu nedenle de özellikle Na⁺ ve diğer tuzların topraktan uzaklaştırılması istenir. Sodik topraklarda ise problem hem fiziksel hem de kimyasal olduğundan dolayı bu toprakların ıslahı tuzlu-sodik topraklara göre çok daha zordur. Düşük infiltrasyon hızı bu topraklarda, suyun yıkama amaçlı kullanılmasını engelleyen önemli bir etkidir. Tuzluluk ve sodiklik problemi taşıyan toprakların ıslahında temel hedef değişim komplekslerinin yüzeylerinde bulunan Na⁺'nın uzaklaştırılıp, bu yüzeylerin toprak strüktürünü koruyan Ca⁺² gibi katyonlar tarafından doyurulmasını sağlamaktır [13].

Toprakların yanlış kullanımı sonucu verimsizleşmesi, yapısının bozulması ve üreticinin kar oranının azalması istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple, toplumun bilinçlenmesi yolunda adımlar atılmalı ve toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısının korunmasına önem verilmelidir. Toprakların bitkisel üretimdeki verimlilik potansiyelleri, onların doğal yaşam gücünün korunup sürdürülmesi için uygun fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısının korunması ile mümkün olacaktır. Toprakların özelliklerinin dikkate alınmayarak bilinçsizce, sömürüncesine yanlış kullanımı, çok kısa sürede kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır.

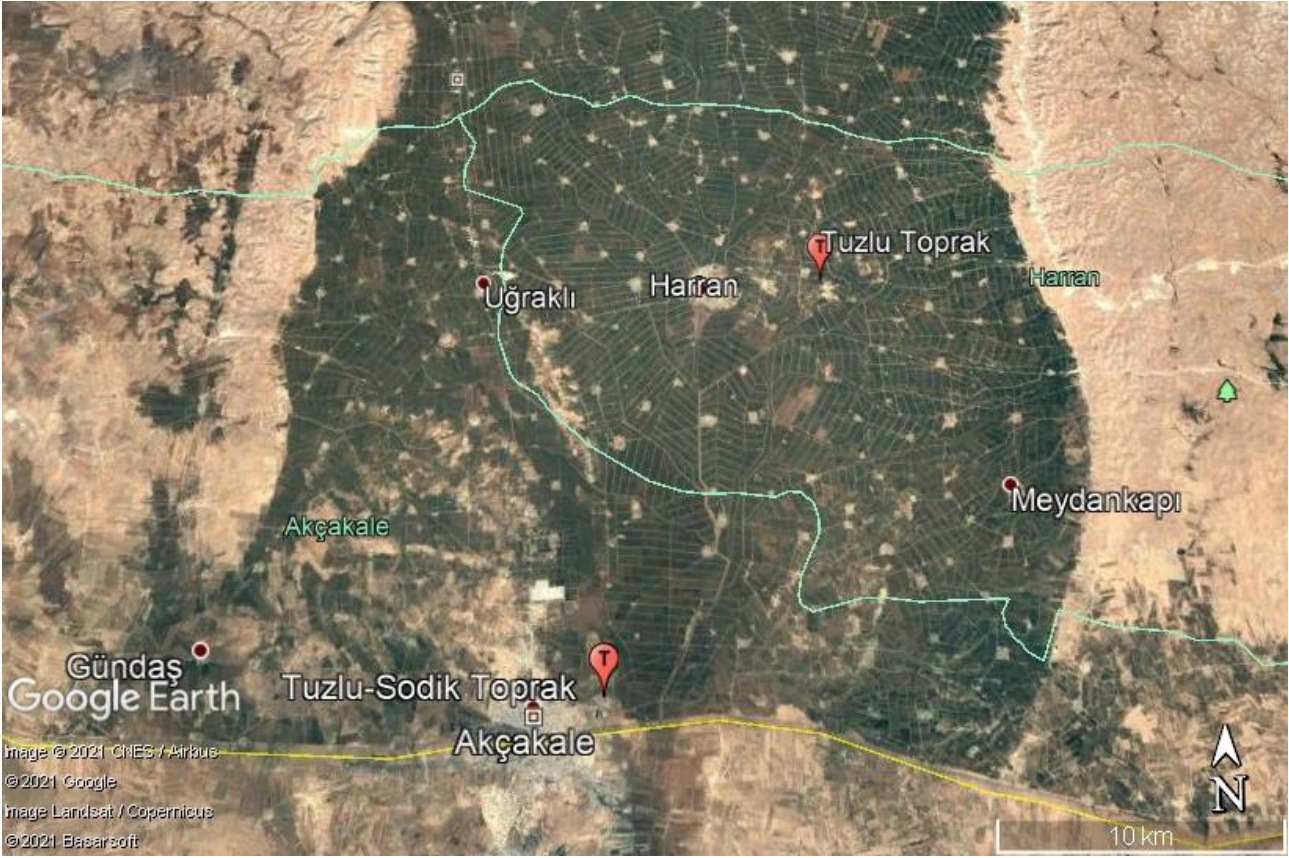
Harran Ovası gibi kurak ve yarı kurak alanlarda, yüksek taban suyu, aşırı sulama ve drenaj eksikliğinden kaynaklı tuzlulaşma ve sodikleşme, toprakların fiziksel ve kimyasal yapısını bozarak ürün verimini azaltmakta ya da tamamen yok etmektedir. Binlerce hektardaki bu problemlerin kısa sürede çözümlenmesi için glikofit ve halofit sınıfında yer alan bitkilerin denenmesi alternatif bir çözüm olacaktır [4]. Bu tür sorunlu alanlarda tuza dayanıklı bitkiler kullanıldığında, bitkiler yüksek oranda kök biyoması ürettikleri için toprağa önemli miktarda organik madde kazandırılırlar.

Bu çalışmada amaç, Harran Ovası'nın problemleri ve ekonomik olarak değerlendirilemeyen (kireçli tuzlu-sodik) toprakları için uygun ve dayanıklı halofit ve glikofit bitkilerin kullanımıyla, bölge topraklarının üretkenliğinin artırılması ve toprakların kullanılan bitkiyle ıslah potansiyelinin araştırılmasıdır.

2. Materyal ve Metot

Tuza dayanıklı bitkilerden olan deniz börülcesinin ıslah potansiyeli ve büyüme eğilimi, kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik topraklarda Harran Üniversitesi Eyyübiye Kampüsü Tam Otomasyonlu Ar-ge ve Uygulama Sera Kompleksi'nde yaklaşık 3 aylık sürede bir saksı denemesi ile araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan kireçli tuzlu topraklar, Şekil 1' de gösterildiği gibi Harran ovası, Harran II serisinden (Bozyazı mevki) ve kireçli tuzlu-sodik topraklarda Akçakale

serisinden 0-20 cm derinlikten alınmış ve serilerek gölgede kurutulup, 2 mm' lik elekten geçirildikten sonra 6 litrelik her bir saksıya 4 kg toprak olacak şekilde doldurulmuştur. Her saksıya en az 100'er deniz börülcesi tohumu gelecek şekilde ekim yapılmıştır. Üç aylık gelişme süresince bitkiler yaklaşık tarla kapasitesinde ihtiyaç duyuldukça (haftada bir olacak şekilde) musluk suyu ile sulanmış ve hiçbir besin çözeltisi verilmemiştir. Deneme sonrası toprak örneklemede ise her saksı ayrı olarak homojen şekilde karıştırıldı. Kurutma işlemi yapılarak 2 mm' lik elekten geçirildikten sonra tekrar analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil1. Denemede kullanılan kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik toprakların lokasyon haritası

Deneme öncesinde alınan ve kurularak 2 mm elekten elenmiş olan topraklarda deneme öncesi aşağıda belirtilen toprak analizleri verilen referanslar doğrultusunda yapılmıştır. Bu analizler; Toprak reaksiyonu (pH_e) [14], Elektriksel iletkenlik (EC_e) [15], kireç miktarı ($\% CaCO_3$) [16], Değişebilir katyonlar (DK) [17], Suda çözünebilir katyonlar (ÇK) [18] ve Cl^- anyonu Shimadzu iyon kromatografisi ile belirlenmiştir. Sodyum Adsorpsiyon Oranı (SAR) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [19].

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}} \quad (1)$$

Bitki analizleri ve ölçümleri ise, yeşil ve kuru ağırlığı; toprak üstü aksamın Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Cl^- ve SO_4^{-2} [20] iyon içeriği gibi özellikler referansları verilen metotlar izlenerek belirlenmiştir. Bitki boyu, her saksı için, rastgele seçilen en az 10 bitkinin toprakla temas ettiği kök boğazından uç kısmın uzunluğu ölçülerek aritmetik ortalaması alınmıştır. Yeşil ot verimi, saksılardan kök boğazlarından biçilerek hasat edilen bitkiler tartılarak belirlenmiştir. Kuru ot verimi, her bir saksıdan alınan yaş örneklerinin $70^\circ C$ 'de ağırlıkları sabitleninceye kadar etüvde 48 saat kurutulmasından sonra tartılarak belirlenmiştir. Hasat edilen bitkilerde iyon belirlenmesi, Shimadzu iyon kromatografisi metoduyla yapılmıştır [20]. Tüm veri analizleri için SPSS v16.0 (SPSS Inc., NY, USA) paket programı kullanılmıştır. Veriler varyans eşitlik varsayımı için Levene testi ve normallik varsayımı için Shapiro-Wilk testi sırasıyla istatistiksel olarak analiz edilmiştir ($P>0.05$). Daha sonra, veriler için eşleştirilmiş t-testi ve bağımsız gruplar t-testi kullanılmıştır. Veriler ortalama ile standart sapma olarak sunuldu. Tüm testler $P<0.05$ düzeyinde değerlendirilmiştir.

3. Bulgular

Toprak örneklerinin hasat öncesi ve sonrası analiz verileri ve temel istatistikleri Tablo 1’de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde, EC_e ve pH_e değerlerinde düşüşlerin olduğu görülmüştür, bunun sebebinin genel olarak bitkinin topraktan tuz iyonlarını kaldırması ve bünyelerinde biriktirebilme yetenekleri ile açıklanabilecektir. Saturasyon süzüğünden elde edilen çözülebilir iyonlardan Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , Cl^- ve SO_4^{2-} değerlerinde de düşüşler gözlenmiştir. Tuza dayanıklı bitkilerin yetiştirildiği topraklarda, zamanla Ca^{+2} içeriğinin azalması, bitki köklerinin derinlere indikçe toprak havalanma şartlarının iyileşmesi, toprağa organik madde ilavesi sayesinde toprak pH’sını düşürmeleri ve toprakta bulunan CO_2 miktarının artması sonucu $CaCO_3$ türevlerinin çözünürlüklerinin artmasıyla bitkiye yarayışlı forma gelmelerinden kaynaklanmaktadır [21]. Bu ifadeyi destekleyen Tablo 1’deki kireç miktarının kireçli tuzlu topraklarda 24.57’den 17.38’e ve kireçli tuzlu-sodik topraklarda 8.07’den 1.87’ye düşüşü yarayışlılığının artmasından kaynaklanmaktadır. Topraktaki çözülebilir Na^+ değerinin tuzlu topraklarda 8.64’ten 3.99’a ve kireçli tuzlu-sodik topraklarda 68.58’den 26.03’e düşüşü ve Cl^- değerlerindeki azalmanın sebebinin çalışılan bitkinin topraktan tuz kaldırma yeteneğinden kaynaklandığı görülmüştür (Tablo 1). Toprakta mevcut bulunan organik ve inorganik kolloidler, negatif yükler sayesinde kanyonları tutma ve yer değiştirme özelliğine sahiptirler. Elde edilen sonuçlarda, değişebilir katyon değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Halofit bitkiler tuzlu koşullarda diğer bitkilere göre daha iyi gelişerek iyon alımlarının yüksek olması, iyon değişimini teşvik etmekte ve topraktaki değişebilir katyon miktarını da azalan yönde etkilemektedirler [22].

Organik madde içeriği artan topraklarda ortaya çıkan CO_2 ve organik asitler, kalsiyum kaynaklı mineralleri çözer ve Ca^{+2} ’nin topraktaki elverişliliğini artırarak değişim komplekslerindeki Na^+ birikimini önler [23]. Çalışmada deniz bürölgesi bu durumu destekler nitelikte sonuçlar vermiştir. Deniz bürölgesinin toprağa bıraktığı organik madde, strüktür oluşumuna katkı sağlamış ve buna bağlı olarak kök bölgesinde değişebilir iyon konsantrasyonunun artmasıyla sodyumun kolloid yüzeylerinde tutunma oranını azaltmıştır. Bitki, serbest halde bulunan sodyumu bünyesine alıp depolamıştır. Dolayısıyla değişebilir Na^+ değerlerinde azalma gözlenmiştir (Tablo 1). Halofit bitkiler yüksek oranda kök biyoması ürettikleri için toprak organik madde içeriğini artırmaktadırlar. Bu durum toprakta sodikleşmenin oluşturduğu olumsuz etkiyi engelleme açısından oldukça önemlidir [24].

Tablo 1. Deniz bürölgesi hasat öncesi ve sonrasında kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik toprakların kimyasal özellikleri

Topraklar ve parametreleri	Hasat öncesi	Hasat sonrası
Kireçli tuzlu toprak		
pH	7.81±0.03 ^a	7.72±0.14 ^b
Kireç ($CaCO_3$) (%)	24.57±1.86 ^a	17.38±1.67 ^b
Çözülebilir Na (meq l ⁻¹)	8.64±0.31 ^a	3.99±0.03 ^b
Değişebilir Na (meq 100g ⁻¹)	1.35±0.04 ^a	0.20±0.01 ^b
Çözülebilir Ca (meq l ⁻¹)	44.12±1.39 ^a	26.84±1.79 ^b
Değişebilir Ca (meq 100g ⁻¹)	8.06±0.19 ^a	4.88±0.96 ^b
Çözülebilir Mg (meq l ⁻¹)	7.51±0.21 ^a	3.47±0.05 ^b
Değişebilir Mg (meq 100g ⁻¹)	0.07±0.00 ^a	0.05±0.00 ^b
Çözülebilir K (meq l ⁻¹)	1.10±0.05 ^a	0.48±0.03 ^b
Değişebilir K (meq 100g ⁻¹)	0.03±0.00 ^a	0.01±0.00 ^b
Cl (meq l ⁻¹)	4.76±0.31 ^a	2.24±0.17 ^b
Kireçli tuzlu-sodik toprak		
pH	8.52±0.03 ^a	7.88±0.14 ^b
Kireç ($CaCO_3$) (%)	8.07±0.13 ^a	1.87±0.31 ^b
Çözülebilir Na (meq l ⁻¹)	62.22±0.31 ^a	31.90±0.03 ^b
Değişebilir Na (meq 100g ⁻¹)	68.58±0.04 ^a	26.03±0.01 ^b
Çözülebilir Ca (meq l ⁻¹)	27.62±1.39 ^a	13.40±1.79 ^b
Değişebilir Ca (meq 100g ⁻¹)	9.06±0.19 ^a	2.84±0.96 ^b
Çözülebilir Mg (meq l ⁻¹)	120.54±0.21 ^a	30.42±0.05 ^b
Değişebilir Mg (meq 100g ⁻¹)	0.69±0.00 ^a	0.23±0.00 ^b
Çözülebilir K (meq l ⁻¹)	10.73±0.05 ^a	4.09±0.03 ^b
Değişebilir K (meq 100g ⁻¹)	0.05±0.00 ^a	0.02±0.00 ^b
Cl (meq l ⁻¹)	183.73±0.31 ^a	62.06±0.17 ^b

Deniz b6r6lcesinin, kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik toprak 6zerindeki ıslah etkisi, hasattan sonra aşağıdaki denklem kullanılarak, iyon almıyyla belirlenmiş.

$$S_{ion} - removal = \frac{\left[\frac{(S_{ion} - conc) \cdot (SDW)}{1000} \right]}{MW_{ion}} \quad (2)$$

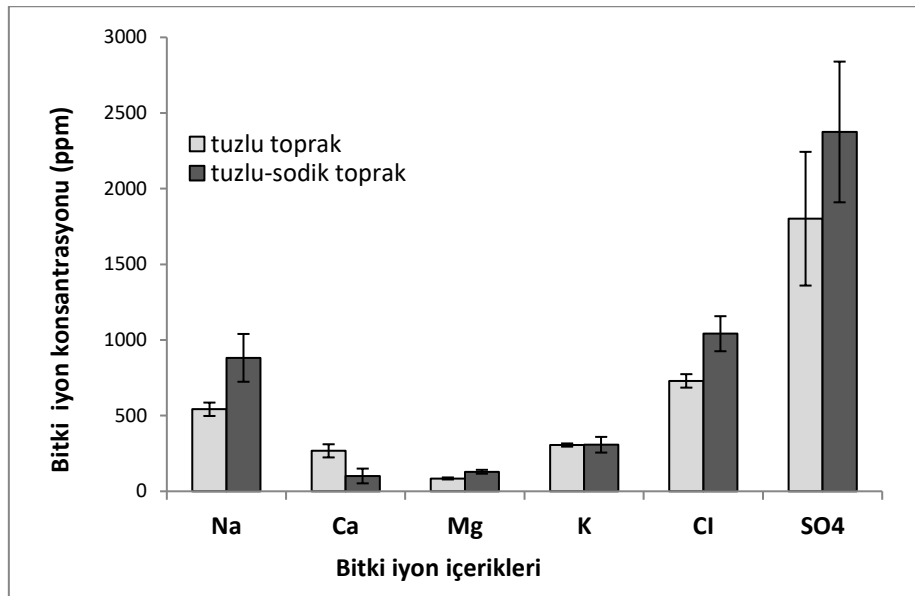
S_{ion} -removal: hasattan sonraki iyon alımı (mmol saksı⁻¹), S_{ion} -conc: hasat edilen bitkideki iyon konsantrasyonu (mg kg⁻¹), SDW: bitki kuru ağırlığı (g saksı⁻¹) ve MW_{ion} : iyonun molek6ler ağırlığıdır [25]. Çalışma sırasında topraklardan kaldırılan toplam iyon (tuz) miktarı, Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır ve değerler Tablo 2'de kg da⁻¹ olarak verilmiştir. Deniz b6r6lcesi kireçli tuzlu toprakta EC_e değerini 4.31 dS m⁻¹'den 1.59 dS m⁻¹'ye ve tuzlu-sodik toprakta ise 8.07 dS m⁻¹ den 1.87 dS m⁻¹'ye d6ř6rd6đ6 g6r6lm6řt6r. Deniz b6r6lcesi, kireçli tuzlu topraktan 56.52 kg/da⁻¹, kireçli tuzlu-sodik topraktan ise 71.57 kg/da⁻¹ tuz kaldırmıştır. Topraktaki sodikliğin ifadesi olan SAR değerini de 31.03'ten 20.82'ye d6ř6rd6đ6 g6r6lm6řt6r. Elde edilen sonuçlara g6re, deniz b6r6lcesinin kireçli tuzlu-sodik toprakta daha fazla iyon kaldırma potansiyelinin olduğu g6r6lm6řt6r. Bu sonuç, Tablo 2'de verilen EC_e ve SAR değerleri ile de desteklenmiştir. Bitki kuru ağırlık değerlerine bakıldığında, kireçli tuzlu toprakta 5.83 g/saksı⁻¹ olan değer kireçli tuzlu-sodik toprakta 4.88 g/saksı⁻¹ olmuştur. Kuru ağırlık değerinin kireçli tuzlu-sodik toprakta daha d6ř6k olmasına karşın, bitkinin topraktan iyon kaldırma potansiyelinin daha y6ksek olduğu g6r6lm6řt6r. Bu durum bitkinin tuz değerini, diğerinin nerede ise iki katı olan kireçli tuzlu-sodik topraktaki %76 oranındaki EC_e değerindeki d6ř6ř ile açıklanabilecektir.

Tablo 2. Hasat 6ncesi ve sonrasında belirlenen bazı toprak ve bitki parametreleri

Toprak	EC_e (dS m ⁻¹)		SAR		Tuz kaldırma (kg/da ⁻¹)	Kuru ağırlık (g/saksı ⁻¹)
	6nce	Sonra	6nce	Sonra	Sonra	Sonra
Kireçli tuzlu	4.31±0.13 ^a	1.60±0.31 ^b	-	-	56.52±3.78 ^a	5.83±1.73 ^a
Kireçli tuzlu-sodik	8.07±0.13 ^a	1.87±0.31 ^b	31.03±2,67 ^a	20.82±0,43 ^b	71.57±4.53 ^b	4.88±0.93 ^a

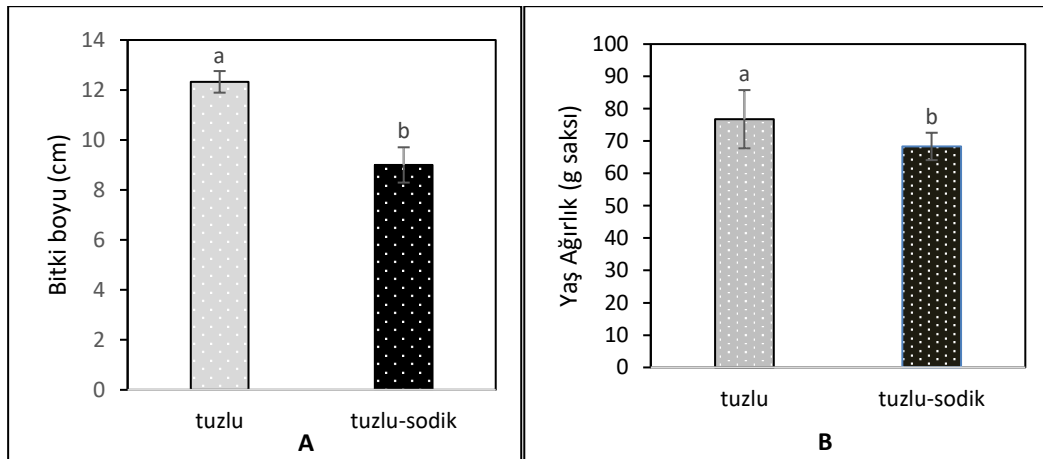
3.1. Bitki gelişimi ve iyon içerikleri

Toprak iyon içeriklerinin azalmasını destekler nitelikteki bitki içerikleri Şekil 2'de g6sterilmiştir. Hasat edilen bitkilerin iyon içeriklerine bakıldığında, değerlerde artışlar g6zlenmiştir. Sonuçlar deniz b6r6lcesinin, çalışılan toprakların iyileştirilmesine d6n6k bazı 6zellikleri 6zerinde 6nemli bir etkiye sahip olduğunu g6stermiştir. Toprak 6zeltisindeki Na⁺ ve Cl⁻'nin deniz b6r6lcesi tarafından alınıp biriktirilmesi sonucu, bitkideki bu iyonların içeriğinin arttığı g6zlemlenmiştir. Bu durum bitkinin toprak ıslahı 6zerindeki etkisini değişebilir ve 6z6nebilir Na⁺ değerlerinin yanında 6z6nebilir Cl⁻ değerlerinde de ortaya ıkmiş olan d6ř6şlerle g6stermiştir. Tuzcul bitkiler, fazla miktarda Na⁺ ve Cl⁻ tuzlarını alıp yapraklarında biriktirerek tuzluluktan zarar g6rmezler. Bu bitkiler, yapraklarda biriktirdikleri tuzları topraktaki d6ř6k ozmotik potansiyeli ayarlamak için kullanırlar. Ozmotik potansiyeli ayarlamının 6nemli bir yanı, biriken tuzların h6cre vakuollerinde izole edilmesidir. B6ylece, tuz sitoplazma ve organellerinde d6ř6k oranlarda tutularak, metabolizma ve enzim aktivitesinin zarar g6rmesi 6nlenmektedir [22]. Topraktaki Ca²⁺ kaynağı, bitki gelişimine paralel olarak ortamdaki 6z6n6rl6đ6 artan kalsit mineralidir. Bu durumu, hasat sonrası miktarı d6şen kireç değerleri desteklemektedir. Ortamdaki kalsiyum, değişim y6zeylerindeki sodyumla kolayca yer değiştirir ve toprakta agregatlaşmayı teşvik eder [26]. Değişim y6zeylerinde Ca²⁺'nin artması ve serbest hale gelen Na⁺'nın bitki tarafından alınması, SAR değerindeki %33'l6k d6ř6ř ile g6zlemlenmiştir (Şekil 2 ve Tablo 2). Bitkideki SO₄ artışının s6lfat tuzları yanında b6y6k oranda jips mineralinden gelmiş olabileceği 6ng6r6lm6řt6r.



Şekil 2. Kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik topraklardan hasat sonrası bitki iyon içerikleri ve iyon konsantrasyonları

Bitki gelişimine dair Şekil 3-A'daki sonuçlara bakıldığında, kireçli tuzlu toprakta bitki boyu ortalama 12.33 cm iken kireçli tuzlu-sodik toprakta 9.0 cm olarak ölçülmüş olup, Şekil 3-B'deki yaş ağırlık değerleri ise kireçli tuzlu toprakta 76.77 g saksı⁻¹ olurken, diğerinde 68.35 g saksı⁻¹ olarak belirlenmiştir ve değerler istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$).



Şekil 3. Kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik toprakta yetiştirilen deniz börülcesinin bitki boyu (A) ve yaş ağırlığı (B)

4. Tartışma ve Sonuç

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, deniz börülcesinin, kireçli tuzlu-sodik toprağın EC_e değerini 8.07 dS m^{-1} den 1.87 dS m^{-1} 'ye, kireçli tuzlu toprakta ise 4.31 dS m^{-1} 'den 1.59 dS m^{-1} 'ye düşürdüğü görülmüştür. Bitkilerin topraktan kaldırdıkları tuz miktarına bakıldığında, deniz börülcesi kireçli tuzlu-sodik topraktan 71.57 kg da^{-1} tuz kaldırırken, kireçli tuzlu topraktan ise 56.52 kg da^{-1} tuz kaldırmıştır. Deniz börülcesinin, sodikliğin ifadesi olan SAR değerini de 31.03 'ten 20.82 'ye düşürdüğü görülmüştür. Deniz börülcesi, kireçli tuzlu ve tuzlu-sodik topraklarda gelişimini normal olarak devam ettirmiş fakat özellikle kireçli tuzlu topraklarda daha iyi gelişim göstermiştir. Bitkinin iyileştirici etkisi özellikle kireçli tuzlu-sodik toprakta daha iyi olmuştur. Dünyada tarım arazilerinin sınırlı olduğu ve besin ihtiyacının katlanarak arttığı dikkate alınır en azından mevcut arazilerin daha verimli kullanılması gerektiği ortaya çıkar. Bu yüzden kireçli tuzlu toprakların ıslahı ve ekonomik bir şekilde değerlendirilmesi son derece önemlidir. Deniz börülcesi tuzluluğa dayanıklı bir bitki olduğundan, tuzlu toprakların değerlendirilmesinde önemli bir yer teşkil eder. Ayrıca bu bitkinin tüketilebilir olması diğer tuzluluğa dayanıklı yabancı bitkiler arasında öne çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle deniz börülcesinin bu kireçli tuzlu topraklarda yetiştirilmesinin sağlanması ülkemiz için ekonomik açıdan büyük bir kazanç sağlayacaktır.

Tüm veriler incelendiğinde, çalışmada kullanılan deniz börülcesi, tuzluluk ve sodiklik sorununa yönelik iyi sonuç vermiş ve Harran Ovası'nda biyolojik bir ıslah materyali olarak önemli bir potansiyele sahip olabileceğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Kurulu (HÜBAK) tarafından Hübak-17116 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] DSİ, 1997. Aşağı Fırat Projesi Akçakale YAS Sulaması (Güneren Şemseddin Birmuavi YAS Sulamaları) Ayrıntılı Arazi Sınıflandırma ve Drenaj Raporu, Şanlıurfa.
- [2] DSİ, 2001. Şanlıurfa Harran Ovası Sulaması Tuzluluk ve Drenaj Sorunları İnceleme raporu. DSİ. XV. Bölge Müdürlüğü. Şanlıurfa.
- [3] Taban, S., Güneş, A., Alpaslan, M. Ve Özcan, H., 1999. Değişik Mısır (Zea Mays L. Cvs.) Çeşitlerinin Tuz Stresine Duyarlılıkları. Tr. J. of Agriculture and Forestry, 23 (1999) Ek Sayı 3, 625-633.
- [4] Aydemir, S., Çullu, M. A., Polat, T., Sönmez, O., Dikilitaş, M., Akıl, H. 2008. "Tuzlanma Etkisinde Kalan Şanlıurfa Harran Ovası Topraklarının Kullanım Durumları ve İyileştirilebilme Olanakları". Sulama-Tuzlanma Konferansı. DSİ XV. Bölge Müdürlüğü, 12-13 Haziran, Şanlıurfa, 45-62
- [5] Kelley, WP., 1937. The reclamation of alkali soils. Calif Agric Exp Stn Bull 617, 1-40.
- [6] Robbins, C.W., 1986a. Carbon dioxide partial pressure in lysimeter soils. Argon J. 78, 151-158.
- [7] Robbins, C.W., 1986b. Sodik calcareous soil reclamation as affected by different amendments and crops. Argon J. 78, 916-920.
- [8] Qadir, M., R.H. Qureshi, N. Ahmad. 1997. Nutrient availability in a calcareous saline-sodic soil during vegetative bioremediation. Arid Soil Res Rehabil. 11, 343-352.
- [9] Akıl, H. 2008. Harran Ovası Kireçli Tuzlu-sodik Topraklarının Biyolojik Islahı. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Şanlıurfa.
- [10] Anonim 2007. http://tr.wikipedia.org/wiki/Deniz_b%C3%B6r%C3%BClcesi (Erişim, 08.03.2021)
- [11] Qadir, M. ve J.D. Oster. 2002. Vegetative bioremediation of calcareous sodic soils: history mechanisms and evaluation. Irrig Sci. 21, 91-101.
- [12] Qadir, M., A.D. Noble, J.D. Oster, S. Schubert, A. Ghafoor. 2005. Driving forces for sodium removal during phytoremediation of calcareous sodic and saline-sodic soils: a review. Soil Use and Management. 21, 173-180.
- [13] Bresler, E. D. L. Charter. 1982. Saline and sodic soils. Springer Verlag. Berlin Heidelberg, New York. 227 pp.
- [14] Thomas, G.W., 1996. Soil pH and Soil Acidity. In. D.L. Sparks et. al., (Ed.), Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods. SSSA Book Series No: 5. Am. Soc. of Agronomy and Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Publisher, Madison, Wisconsin USA. pp. 475-490.
- [15] Rhoades, J.D., 1996. Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. In. D.L. Sparks et. al., (Ed.), Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods. SSSA Book Series No: 5. Am. Soc. of Agronomy and Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Publisher, Madison, Wisconsin USA. pp. 417-436.
- [16] Nelson, R.E., 1982. Carbonate and gypsum. In. A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney., ed. 1982. Methods of soil analysis Part 2: Chemical and microbiological properties 2nd Edition. Agronomy Series No: 9. Am. Soc. of Agronomy and Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Publisher, Madison, Wisconsin USA, 181- 196s.
- [17] Thomas, G.W., 1982. Exchangeable Cations. In. A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney (ed.), Methods of Soil Analysis Part 2: Chemical and Microbiological Properties 2nd Edition. Agronomy Series No: 9. Am. Soc. of Agronomy and Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Publisher, Madison, Wisconsin USA. pp. 159-164.
- [18] Tan, K.H., 1996. Soil Sampling and Analysis. Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, NY, 10016. pp. 191.
- [19] Soil conservation service. 1972. Hydrology National. Engineering Handbook, Section 4, USDA-SCS, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- [20] Chapman, H.D. ve Pratt, P.F., 1982. Methods of analysis for soils, plants and water. (Chapman Publisher: Riverside, CA). Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods 2nd Edition. Agronomy Series No: 9. Am. Soc. of Agronomy and Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Publisher, Madison, Wisconsin USA. pp. 363-381.
- [21] Qadir, M., Oster, J.D., Schubert, S., Noble, A.D., Sahrawat, K.L. (2007). Phytoremediation of sodic and saline-sodic soils. Advances in Agronomy. 96, 197-247.
- [22] Lauchi, A., Epstein, E. 1984. Mechanisms of Salt Tolerance in Plants. Journal of California Agriculture, 38(10), 18-22.

- [23] Katyal, J.C., 1977. Influence of organic matter on the chemical and electrochemical properties of some Flooded soils. *Soil Biol. Biochem.* 9, 259-266.
- [24] Ashraf, M., 1994. Breeding for salinity tolerance in Plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 13(1994), 17-42.
- [25] Qadir M, Steffens D, Yan F, Schubert S (2003). Sodium removal from a calcareous saline-sodic soil through leaching and plant uptake during phytoremediation. *Land Degrad. Dev.* 14, 301-307.
- [26] Prather, R.J., Geortzen, J.O., Rhoads, J.D., Frenkel, H. 1978. Efficient amendment use sodic soil reclamation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 782-786.

The Effect of Microwave Curing on the Strength Development of Class-F Fly Ash-Based Geopolymer Mortar

Faidhalrahman Khaleel¹ , Cengiz Duran Atiş² , Uğur Durak*³ ,
Serhan İlkentapar⁴ , Okan Karahan⁵ 

¹Erciyes University, Institute of Natural and Applied Sciences, KAYSERİ
^{2,3,4,5}Erciyes University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, KAYSERİ
⁵Kayseri University, Faculty of Engineering, Architecture and Design, KAYSERİ

(Alınış / Received:12.08.2020, Kabul / Accepted: 14.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Fly ash,
Geopolymer,
Microwave curing,
Strength

Abstract: This study investigates the influence of microwave (MW) curing on the strength development of geopolymer. Since applying conventional oven heat curing makes the heat move from the outer edge to the center of the specimen, it leads to a non-uniform of distributing heat within the specimen, which affects the mechanical properties of the geopolymer. On the other hand, the use of MW reduces the curing time and allows uniform heat distribution within samples, and provides higher mechanical properties in a short period. The influence of conventional heat curing and MW curing on class F fly ash based geopolymer activated with sodium hydroxide and sodium metasilicate was investigated. The conventional heat curing was applied at 75 and 90°C for 6 and 24 hours; on the other hand, additional MW curing was applied for a different period (5-60 minutes) and different energy level (100, 180 and 300W) on hardened geopolymer samples cured with conventional oven curing. The results show that the use of conventional heat curing for 6 hours, followed by MW curing, gave higher or equivalent strength compared to only conventional heat curing. While 24 hours conventional heat curing results with a geopolymer having 39.1 MPa compressive strength, 6 hours conventional heat curing followed by 1 hour MW curing at 180W energy level results with a geopolymer with compressive strength in the order of 80 MPa.

Mikro Dalga Kürünün F Sınıfı Tabanlı Geopolimer Harçların Dayanım Gelişimine Etkisi

Anahtar Kelimeler

Uçucu kül,
Geopolimer,
Mikrodalga kürü,
Dayanım

Öz: Bu çalışmada, mikrodalga (MW) kürünün geopolimerin dayanım gelişimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Geleneksel ısıyla fırın küründe, ısı numunenin dış kenardan numune merkezine doğru hareket etmekte ve bu durum numune üzerine üniform olmayan bir ısınmaya neden olarak geopolimerlerin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Öte yandan, MW kullanımı numuneler içinde homojen ısı dağılımına olanak sağlayarak kürleme süresini azaltmakta ve kısa sürede daha yüksek mekanik özellikler elde edilmesini sağlamaktadır. Çalışmada sodyum hidroksit ve sodyum metasilikat ile aktive edilmiş F sınıfı uçucu kül bazlı geopolimerler üzerinde geleneksel ısı kürü ve MW kürü etkileri araştırılmıştır. Geleneksel ısı kürü 75 ve 90°C'de 6 ve 24 saat süreyle numunelere uygulanmıştır. Mikrodalga kürü ise geleneksel ısı kürü ile kürlenen sertleştirilmiş geopolimer numunelere farklı süre (5-60 dakika) ve farklı enerji seviyelerinde (100, 180 ve 300W) ilave olarak uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 6 saat boyunca geleneksel ısı kürü ile sertleşen numunelere MW kürü uygulanması durumunda, yalnızca geleneksel ısı kürü ile dayanım kazanan numunelere kıyasla daha yüksek veya eşdeğer bir dayanım elde edildiği görülmüştür. 24 saat geleneksel ısı kürü sonucu 39,1 MPa basınç dayanımına ulaşan bir geopolimer, 6 saat geleneksel ısı kürü sonrası 180W enerji seviyesinde 1 saat MW kürüne tabi tutulduğunda 80 MPa civarında basınç dayanımı elde edilmiştir.

*İlgili yazar: ugurdurak@erciyes.edu.tr

1. Introduction

Over the last decades, it has seen an increasing interest in the production of cement and its effect on the environment. However, 8% of world carbon dioxide emits from factories that produce cement. Since every ton of produced cement emits about 0.65 to 0.95 tons of CO₂ considering the using of fuel and the clinkering processes and the type of cement. In the production of cement, about 55% of the emission comes in the stage where CaCO₃ (limestone) turns to CaO (lime) and about 40 % of CO₂ emission comes from the combustion processes needed to reach 1450 C°[1].

Furthermore, common drawbacks of conventional concrete like the low resistance against acids, salts and low fire and thermal resistance (over 500 °C). So, finding new alternative material is desirable. One of the alternative substitutes for cement-based binders is geopolymers.

Geopolymers, in general, are inorganic materials that are produced by activating alumina-silicate materials such as fly ash, natural pozzolans, zeolite, etc. by alkaline solutions (activator) such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, water glass (potassium silicate solution) and sodium carbonate.

The reaction starts with the dissolution of aluminate and silicate from origin material then gelation and intensification forming silico-aluminates with a 3D network. The activation requires heat as an external energy source in order to form alkali alumino-silicates. In order to get good mechanical and physical properties for the fly ash geopolymers heat curing increases in the range of 30°C to 90°C [2].

Geopolymers provide:

- In compressive strength wise provide high compressive strength. [3]
- Good resistance properties against fire [4-6].
- High resistance for different salt solutions and acids. [7]
- High resistance to sulfates. [8]

Also, the production cost of geopolymers comparing to that of cement is considerably lower due to the reuse of post-consumer wastes and industrial byproducts as a partial or full replacement for the Portland cement and reduce the emission of CO₂ [4], [9].

However, geopolymers applications were limited because they need a long heat curing time (4-96 hr.) [2] also, applying conventional heat curing makes the heat moves from the outer edge to the center and leads to a non-uniform of distributing heat within the specimens, which effects on the mechanical properties of the geopolymer. On the other hand, the using of MW reduces the curing time and allows to uniform heat distribution within samples, where the heating process occurs within the sample on the molecular level [10].

MW heating is done by generating an electromagnetic wave with a range of frequency of 300 MHz to 30 GHz, then the interaction of specimen molecules with the electromagnetic field leads to convert the electromagnetic energy to thermal energy. This thermal energy will affect by improving the kinetics of the reaction and leads to an increase in the gaining of the strength [10].

This study investigates the effect of conventional and MW curing on the strength development of geopolymer activated with different activators. Also, temperature development has been investigated.

2. Material and Method

2.1. Fly ash

In this research, class F type fly ash was used with the amount of total SiO₂ + Al₂O₃+Fe₂O₃ is higher than 70%, and the amount of CaO is lower than 10% which according to EN 450-1 [11] and ASTM C618 [12] as low lime ash (class F fly ash). Specific gravity and specific area of fly ash were 2.39 g/cm³ and 3000 cm²/g respectively [13]. Chemical compositions of fly ash were presented in Table 1

Table 1. The chemical composition of fly ash used

Oxide %	SiO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Fly ash	61.81	19.54	7.01	1.77	2.56	0.31	2.43	0.99	2.2

2.2. Water

In preparation of mortar tap water taken from the city, supply was used.

2.3. Sand

Rilem-Cembureau Standard sand was used in the preparation of the mortar mixture. Grading of CEN standard sand was given in Table 2.

Table 2. Grading of CEN standard sand

Sieve size (mm)	2	1.6	1	0.5	0.16	0.08
Cumulative %	0	7	33	67	87	99
Standards %	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1

2.4. Sodium Hydroxide

The chemical composition of sodium hydroxide (NaOH) used in the mixture is given in Table 3.

Table 3. The chemical composition of NaOH that used for activating geopolymer

Oxide %	NaOH	Na ₂ CO ₃	Cl	SO ₄	Pb	Al	Fe
NaOH	≥ 97	≤ 1	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.002

2.5. Sodium Metasilicate

The chemical composition of sodium metasilicate used in the mixture was given in Table 4.

Table 4. The chemical composition of Sodium Metasilicate used for activating geopolymer

Molar ratio	Weight ratio	SiO ₂	Na ₂ O
0.94	0.91	44.94	49.38

2.6. Microwave

For MW curing household commercial microwave (Samsung MW71B) was used with a range of power 100-800W and frequency of 2.45 GHz. The microwave oven used for MW curing was given in Figure 1.



Figure 1. Microwave used for MW curing

2.7. Infrared thermometer

The temperature of the sample surface measured using an infrared thermometer (BM380) with an emissivity of 0.95 and measuring range (-32~550°C). Figure 2 shows the infrared thermometer used for temperature measurement.



Figure 2. Infrared thermometer [14]

2.8 Mixture preparation

Fresh geopolymeric mortar mixtures were prepared using fly ash, sand, water and alkali activator. Mixture proportions in a mass basis were 1; 3; 0.3; fly ash, sand, water, respectively. The sodium amount used was 10% of fly ash amount in a mass basis. Alkali solution was prepared using sodium hydroxide and sodium metasilicate separately. For the mixture that was activated with sodium hydroxide, the alkali solution was prepared by mixing sodium hydroxide with water (80 g of sodium hydroxide with 135 g of water were mixed and the solution was left to cool down for one day), then alkali solution was mixed with 450 g of fly ash for 30 s, and 1350 g of sand was added to the mixture and mixed for 4 minutes in a mixer. The mixture was molded and vibrated for 2 minutes in a prismatic mold for compaction.

On the other hand for the mixture that was activated with sodium metasilicate, the mixture was prepared by mixing 120 g of sodium metasilicate with 450 g of fly ash manually for several seconds in dry condition, then 160 g of water was added to mixture and mixed for 30 s, consequently 1350 g of sand was added to mixture and mixed for 4 minutes. The fresh mixture was molded and vibrated for 2 minutes in the three-cell prismatic mold for compaction. Mixture proportions of geopolymeric mixtures were presented in Table 5, for three-cell prismatic mold which molds three 40x40x160 mm³ prismatic samples.

Table 5. Mix proportion of mortar

Mixture	Fly ash (g)	Activator (g)	Water (g)	Sand (g)
Sodium hydroxide	450	80	135	1350
Sodium metasilicate	450	120	160	1350

2.9 Conventional curing

The control geopolymer samples were cured in a conventional way for 6 and 24 hours at 75 and 90°C at the laboratory oven. After oven curing control samples were cooled down to room temperature in the laboratory environment then strength testing was carried out.

The geopolymer mortar samples to be cured in MW oven were cured 6 hours by oven curing to obtain a hardened sample at 75°C and 90°C temperature, separately. Oven curing time of 6 hours was obtained by pre-trial oven curing. Lower oven curing duration (i.e. 5 hours or lower) result with a softer sample that could not be handled for de-molding. After curing in an oven for six hours, these samples were cured in MW oven for some period presented in the following section.

2.10 Microwave curing

Fly ash based geopolymer mortar samples activated with NaOH after 6 hours of conventional curing, the samples were cured in MW oven for 5, 10, 15, 30, 45, and 60 minutes at 100, 180, and 300W of MW energy. After additional MW curing the samples were cooled down to room temperature which was about 22°C before strength testing. During MW curing due to the very high energy level of 300W, MW curing time was stopped at 30 minutes.

The samples activated with sodium metasilicate and cured in oven for 6 hours, were additional cured in MW oven for 5, 10, 15, 30, 45, and 60 minutes at only 180W of MW energy, since 180W energy level was found to be optimal and applicable energy level that was obtained from the results of geopolymer samples activated by sodium hydroxide.

2.11 Flexural Strength

Flexural strength test was performed according to TS EN 1015-11 standards [15], in flexure test 40x40x160 mm³ samples were used. The flexural test performed under three-point loading and opening between supports was 100 mm. The flexural strength result was obtained by taking the average of three prismatic specimens.

2.12 Compressive Strength

The compressive strengths were obtained using two broken prismatic parts obtained from the flexural strength test. The compression test was applied according to TS EN 196-1 standard [16]. The compressive strength result was obtained by taking the average of six pieces with a loading area of 40x40 mm².

3. Results

3.1 Compressive and Flexural Strength development of NaOH activated geopolimer

a. Compressive strength of conventional cured mortar

Compressive strengths of NaOH activated geopolimer samples cured in a conventional oven for 6 and 24 hours at 75 and 90°C were shown in Table 6. It can be observed from Table 6 that, the increase in temperature from 75 to 90°C leads to an increase in the compressive strength of geopolimer which is found to be in line published materials [10], [17]–[20]. Also, an increase in curing time from 6 hours to 24 hours results with an increase in compressive strength supporting literature findings [21]. Six hours oven curing at 75°C, result with a compressive strength in the order of 5 MPa. However, 24 hours oven curing results with 36 MPa compressive strength. Moreover, six hours oven curing at 90°C, result with a compressive strength in the order of 25 MPa. However, 24 hours oven curing results with 40 MPa compressive strength.

Table 6. Compressive strength of oven geopolimer samples activated with NaOH (MPa)

Time (hour)	75°C	90°C
6	5.4	24.0
24	36.0	39.1

b. Compressive strength development of MW cured mortar after 6 hour oven curing

Compressive strength of NaOH activated geopolimer mortar samples cured additionally with microwave oven was presented in Table 7 and Table 8. These compressive strengths were obtained from samples cured for 6 hours in conventional curing at 75°C and 90°C and followed additional MW curing for different time duration as well as different MW energy level. Table 7 presents the compressive strength of additional MW cured samples after 6 hours at 75°C oven curing.

Table 7. Compressive strength of MW cured samples after 75°C oven curing (MPa)

Time (min.)	100 W	180 W	300 W
5	5.4	8.2	9.5
10	5.4	8.3	32.2
15	5.8	13.3	64.0
30	6.7	32.0	67.2
45	11.7	66.0	NA
60	11.3	77.0	NA

Table 7 shows that the use of 100 W of MW power leads to slow development in compressive strength. Until 30 minutes, 100W energy level did not influence strength development, significantly. Furthermore, application of MW curing for 45 and 60 minutes at 100W level increased compressive strength of the sample, nearly doubled the strength values in comparison to 30 minutes curing, however, strength value was in the order or 10 MPa.

It can be observed from Table 7 that the influence of the application of 180W level MW curing on strength development was not very high until 10 minutes curing time, however, it becomes visible for 15 minutes MW curing. MW curing for 30 minutes at 180W level developed 32 MPa compressive strength, which is comparable to 24 hours conventional oven curing results, 36 MPa. Furthermore, 45 and 60 minutes MW curing at 180W level developed 66 MPa and 77 MPa compressive strength values, respectively.

Influence of MW curing at the 300W level on compressive strength of geopolymer mortar becomes visible even for 5 minutes curing time compared to 6 hours oven curing. Application of MW curing for 10 minutes at 300W developed 32 MPa compressive strength that was comparable to 24 hours oven curing result. Moreover, 15 minutes curing time at 300W level gave 67 MPa compressive strength that was equivalent to the results of 45 minutes curing at the 180W level. However, 30 minutes curing time at 300W did not improve strength much, in comparison to 15 minutes at 300W. It should be noted that applying MW curing longer than 30 minutes at 300W caused some disturbing cracking noises and spallings were observed on samples. MW power of 300W and higher energy levels lead to an increase in the temperature in the sample above 100°C (boiling temperature for water), which leads to rapid evaporation that might cause internal stress and pores [22] as shown in Figure 3. Subsequently, 45 and 60 minutes MW curing at 300W level was not carried out.



Figure 3. The effect of 300 W of MW curing on the sample after 30 minutes [14]

Table 8 presents the compressive strength of additional MW cured samples after 6 hours at 90°C oven curing. It can be seen from Table 8 that until 15 minutes MW curing at the 180W energy level, compressive strength development of geopolymer mortar was not visible, since 6 hours oven curing developed 24 MPa strength, and 15 minutes MW curing increased this value to 26 MPa. However, increasing MW curing time to 30, 45 and 60 minutes result with a significant increase in compressive strength and the values become 34 MPa, 71 MPa and 79 MPa, respectively, which means 42%, 200% and 233% increase in compressive strength in comparison to only 6 hours oven curing compressive strength. On the other hand application of MW curing at 300W level, 5 and 10 minutes additional curing, improved the compressive strength of samples an average of 25% and 30%, in comparison to 6 hours counterpart reference geopolymer. However, 15 minutes curing time result with high strength at about 60MPa which means more than 100% increase in compressive strength compared to 6 hours oven curing. Furthermore, 30 minutes MW curing gave 66 MPa compressive strength.

Table 8. Compressive strength of MW cured samples after 90°C oven curing (MPa)

Time (min.)	180 W	300 W
5 min.	25.6	29.0
10 min.	25.9	32.4
15 min.	26.0	58.0
30 min.	34.6	66.0
45 min.	71.6	NA
60 min	79.5	NA

Comparison between 24 hours oven curing result and MW curing at 180W and 300W showed that 300W level energy catches 24 hours curing results at 10-15 minutes of MW curing application, while 180W energy level catches 24 hour oven curing results at about 30 minutes of MW curing time. Based on these observation and results obtained, it was concluded that the increase in curing time of MW heating increased compressive strength. It was found that 180W MW energy level was optimal and applicable energy level for MW curing application. In such a

short time about 7 hours, meaning 6 hours conventional oven curing followed by 1 hour MW curing at 180W level developed high compressive strength from fly ash based sodium hydroxide activated geopolymer mortar. Also, it can be concluded that the final strength of samples was not significantly influenced from initial oven temperature. Compressive strengths of samples cured additionally one hour at the 180W energy level, cured initially at 75°C and 90°C before MW curing, were 77 MPa and 79 MPa, respectively. Similarly, they were 67 MPa and 66 MPa for 300W energy level at 30 minutes MW curing time. This efficient compressive strength development attributed to MW curing that provides uniform distribution of heat within the sample and improves the geopolymerization and increases the strength of geopolymer in a short period.

c. Flexural strength of Conventional cured mortar

Flexural strengths of reference control samples cured with conventional heat curing for the different temperatures at 75°C and 90°C for 6 hours and 24 hours curing duration were presented in Table 9. The flexural strength of samples cured at 75°C for 6 hours was 1.3 MPa, it was 5.3 MPa for 90°C temperature curing. Applying 24 hours heat curing increased flexural strength in comparison to 6 hours curing.

Table 9. Flexure strength of control samples activated with NaOH (MPa)

Time (hour)	75°C	90°C
6	1.3	5.3
24	6.7	7.7

d. Flexural strength of MW cured mortar after 6 hours oven curing

Geopolymer mortar samples activated with sodium hydroxide and cured for 6 hours at 75°C temperature were additionally cured with MW oven and flexural strength of samples were presented in Table 10.

Table 10. Flexural strength of samples cured at 75°C followed by MW curing (MPa)

Time (min.)	100 W	180 W	300 W
5	1.3	2.9	2.3
10	1.4	2.9	6.1
15	1.6	3.6	13.3
30	2.4	4.5	12.3
45	3.9	11.0	NA
60	3.9	12.8	NA

It can be seen from Table 10 that 100W energy level of MW curing for 5 minutes did not improve flexural strength compared to only oven curing for 6 hours. However, an increases in MW curing time improved flexural strength. Improvement was found to be similar to compressive strength development. MW curing of specimens for 60 minutes developed 3.87 MPa flexural strength for 100W energy level. Moreover, the application of MW curing for 180W energy level, significantly improved flexural strength starting from 5 minutes to 60 minutes, the flexural strength of 5 minutes MW curing was 2.9 MPa while control was 1.3 MPa. Increasing MW curing time to 60 minutes developed 12.8 MPa flexural strength. Similar flexural strength was obtained from 300W energy level for 15 – 30 minutes MW curing time. It should be noted that the highest flexural strength value obtained in this study is in the order of 13 MPa which was considered in the literature as high flexural strength.

Geopolymer mortar samples activated with sodium hydroxide and cured for 6 hours at 90°C temperature was additionally cured with MW oven and flexural strength of samples were presented in Table 11.

It can be seen from Table 11 that the flexural strength development trend during MW curing was found to be similar to its counterpart compressive strength for samples cured initially at 90°C prior to MW curing application. This was valid for both energy levels of MW, 180W and 300W.

MW curing at 180W energy level developed such flexural strength in the order of 14 MPa for 60 minutes MW curing time. However, MW curing at 300W for 30 minutes gave 11 MPa flexural strength.

Table 11. Flexural strength of samples cured at 90°C followed by MW curing (MPa)

Time (min.)	180 W	300 W
5	5.4	5.5
10	5.7	6.3
15	6.5	11.5
30	6.8	11.5
45	12.3	NA
60	13.6	NA

3.2. Compressive and Flexural Strength Development of Sodium meta-silicate activated geopolymer

a. Compressive strength of conventional cured mortar

Compressive strengths of sodium metasilicate activated geopolymer samples cured in an oven for 6 and 24 hours at 75 and 90°C were shown in Table 12. Table 12 shows that, the increase in temperature from 75 to 90°C caused an increase in the compressive strength of geopolymer which is found to be in line published [10], [17]–[20] Also, increase in curing time from 6 hours to 24 hours results with an increase in compressive strength supporting literature findings [21]. The compressive strength of sodium metasilicate activated fly ash based geopolymer was found to be satisfactory even at 6 hours oven curing which is 30 and 44 MPa for 75°C and 90°C temperature, while they were 63.2 and 65.1 MPa for 24 hour oven curing, respectively. Comparison between oven cured compressive strength of geopolymer mortar activated with sodium hydroxide and sodium metasilicate shows that compressive strength of sodium silicate activated geopolymer was superior to the compressive strength of sodium hydroxide for both temperature 75°C and 90°C and for curing time 6 and 24 hours (see Table 6 and Table 12). Higher oven curing temperature result with higher compressive strength. Longer oven curing time provided higher compressive strength.

Table 12. CS of oven cured geopolymer samples activated with sodium metasilicate (MPa)

Time (hour)	75°C	90°C
6	30.1	44.8
24	63.2	65.1

b. Compressive strength development of MW cured mortar after 6 hours oven curing

Compressive strength of geopolymer mortar cured by additional MW curing after 6 hours oven curing was presented in Table 13, at 75°C and 90°C temperature. As it was mentioned above that curing with the 180W energy level in MW curing was found to be optimal level, sodium metasilicate activated geopolymer mortar samples were cured at only 180W energy level for different MW curing duration.

A close observation of Table 13 shows that additional MW curing application increased the compressive strength of geopolymer mortar in comparison to only 6 hours oven curing. It could be stated that 30 minutes additional MW curing was found to be adequate for sodium metasilicate activated geopolymer since compressive strength of samples did not show any more development after 30 minutes MW curing time. This curing time developed at about 65MPa compressive strength from sodium metasilicate activated geopolymer mortar. After 30 minutes of MW curing, some reduction was observed in compressive strength. This reduction could be due to long curing time leads to a high temperature which causes moisture loss which is causes micro-cracks in the sample that leads to a reduction in the compressive strength[10].

However, for both initial oven curing temperature 75°C and 90°C, maximum compressive strength was in the range of 65MPa, which could be accepted as high compressive strength.

Table 13. Compressive strengths of 180 MW cured samples after 75°C and 90°C oven curing (MPa)

Time (min.)	75°C	90°C
5	32.7	46.0
10	34.4	46.1
15	51.1	46.8
30	65.5	63.4
45	61.2	58.7
60	59.8	56.3

c. Flexural strength of Conventional cured mortar

Flexural strengths of reference control samples activated with sodium metasilicate and cured with conventional oven curing at 75°C and 90°C for 6 hours and 24 hours curing duration were presented in Table 14. The flexural strength of samples cured at 75°C for 6 hours was 6.8 MPa, it was 9.4 MPa for 90°C temperature curing. Applying 24 hours heat curing increased flexural strength in comparison to 6 hours curing. For both temperature curing 24 hours oven curing developed flexural strength in the order of 10 MPa.

Table 14. Flexure strength of control samples activated with sodium metasilicate (MPa)

Time (hour)	75°C	90°C
6	6.8	9.4
24	10.4	10.2

d. Flexural strength of MW cured mortar after 6 hours oven curing

Geopolymer mortar samples activated with sodium metasilicate and cured in a oven for 6 hours at 75°C at 90°C temperature were additionally cured with 180 MW and the flexural strength of samples were presented in Table 15.

Table 15. Flexural strengths of 180 MW cured samples after 75°C and 90°C oven curing (MPa)

Time (min.)	75°C	90°C
5	7.4	9.1
10	7.6	8.6
15	8.4	9.1
30	10.6	10.2
45	12.3	11.6
60	10.2	11.0

It can be seen from Table 15 that 5 minutes additional MW curing did not significantly improve flexural strength in comparison to only oven curing for 6 hours for both initial curing temperatures. However, the increase in MW curing time significantly improved flexural strength. Improvement was found to be similar to compressive strength development. MW curing of specimens for 45 minutes developed 12.3 MPa and 11.6 MPa flexural strength, for 75°C and 90°C initial oven curing temperature, respectively.

3.3. Temperature profile

Variation of temperature profile on the surface of a MW cured geopolymer sample was measured. This measurement was not carried out for all specimens, and mixture, and MW energy levels. It was carried out on a sample for a specific mixture, at the 180W energy level, since 180W energy level was found to be the practical and optimal value. Temperature profile development was measured on three prismatic samples and an average of three measurements were taken as temperature measurements. Temperature variations on samples for different MW curing duration were given in Table 16.

Table 16. Temperature development for 180 W of MW energy of samples cured 6 hours in oven at 75°C

Time (min.)	180 W
5	83
10	101
15	107
30	115
45	147
60	152

Table 17 shows temperature on the surface of samples reaches to 83C in 5 minutes. It increases as MW curing time increases and it gets 152C for 60 minutes of MW curing application. The increase in temperature profile was found to be parallel to the development of strength properties, as the temperature increases the compressive strength and flexural strength of geopolymer mortar increases.

4. Discussion and Conclusion

Following conclusions were made from the laboratory study.

1-It was concluded that 100W energy level of MW curing was not sufficient. However, the optimal energy level for MW curing was found to be 180W for proper strength development of geopolymer mortar.

2-MW curing at 180W energy level for one hour curing duration results in compressive strength in the order of 80 MPa for NaOH activated geopolymer. In the same manner, it results with flexural strength in the order of 13 MPa.

3-MW curing at a 180W energy level for thirty minutes hour curing duration results from a compressive strength in the order of 65 MPa for sodium metasilicate activated geopolymer. In the same manner, it results with flexural strength in the order of 11 MPa.

4-Although, there was a significant difference between the strength of six hours oven cured samples at the initial curing temperature of 75°C and 90°C, there was no significant difference between 24hours oven cured strength of geopolymer samples. Moreover, there was no significant difference between the final strength of additional MW cured samples initially cured at 75°C and 90°C. This is valid for each activator separately.

5-NaOH activated geopolymer mortar developed higher strength than that of activated sodium metasilicate samples.

6-NaOH activated geopolymer samples needed sixty minutes additional MW curing, while sodium metasilicate samples needed thirty minutes to develop optimal highest strength.

7-It was found that 300W energy level for MW curing is dangerous and not practical, since it cracks and explodes samples due to very high MW energy.

8-Temperature profile development and strength development were found to be in line, and they support that higher temperature results with more geopolymeric reaction and higher strength.

9-MW curing treatment can considerably reduce heat curing time of geopolymer sample.

Acknowledgment

Faidhalrahman Khaleel is sponsored by Turkish government for his MSc study at Erciyes University and this financial support is gratefully acknowledged. He also thanks to the technical staff of the Cement Laboratory at Erciyes University for their assistance during experimental work.

References

- [1] N. Müller and J. Harnisch, "A Blueprint for a Climate-Friendly Cement Industry: How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions in the Developing World," 2008.
- [2] D. Hardjito and B. V. Rangan, "Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete," 2005.
- [3] W. K. W. Lee and J. S. J. Van Deventer, "The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements," *Cem. Concr. Res.*, 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00724-4.
- [4] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. van Deventer, "The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,'" *Cem. Concr. Res.*, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.018.
- [5] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications*. 2009.
- [6] L. Vickers, A. van Riessen, and W. Rickard, *Fire-resistant Geopolymers: Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties*. Singapore: Springer, 2015.
- [7] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, and M. W. Grutzeck, "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin," *Cem. Concr. Res.*, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00074-5.
- [8] T. Bakharev, "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions," *Cem. Concr. Res.*, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.09.002.
- [9] C. O.-P. Guillaume Haberta, "Recent update on the environmental impact of geopolymers," *RILEM Tech. Lett.*, vol. 1, pp. 17–23, 2016.
- [10] J. Somaratna, D. Ravikumar, and N. Neithalath, "Response of alkali activated fly ash mortars to microwave curing," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 12, pp. 1688–1696, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.08.010.
- [11] TS EN 450-1, *Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria*. Ankara: TSE, 2013.
- [12] ASTM C618, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. American Society for Testing and Material, 2014.
- [13] C. D. A. Erion Luga, "Strength Properties of Slag/Fly Ash Blends Activated with Sodium Metasilicate and Sodium Hydroxide+Silica Fume," *Period. Polytech. Civ. Eng.*, vol. 60, no. 2, pp. 223–228, 2016.
- [14] F. Khaleel, "The Effect of Microwave Curing on the Strength Development of F Class Fly Ash Based Geopolymer," Graduate School of Natural and Applied Sciences, 2019.
- [15] TS EN 1015-11, *Mortar Testing Method, Part 11. Measurement of Compressive and Flexural Tensile Strength of Mortar*. Ankara: TSE, 2000.
- [16] TS EN 196-1, *Methods of testing cement—part:1 determination of strength*. TSE, 2016.
- [17] B. H. Mo, H. Zhu, X. M. Cui, Y. He, and S. Y. Gong, "Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers," *Appl. Clay Sci.*, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.06.024.
- [18] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, and P. Chindapasirt, "NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2118–2124, 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.01.018.
- [19] G. Görhan and G. Kürklü, "The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 371–377, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.10.082.

- [20] A. M. Mustafa Al Bakria, H. Kamarudin, M. Bin Hussain, I. Khairul Nizar, Y. Zarina, and A. R. Rafiza, "The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers," *Phys. Procedia*, vol. 22, pp. 286–291, 2011, doi: 10.1016/j.phpro.2011.11.045.
- [21] C. D. Atış, E. B. Görür, O. Karahan, C. Bilim, S. Ilkentapar, and E. Luga, "Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration," *Constr. Build. Mater.*, vol. 96, pp. 673–678, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.089.
- [22] A. Graytee, J. G. Sanjayan, and A. Nazari, "Development of a high strength fly ash-based geopolymer in short time by using microwave curing," *Ceram. Int.*, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.001.

A research of Comparing of the Effects on the Color Properties of Offset, Laser and Inkjet Print Systems on Uncoated Recycled Papers

Ufuk Yılmaz^{*1}, Ahmet Tutuş², Sinan Sönmez³

^{*1,2}Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü,
KAHRAMANMARAŞ

³Marmara Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Basım Teknolojileri Bölümü, İSTANBUL

(Alınış / Received: 30.03.2021, Kabul / Accepted: 25.04.2021, Online Yayınlanma/ Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Offset,
Laserjet,
İnkjet,
Recycling,
CMYK

Abstract: In the scope of the study, base papers prepared according to INGEDE 11p standard are used to be recycled. These recycled papers are subjected to pulping, storage, flotation, bleaching and paper production processes, respectively, using some methods. The optical and physical properties of the produced papers are determined, respectively. Later, offset, laserjet and inkjet prints are made on these papers. After this stage, color measurements of these printed papers are made with spectrophotometer and their printability is examined with some parameters. According to the study data, it has been observed that offset printing with many parameters exhibits a superior performance against laserjet and inkjet printing, and lower performance in some parameters. It has been determined that inkjet printing has a lower performance than laserjet printing. It is determined that offset printing reached a wider area in the color universe obtained with L* a* b* values of printing types, and inkjet printing had the lowest color space.

Kaplamasız Geri Dönüştürülmüş Kağıtlarda Ofset, Lazer ve Mürekkep Püskürtmeli Baskı Sistemlerinin Renk Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması Üzerine Bir Araştırma

Anahtar Kelimeler

Ofset,
Lazerjet,
İnkjet,
Geri dönüşüm,
CMYK

Öz: Çalışma kapsamında INGEDE 11p standardına göre hazırlanan baz kağıtlar geri dönüştürülmek üzere kullanılmıştır. Geri dönüştürülen bu kağıtlar, bazı yöntemler kullanılarak sırasıyla hamurlaştırma, depolama, flotasyon, ağartma ve kağıt üretim işlemlerine tabi tutulmuştur. Üretilen kağıtların sırasıyla optik ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra bu kağıtlara ofset, laserjet ve inkjet baskılar yapılmıştır. Bu aşamadan sonra basılı kağıtların renk ölçümleri spektrofotometre ile yapılarak bazı parametrelerle basılabilirlikleri incelenmiştir. Çalışma verilerine göre birçok parametre ile ofset baskının laserjet ve inkjet baskıya göre üstün performans, bazı parametrelerde ise daha düşük performans sergilediği görülmüştür. Mürekkep püskürtmeli baskının lazer püskürtmeli baskıya göre daha düşük performansına sahip olduğu tespit edilmiştir. Baskı türlerinin L* a* b* değerleri ile elde edilen renk evreninde ofset baskının daha geniş bir alana ulaştığı, en düşük renk aralığına inkjet baskının sahip olduğu tespit edilmiştir.

*İlgili Yazar: kufu27@hotmail.com

1. Introduction

It is well known the paper production (likewise the other brands of industry) has enormous effects on the environment. The using and processing of raw materials has a variety of negative effects on the environment. At the other hand there are technologies which can moderate the negative impacts on the environment and they also have a positive economic effect. One of these processes is the recycling, which is not only the next use of the wastes [1]. Materials recovered after the creating process of basic paper are considered reused paper [2]. The most common method used to remove ink particles in the paper or on the paper surface in recycling is the flotation method. After this process, a number of processes are performed to make the paper usable (such as beating, bleaching, etc.). Paper, which is the most important part of the printing industry, is used with many printing types. However, the most common printing types today are offset and digital printing. Many studies have been conducted on the printability properties of recycled papers [3, 4, 5]. However, developments in the recycling and printing sector encourage continuous new study in this field.

It is known that each type of printing has advantages over each other in different matters. While offset printing is suitable for high circulation jobs, digital printing is in an advantageous position in terms of saving time. While inkjet printing works on a different system, toner laserjet prints are in a different position in terms of longevity. In this study, the color properties of offset, inkjet and laserjet prints on recycled papers are investigated.

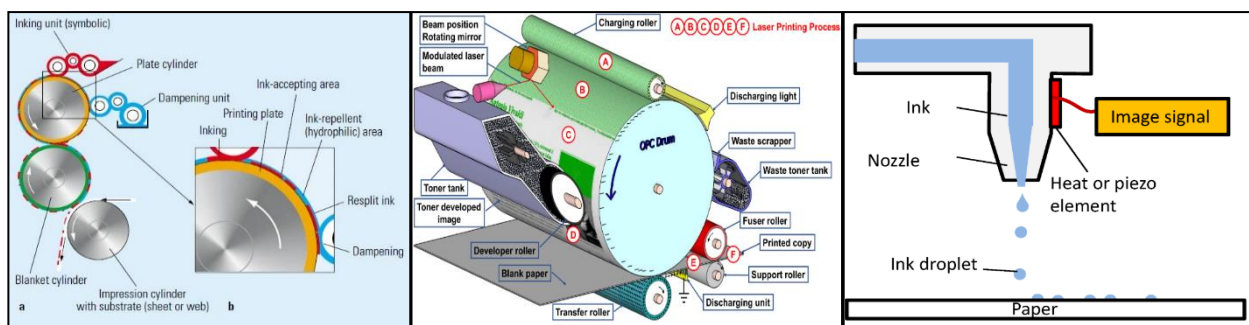


Figure 1. Working principles of printing types (left; offset, Middle; laserjet, right; inkjet) [6,7]

2. Material and Method

2.1. Material

The papers used as base paper in this study are bobbin papers produced from waste office papers and printed using water-based ink at Kombassan Paper Company. Base papers prepared with INGEDE 11-p are used for recycling within the scope of the study. INGEDE 11p is a method that can be used to remove the coloring matter contained in printed paper products under these conditions standard. Used chemicals (sodium hydroxide, sodium silicate, hydrogen peroxide, oleic acid, FAS, magnesium sulfate, EDTA) are obtained from Tekken (Istanbul-Turkey), and Sigma Aldrich (Turkey).

2.2. Method

2.2.1. Recycling process

Reference papers are torn into 2x2 pieces according to the INGEDE standard. The shredded papers are allowed to soak for 10 minutes in metered water at 50 °C to swell the fibers. It is pulped for 20 minutes using a pulp maker (Hobart type) using sodium silicate (1.8%), hydrogen peroxide (0.7%) and oleic acid (0.8%). Then the pulp is taken to the flotation pool. The flotation process can take 30 minutes at 1% of conversation. The obtained pulp after this process is pounded in Holander according to ISO-5267-1 standard, and the Schopper Riegler tool is adjusted to 35 ± 5 SR°. Then, the bleaching process is applied as the first step (FAS 0.4%) and as the second step (H₂O₂). Finally, 80 g/m² paper is produced using the Rapid Kothen RK-21 papermaking machine.

2.2.2. Microscopic images

SEM (Scanning Electron Microscope (ZEISS/EVO LS10) images are obtained from USKIM laboratories of Kahramanmaraş Sütçü İmam University.

2.2.3. Test methods

The standards for optical and physical properties applied to papers Table 1 below.

Table 1. Standards for optical and physical properties applied to papers

Optical and physical tests	Standards
Grammage (g/m ²)	TAPPI T 410 om-88
Breaking length (m)	TAPPI T 494 om-01
Burst index (kPa m ² /g)	TAPPI T 403 om-91
Tear index (mN.m ² .g)	TAPPI T 414 om-88
Brightness (%ISO)	ISO/DIS 2470
Whiteness (% ISO)	ISO 11475
Yellowness (E313)	ASTM E313
ERIC	ISO 22754
CIE-Whiteness (D65/10°)	ISO 11475
L*, a* and b* (D65/10°)	ISO 5631-2

Triplicate tests are applied to base papers and test papers in accordance with the standards given in Table 1.

2.2.4. Printing process

The color measurement scales given in Figure 2 below are printed with each printing method on the recycled paper that physical properties are determined by the methods mentioned above. The prints are made at 22 °C and 55% relative humidity. Offset printing for recycled papers is carried out on the Heidelberg Speed master CD 102 printing machine. Inkjet prints; In the Epson EcoTank L3060 printing machine, laserjet prints; in Canon LBP613Cdw printing machine are performed. After printing, density, CIE L* a* b*, printing chroma values are measured according to ISO 12647-6: 2020 standard using X-Rite eXact™ Spectrophotometer (D50 illuminant, 2° observer, 0°/45° geometry) [9].



Figure 2. Color measurement scale

2.2.5. Print density

Print density is a measure of how dark the reflected light or print looks. Density is affected by the proportions and properties of each major component such as solvents, dyes, pigments and auxiliary materials. Print density is calculated according to the formula below;

$$D = 10 \log \left(\frac{R_{\infty paper}}{R_{print}} \right) \quad \text{eq1.}$$

$R_{\infty paper}$: Paper reflectivity, R_{print} : print reflectance factor [10].

2.2.6. Print chroma and Hue angle

Chroma means "color saturation" and can be measured by the color intensity channel. Chroma values that are decisive for print quality are desired to be high [11]. Chroma values of print samples are performed as follows:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{eq2.}$$

The hue value, that is, the angle of the color, varies according to where the color is in red, green and blue. If the hue value is 0°, the color is red, if 90° is yellow, if 180° is green, if it is 270°, it is blue. Hue angle is calculated according to the formula below;

$$h_{ab} = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad \text{eq3.}$$

2.2.7. Trapping

Ink trapping in half tone areas is another print quality attributes requiring individual detection of half tone dots. Trap-ping can be described as the ability of one printed colour to be perceived when printed on top of another colour and can e calculated by the following formula; [12],

$$Trapping = \frac{D_{1+2} - D_1}{D_2} \times 100 \quad \text{eq3.}$$

Where

D1 = Density first printed color

D2 = Density of second printed color

D1+2= density of the colour overprint

3. Results

Physical and optical values of the papers produced for test prints after recycling and base paper are given below.

Table 2. Physical and optical values of recycled an base papers

	Grammage (g/m ²)	Brightness ISO (%)	Porosity (m ³ /min)	Surface smoothnes (ml/min)	Whiteness ISO (%)	Yellowness ASTM	ERIC	Contact Angle (°)	Surface Energy (mj/m ²)
Recycled p.	81	84.44	132	339	71.38	-19.52	263.92	31,6	53,6
Base p.	80	98.47	688	366	80.12	-27,66	86	-	-

After printing color measurement scales with offset, Laserjet and inkjet printing machines on the papers whose optical and physical properties are given in Table 1 above, the L* a* b* values of the CMYK colors shown in Table 3 below are measured with a spectrophotometer.

Table 3. L* a* b* values according to printing types

		Cyan	Magenta	Yellow	Black
Offset	L*	50.04	52.75	86.89	23.00
	a*	-31.01	65.03	-0.24	-0.89
	b*	-39.23	6.00	85.87	5.17
Laserjet	L*	55.16	51.14	83.53	26.32
	a*	-21.16	55.90	-4.68	1.76
	b*	-43.13	4.31	72.12	0.36
Inkjet	L*	57.51	53.1	81.63	31.90
	a*	-17.74	53.27	3.41	2.82
	b*	-40.25	3.49	67.37	0.64

In Table 4 below, density and print chroma values are given according to printing types.

Table 4. Density, chroma and printing contrast values according to printing types

		Cyan	Magenta	Yellow	Black
Offset	Density	1.23	1.00	1.06	1.34
	Chroma	58.87	83.73	86.89	23.03
Laserjet	Density	1.20	1.18	1.18	1.44
	Chroma	51.52	59.32	71.82	1.80
Inkjet	Density	0.84	0.94	1.10	1.33
	Chroma	39.34	47.79	65.78	2.82

When Table 4 is examined, the printing type that showed the best performance in the density values of cyan color is offset printing with 1.23. The printing type with the highest value in magenta, yellow and black with 1.18, 1.18, and 1.44 values, respectively, is laserjet printing. In these colors, inkjet printing and offset printing exhibited values close to each other. In magenta, a value of 1.00 from offset printing, 0.94 from inkjet printing, 1.06 from yellow offset printing, 1.10 from inkjet printing, 1.33 units from offset printing in black and 1.33 units from inkjet printing are obtained.

When we examine the printing chroma values, it is seen that offset printing performs much better than laserjet and inkjet printing. While a value of 58.87 is obtained in offset printing in cyan color, a value of 51.52 is obtained in laserjet and 39.34 in inkjet. In the chroma values of the magenta color, a value of 83.73 for offset printing, 59.32 for laserjet and 47.79 for inkjet is obtained. Yellow color is the highest chroma value in all printing types. In the chroma of the yellow color, a value of 86.89 units in offset printing, 71.82 units in laserjet and 65.78 units in inkjet is obtained. Black color is the lowest printing chroma in all printing types. Trapping values of offset, laserjet and inkjet prints are given in Table 5 below.

Table 5. Trapping values according to printing types

Trapping	Offset	Laserjet	Inkjet
M+Y	98.10	92.2	28.23
C+Y	99.20	98.17	76.90
C+M	76.90	94.07	55.37

When Table 5 is examined, offset printing with a value of 91.10 in trapping values of M + Y colors has shown a superior performance compared to other printing types. While Laserjet exhibited a performance of 92.2 units, inkjet printing is measured as the lowest value with a value of 28.23. In C+Y colors, offset printing is measured as 99.20, while laserjet is measured as 98.17 and inkjet as 76.90. Laserjet showed the best performance in C+M colors with a value of 94.07. Next comes offset with 76.90 and finally inkjet printing with a value of 55.37. Hue angle values of offset, laserjet and inkjet prints are given in Table 5 below.

Table 6. Hue angle values according to printing types

	Cyan	Magenta	Yellow	Black
Offset	51,67	5,27	89,84	80,23
Laserjet	63,87	4,41	86,29	11,56
Inkjet	66,21	3,75	87,10	12,79

When Table 6 is examined, it is seen that the printing type with the highest hue angle in cyan color is inkjet with 66.21. The printing type with the highest hue angle of the magenta color is offset printing with 5.27. It has been observed that the printing type with the highest hue angle in yellow color is offset printing with 89.84. The same is true for the black color. Offset printing is demonstrated a very superior performance with 80.23 compared to other printing types. In general, it has been seen that the most successful printing type in terms of hue angle is offset printing. After offset printing, it can be said that inkjet printing shows a better appearance than laserjet printing.

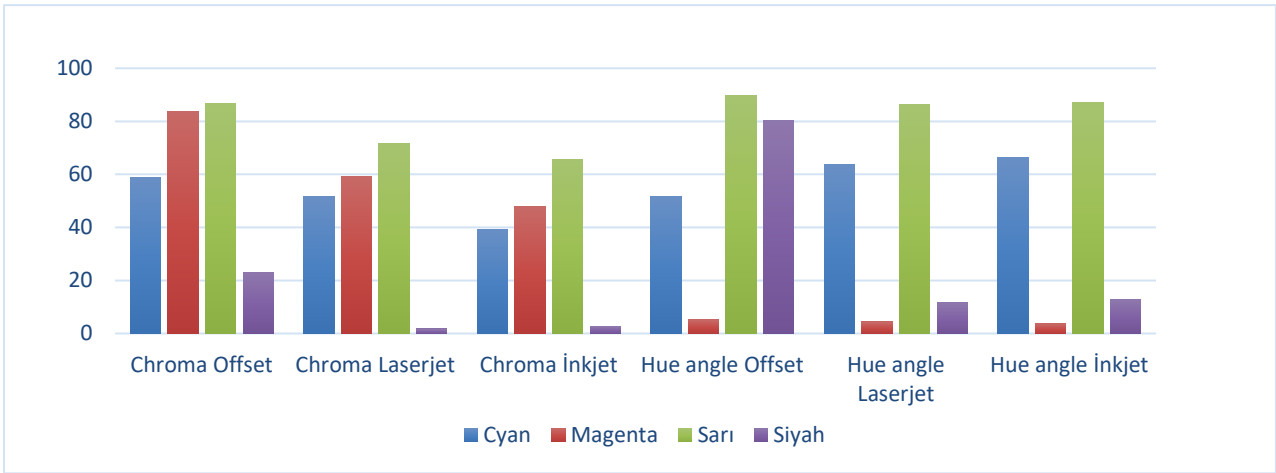


Figure 3. Graphical representation of the chroma and hue angles of the printing types

SEM (Scanning Electron Microscop) images of base paper and recycled paper are given in Figure 4 below. When the images are examined, it is seen that not all of the fillers in the base paper can be disposed of after recycling.



Figure 4. SEM images of recycled paper and base paper, Left: Base paper, Right: recycled paper

The color universe of offset, laserjet and inkjet prints is given in Figure 5 below. When the figure is examined, it is seen that offset printing has a much wider color universe compared to the printing types.

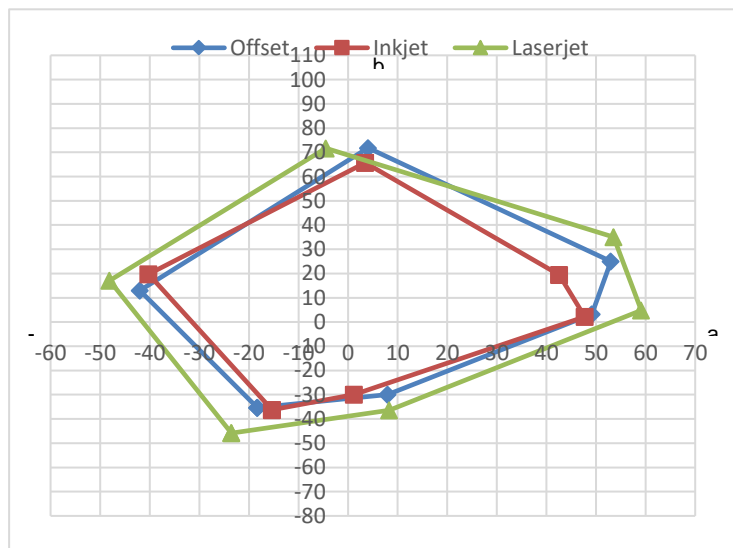


Figure 5. Color universe of printing types

4. Discussion and Conclusion

As understood from the data obtained at the end of the study, it is seen that offset printing performed better than the other two printing types in printability parameters. For example, when we examine the trapping values, we can see that offset provides 8% better adhesion in M + Y colors compared to laserjet. Again, in M + Y colors, there is a 98% ratio in offset, while this ratio remained at 28% in inkjet. In the Hue angle values, we can see that the cyan inkjet has 23% superiority over the offset and a 5% superiority over the laser jet. However, in magenta yellow and black colors, we can see that offset printing performs superior to both prints. For example, offset has established an 83% advantage over black inkjet. This ratio is 85% against laser jet. When chroma values are examined, it is seen that cyan color offset is 12% superior to laserjet and 34% superior to inkjet. It is understood that offset printing values give more suitable results in terms of printing chroma, density, trapping and hue angle. It has been determined that Laserjet printing gives better results than inkjet printing in general. It can be considered that the fillers in the base paper and that could not be completely removed from the pulp with the single recycling process have a positive effect on the printability properties. However, as it is known, the fillers in the paper have a negative effect on the strength properties of the paper. More studies on similar issues are needed to better understand this issue.

References

- [1] Iveta Čabalová, František Kačík, Anton Geffert and Danica Kačíková. (2011). "The Effects of Paper Recycling and its Environmental Impact", *Environmental Management in Practice*, DOI: 10.5772/23110.
- [2] Vijay Kumar, J. S. Kalra, Devvret Verma, Shipra Gupta. (2019). "Process and Environmental Benefit of Recycling of Waste Papers", *International Journal of Recent Technology and Engineering*, Volume-8 Issue-2S12. DOI: 10.35940/ijrte.B1020.0982S1219.
- [3] Karademir A, Karahan S, Imamoglu S, et al. (2013). "Use of enzyme and ultrasonic energy in paper recycling", *J His Cul Art Res.*; 1(4):280-297, Turkey.
- [4] Imamoglu S., Karademir A., Pesman E., Aydemir C., Atik C. (2013). "Effects of Flotation Deinking on the Removal of Main Colors of Oil-Based Inks from Uncoated and Coated Office Papers", *BioResources* 8(1), 45-58.
- [5] Le, Y., and He, B. (2011). "Characterizations of ink pigment penetration and distribution related to surface topography of paper using confocal laser scanning microscopy," *BioResources* 6(3), 2690-2702.
- [6] Navarro L. C., Navarrob A.K.W., Rochaa A., Ricardo Dahab. (2018). "Connecting the Dots: Toward Accountable Machine-Learning Printer Attribution Methods", *Journal of Visual Communication and Image Representation*, DOI: 10.1016/j.jvcir.2018.04.002.
- [7] Lau G.K, Shrestha M. (2017) "Ink-Jet Printing of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS)" *MDPI Journal*, <https://doi.org/10.3390/mi8060194>.
- [8] Çiçekler M, Tutuş A. (2019) "Atık Gazete Kağıtlarının Geri Dönüşümü Üzerine Bir Araştırma" *Congress on AGRIFOR*, pp. 125-135, Muğla.
- [9] Sonmez, S. (2017). "Comparison of into the effects of ultraviolet flexo ink on printability of the paper boards coated with carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol", *Journal of Polytechnic*, Vol. 20 No. 4, pp. 985-991, doi: 10.2339/politeknik.369134
- [10] Pauler, N., Wågberg, J. and Eidenvall, L. (2001). Simulation of optical properties of inkjet prints with Kubelka-Munktheory, *FSCN/DPC – Digital Printing Center*, pp. 1-18.
- [11] Sönmez S. (2011) "Interactive Effects Of Copolymers and Nano-Sized Pigments On Coated Recycled Paperboards In Flexographic Print Applications", *Asian Journal Of Chemistry*, No. 6, Vol. 23, pp. 2609-2613.
- [12] Lundström J., Verikas A. (2010) "Detecting half tone dots for offset print quality assessment using soft computing" *IEEE International Conference on Fuzzy Systems*, DOI: 10.1109/FUZZY.2010.5584433

Which OECD Countries Are Advantageous in Fight Against COVID-19?

Ash ÇALIŞ BOYACI*1 

*1 Ondokuz Mayıs University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering, SAMSUN

(Alınış / Received: 07.12.2020, Kabul / Accepted: 06.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

COVID-19,
OECD Countries,
MCDM

Abstract: COVID-19 outbreak has changed daily lives deeply, has fallen economies into recession, and has put social life and public health under unprecedented pressure. In this study, it is aimed to evaluate the performances of OECD countries in combating COVID-19 and to develop strategies for preventing or controlling a similar epidemic in the future. To this end, MCDM methods are used to evaluate the countries according to the criteria which are number of confirmed cases per one million population, number of deaths per one million population, number of doctors per 1000 population, number of nurses per 1000 population, number of hospital beds per 1000 population, and health spending share. SWARA method is employed to determine the criteria weights. Countries are ranked using TOPSIS, COPRAS, and ARAS methods according to the weights obtained by SWARA. Borda Count Data Fusion technique is used for integrated ranking. Japan is the first alternative according to all rankings and Chile is the last.

COVID-19 ile Mücadelede Hangi OECD Ülkeleri Avantajlı?

Anahtar Kelimeler

COVID-19,
OECD Ülkeleri,
ÇKKV

Öz: COVID-19 salgını günlük hayatı derinden değiştirmiş, ekonomileri durgunluğa sürüklemiş, sosyal hayatı ve halk sağlığını benzeri görülmemiş bir baskı altına almıştır. Bu çalışmada, OECD ülkelerinin COVID-19 ile mücadeledeki performanslarının değerlendirilmesi ve gelecekte benzer bir salgının önlenmesi veya kontrol altına alınması için stratejilerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla, ÇKKV yöntemleri kullanılarak OECD ülkeleri, bir milyon kişi başına doğrulanmış vaka sayısı, bir milyon kişi başına ölüm sayısı, bin kişiye düşen hekim sayısı, bin kişiye düşen hemşire sayısı, bin kişiye düşen hastane yatağı sayısı ve sağlık harcamalarının GSYİH içindeki payı kriterlerine göre değerlendirilmektedir. Kriterlerin ağırlıklarını belirlemek için SWARA yöntemi kullanılmaktadır. SWARA ile elde edilen ağırlıklar doğrultusunda ülkeler TOPSIS, COPRAS ve ARAS yöntemleri ile sıralanmaktadır. Bütünleşik sıralama için bir veri birleştirme tekniği olan Borda Sayım yöntemi kullanılmaktadır. Japonya elde edilen tüm sıralamalarda ilk sırada, Şili ise son sırada yer almaktadır.

*İlgili Yazar: asli.calis@omu.edu.tr

1. Introduction

In late 2019, it was reported that there were many pneumonia patients with unknown causes in a seafood market in Wuhan city, Hubei province, China. In January 2020, the World Health Organization (WHO) first announced that the cause of these complaints was a new type of coronavirus (2019-nCoV). The outbreak spread to many countries, especially in Asian countries, after China, and reached an international dimension affecting the whole world. As a result, WHO accepted this outbreak as an international public health problem. In February 2020, the outbreak was named COVID-19 pandemic by WHO [1, 2].

COVID-19 continues to cause great harm to individuals, families, communities, and societies around the world. This pandemic has changed daily lives deeply, has fallen economies into recession, and has put social life and public health under unprecedented pressure [3].

The spread of COVID-19 on a global scale collapses the health systems of some of the countries and causes economic disruption. In this study, it is aimed to evaluate the performances of OECD countries in combating COVID-19 and to develop strategies for preventing or controlling a similar epidemic in the future. Multi-criteria decision making (MCDM) methods are used to evaluate the countries according to the criteria which are number of confirmed cases per one million population, number of deaths per one million population, number of doctors per 1000 population, number of nurses per 1000 population, number of hospital beds per 1000 population, and health spending share. Firstly, SWARA (Step-wise Weight Assessment Ratio Analysis) method is employed to determine the criteria weights. Then the countries are ranked using TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution), COPRAS (Complex Proportional Assessment), and ARAS (Additive Ratio Assessment) methods according to the weights obtained by SWARA. Finally, Borda Count Data Fusion technique is used for integrated ranking.

In the literature, MCDM methods have been applied in several areas related to COVID-19 outbreak such as helping doctors hasten treatment [4], selecting an antivirus mask [5], medicine selection for the patients [6], analyzing the barriers for implementation of public health and social measures [7], risk assessment [8, 9], evaluation of the challenges of digital health intervention adoption [10], evaluation of urban epidemic situation [11], capacity evaluation of diagnostic tests [12], evaluation of the impact of the epidemic on supply chain performance [13], evaluation of the pandemic intervention strategies [14], emergency decision making for treatment of the patients [15], determining the priority groups for the vaccine [16], identification of dominant risk factor [17], selection of the best healthcare waste disposal techniques [18], implication for green economic recovery [19].

The most relevant streams of research were reviewed and no studies using the SWARA, TOPSIS, COPRAS, ARAS, and Borda Count methods for the evaluation of OECD countries in combating COVID-19 were found. This study is expected to fill this gap.

2. Material and Method

In this study, decision models consisting of SWARA, TOPSIS, COPRAS, ARAS, and Borda Count methods were used to evaluate the performances of OECD countries in combating COVID-19 and to develop strategies. SWARA was employed to determine the criteria weights. The rankings were obtained using TOPSIS, COPRAS, and ARAS methods. The final ranking was attained by Borda Count method. This section explains these five methods.

2.1. SWARA method

SWARA method was presented by Keršulienė et al. in 2010 for evaluating the weights of the criteria. Unlike other multi-criteria methods, SWARA method can value the criteria weights as one weight of criterion is higher or lower significant than the other criterion [20]. SWARA method has the following steps [20, 21]:

Step 1: Sort the criteria in descending order based on their significances.

Step 2: Determine the relative importance of criterion j in relation to the previous $(j-1)$ criterion, starting from the second criterion. This ratio is called the comparative importance of average value, (s_j) .

Step 3: Determine the coefficient (k_j) using Equation (1).

$$k_j = \begin{cases} 1 & j = 1 \\ s_j + 1 & j > 1 \end{cases} \quad (1)$$

Step 4: Determine the recalculated weight (q_j) using Equation (2).

$$q_j = \begin{cases} 1 & j = 1 \\ \frac{q_{j-1}}{k_j} & j > 1 \end{cases} \quad (2)$$

Step 5: Determine the relative weights of the criteria using Equation (3).

$$w_j = \frac{q_j}{\sum_{k=1}^n q_k} \quad (3)$$

2.2. TOPSIS method

TOPSIS method was presented by Hwang and Yoon [22]. The basic principle of the TOPSIS method is that the chosen alternative has the shortest distance to the ideal solution and the farthest distance to the negative ideal solution. TOPSIS method has the following steps [23]:

Step 1: The first step of TOPSIS is decision-making matrix forming. Any problem to be solved is indicated by the following preferences matrix shown in Equation (4) for applicable alternatives (rows) rated by n criterion (s):

$$D = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Where m represents the number of alternatives and n represents the number of criteria describing each alternative. In the decision matrix, x_{ij} is the value that represents the performance value of the alternative i in terms of the criterion j .

Step 2: Normalize the decision matrix using Equation (5).

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m x_{ij}^2}} \quad (i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n) \quad (5)$$

Step 3: Form the weighted normalized decision matrix using Equation (6).

$$V = v_{ij} = w_j \times r_{ij} \quad (i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n) \quad (6)$$

Step 4: Determine the ideal and negative-ideal solutions using Equation (7) and Equation (8).

$$A^* = \{v_1^*, v_2^*, \dots, v_n^*\} = A^* = \left\{ \left(\max_i v_{ij} \mid j \in J' \right), \left(\min_i v_{ij} \mid j \in J'' \right) \right\} \quad (7)$$

$$A^- = \{v_1^-, v_2^-, \dots, v_n^-\} = A^- = \left\{ \left(\min_i v_{ij} \mid j \in J' \right), \left(\max_i v_{ij} \mid j \in J'' \right) \right\} \quad (8)$$

where, J' is related to benefit criteria and J'' is related to cost criteria.

Step 5: Calculate the separation of each alternative from the ideal solution using Equation (9) and the separation from the negative-ideal solution using Equation (10).

$$S_i^* = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^*)^2} \quad (i = 1, \dots, m) \quad (9)$$

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^-)^2} \quad (i = 1, \dots, m) \quad (10)$$

Step 6: Calculate the relative closeness (C_i^*) to the perfect solution using Equation (11).

$$C_i^* = \frac{S_i^-}{S_i^- + S_i^*} \quad 0 \leq C_i^* \leq 1 \quad i = 1, \dots, m \quad (11)$$

Step 7: Rank the preference order.

2.3. COPRAS method

COPRAS method was presented by Zavadskas et al. [24, 25]. COPRAS uses a stepwise ranking and evaluating procedure of the alternatives in terms of significance and utility degree [26]. The alternatives are described using values of discrete indices in COPRAS method. COPRAS can be easily applied to problems involving complex criteria and a large number of alternatives. COPRAS method has the following steps [27, 28]:

Step 1: Form the decision-making matrix using Equation (4).

Step 2: Convert the decision matrix to a normalized decision matrix with the help of Equation (12).

$$x_{ij}^* = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=1}^m x_{ij}} \quad \forall j = 1, 2, \dots, n \quad (12)$$

Step 3: Develop the weighted normalized decision matrix D' , consisting of the elements d_{ij} , using Equation (13).

This step aims to obtain weighted dimensional values from comparative indexes.

$$D' = d_{ij} = x_{ij}^* \times w_j \quad (13)$$

Step 4: Calculate the sums of the weighted normalized indexes. It is better to have lower values of minimizing indexes (S_{-i}) and to have higher values of maximizing indexes (S_{+i}). The sums are calculated by using Equation (14) and Equation (15).

$$S_{+i} = \sum_{j=1}^k d_{ij} \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (14)$$

$$S_{-i} = \sum_{j=k+1}^n d_{ij} \quad j = k+1, k+2, \dots, n \quad (15)$$

Step 5: For each alternative, determine the Relative Significance (Q_i) by using the Equation (16). The greater the Q_i , the higher the efficiency/priority of the alternative.

$$Q_i = S_{+i} + \frac{\sum_{i=1}^m S_{-i}}{S_{-i} \cdot \sum_{i=1}^m \frac{1}{S_{-i}}} \quad \forall i = 1, 2, \dots, m \quad (16)$$

Step 6: Determine the priority. Quantitative utility (U_i) for the alternatives gives an absolute prioritization and is calculated using Equation (17) as follows:

$$U_i = \left[\frac{Q_i}{Q_{\max}} \right] \times 100\% \quad (17)$$

where (Q_{\max}) is the maximum relative significance value. The candidate alternatives' utility values range from 0% to 100% [29].

2.4. ARAS method

ARAS method was submitted by Zavadskas and Turskis for the solution of MCDM problems in 2010. In ARAS method, a utility function value that determines the complicated relative efficiency of a feasible alternative is directly proportional to the comparative impact of the main criteria values and weights. ARAS method has the following steps [30]:

Step 1: Form the decision-making matrix using Equation (18).

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & \cdots & x_{0j} & \cdots & x_{0n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{i1} & \cdots & x_{ij} & \cdots & x_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mj} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 0, 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \quad (18)$$

In the decision matrix, x_{ij} represents the performance value of the alternative i in terms of the criterion j , and x_{0j} is the optimal value of criterion j .

In the decision problem, if the optimal value of criterion j is not known Equation (19) and Equation (20) are used.

$$x_{0j} = \max_i x_{ij}, \text{ if } \max_i x_{ij} \text{ is preferable} \quad (19)$$

$$x_{0j} = \min_i x_{ij}^*, \text{ if } \min_i x_{ij}^* \text{ is preferable} \quad (20)$$

Step 2: Normalize all initial criteria values. The normalized matrix X' is as follows:

$$X' = \begin{bmatrix} x'_{01} & \cdots & x'_{0j} & \cdots & x'_{0n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x'_{i1} & \cdots & x'_{ij} & \cdots & x'_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x'_{m1} & \cdots & x'_{mj} & \cdots & x'_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 0, 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

The criteria whose preferred values are maximum are normalized using Equation (22).

$$x'_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=0}^m x_{ij}} \quad (22)$$

The criteria whose preferred values are minimum are normalized using Equation (23).

$$x_{ij} = \frac{1}{x_{ij}^*}; x'_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=0}^m x_{ij}} \quad (23)$$

Step 3: Form the normalized-weighted matrix \hat{X} as Equation (24). The criteria can be assessed with weights $0 < w_j < 1$. The sum of the weights w_j is limited as in Equation (25). The normalized-weighted values of the criteria \hat{x}_{ij} are calculated using Equation (26).

$$\hat{X} = \begin{bmatrix} \hat{x}_{01} & \cdots & \hat{x}_{0j} & \cdots & \hat{x}_{0n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{x}_{i1} & \cdots & \hat{x}_{ij} & \cdots & \hat{x}_{in} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{x}_{m1} & \cdots & \hat{x}_{mj} & \cdots & \hat{x}_{mn} \end{bmatrix} \quad i = 0, 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n \quad (24)$$

$$\sum_{j=1}^n w_j = 1 \quad (25)$$

$$\hat{x}_{ij} = x'_{ij} w_j; \quad i = 0, 1, 2, \dots, m \quad (26)$$

Step 4: Determine the values of the optimality function (S_i) using Equation (27).

$$S_i = \sum_{j=1}^n \hat{x}_{ij}, \quad i = 0, 1, \dots, m \quad (27)$$

The best result has the greatest value and the worst result has the smallest value. The greater the value of the optimality function S_i , the more efficient the alternative.

Step 5: Calculate the utility degree K_i of the alternatives using Equation (28). The degree of the alternative utility is defined by a comparison of the variant with the best S_0 . K_i is in the interval $[0, 1]$ and can be ordered in an increasing sequence.

$$K_i = \frac{S_i}{S_0}, \quad i = 0, 1, \dots, m \quad (28)$$

2.5. Borda Count method

Borda Count method was submitted by Borda in 1784 [31]. The method orders the alternatives according to the rankings created by more than one method and offers a single ranking [32]. Borda scores (b_i) of the alternatives for each criterion is determined by Equation (29) [33].

$$b_i = \sum_k (N - r_{ik}) \quad (29)$$

where, N is the number of alternatives and r_{ik} is the rank of alternative i under criterion k . In the Borda Count method, a score of zero is assigned to the least preferred alternative of the decision maker, and a score of $(N-1)$ is assigned to the most preferred alternative, and the Borda scores are obtained [34].

3. Results

In this study, it is aimed to evaluate the performances of OECD countries in combating COVID-19 using MCDM methods. In this respect, firstly an expert team consisting of three staff working in the pandemic hospitals in different regions of Turkey was built. Then the criteria were determined by the experts as follows:

Criterion 1 (C_1): Number of confirmed cases per one million (1M) population,

Criterion 2 (C_2): Number of deaths per 1M population,

Criterion 3 (C_3): Number of doctors per 1000 population,

Criterion 4 (C_4): Number of nurses per 1000 population,

Criterion 5 (C_5): Number of hospital beds per 1000 population,

Criterion 6 (C_6): Health spending share (As a % of Gross Domestic Product).

The values for C_1 , and C_2 were obtained from ISC COVID-19 Visualizer on 25 June 2020 [35]. The values for C_3 , C_4 , C_5 , and C_6 were obtained from 'Health at a Glance 2019' [36].

In light of the above information, the decision matrix was formed for 36 OECD member countries in the relevant year as in Table 1.

Table 1. The decision matrix

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Australia	294.9	4.0	3.7	11.7	3.8	9.3
Austria	1,937.4	76.9	5.2	6.9	7.4	10.3
Belgium	5,254.5	838.9	3.1	11.0	5.7	10.4
Canada	2,701.6	224.0	2.7	10.0	2.5	10.7
Chile	13,118.0	235.7	2.5	2.7	2.1	8.9
Czech Republic	994.6	31.7	3.7	8.1	6.6	7.5
Denmark	2,177.9	104.1	4.0	10.0	2.6	10.5
Estonia	1,494.9	52.0	3.5	6.2	4.7	6.4
Finland	1,293.5	59.0	3.2	14.3	3.3	9.1
France	2,470.6	455.3	3.2	10.5	6.0	11.2
Germany	2,301.8	107.3	4.3	12.9	8.0	11.2
Greece	316.8	18.2	6.1	3.3	4.2	7.8
Hungary	425.9	59.6	3.3	6.5	7.0	6.6
Iceland	5,345.2	29.3	3.9	14.5	3.1	8.3
Ireland	5,142.2	348.3	3.1	12.2	3.0	7.1
Israel	2,503.1	35.6	3.1	5.1	3.0	7.5
Italy	3,950.1	573.5	4.0	5.8	3.2	8.8
Japan	142.1	7.6	2.4	11.3	13.1	10.9
Korea	244.5	5.5	2.3	6.9	12.3	8.1
Latvia	589.0	15.9	3.2	4.6	5.6	5.9
Lithuania	662.7	28.7	4.6	7.7	6.6	6.8
Luxembourg	6,602.5	175.7	3.0	11.7	4.7	5.4
Mexico	1,484.6	181.3	2.4	2.9	1.4	5.5
Netherlands	2,906.6	355.8	3.6	10.9	3.3	9.9
New Zealand	314.4	4.6	3.3	10.2	2.7	9.3
Norway	1,618.1	45.7	4.7	17.7	3.6	10.2
Poland	867.2	36.9	2.4	5.1	6.6	6.3
Portugal	3,933.0	151.3	5.0	6.7	3.4	9.1
Slovak Republic	294.3	5.1	3.4	5.7	5.8	6.7
Slovenia	741.2	52.4	3.1	9.9	4.5	7.9
Spain	6,284.5	605.8	3.9	5.7	3.0	8.9
Sweden	6,023.9	511.0	4.1	10.9	2.2	11.0
Switzerland	3,625.3	226.2	4.3	17.2	4.5	12.2
Turkey	2,254.8	59.3	1.9	2.1	2.8	4.2
United Kingdom	4,510.6	632.3	2.8	7.8	2.5	9.8
United States	7,327.5	373.1	2.6	11.7	2.8	16.9

3.1. Determination of the criteria weights using SWARA method

In this subsection weights of the criteria were obtained using the SWARA method. In this context, firstly the experts sorted the criteria in descending order based on their significances. Then, the comparative importance of average value (s_j) was obtained as in Table 2. Finally, the weights of the criteria were obtained as in Table 3. As shown in Table 3, C_1 (number of confirmed cases per 1M population) is the most significant criterion affecting the evaluation process with weight of 0.294, while C_2 (number of deaths per 1M population) has the least important with 0.103.

Table 2. The comparative importance of average values

Rank	Expert 1		Expert 2		Expert 3	
	C_j	s_j	C_j	s_j	C_j	s_j
1	C_1	-	C_1	-	C_5	-
2	C_2	0.90	C_6	0.60	C_3	0.95
3	C_6	0.40	C_4	0.20	C_1	0.90
4	C_5	0.35	C_3	0.70	C_4	0.85
5	C_3	0.50	C_2	0.45	C_6	0.75
6	C_4	0.20	C_5	0.40	C_2	0.55

Table 3. Weights of the criteria

C_j	Expert 1	Expert 2	Expert 3	Final
	w_j	w_j	w_j	w_j
C_1	0.397	0.355	0.131	0.294
C_2	0.209	0.075	0.026	0.103
C_3	0.074	0.109	0.248	0.144
C_4	0.061	0.185	0.071	0.106
C_5	0.110	0.054	0.484	0.216
C_6	0.149	0.222	0.040	0.137

3.2. Ranking the alternatives using TOPSIS, COPRAS, ARAS, and Borda Count methods

The alternatives were ranked using SWARA based TOPSIS, COPRAS, and ARAS methods in this subsection. Then the final ranking was obtained using Borda Count method as in Table 4, and Figure 1. When the results are evaluated, Japan is the first alternative according to all rankings and Korea is the second. According to the final ranking obtained by Borda Count method, Korea is followed by Slovak Republic and Australia, respectively. Moreover, Chile is the last according to the final ranking. Chile is preceded by Spain.

Table 4. The rankings

Countries	SWARA & TOPSIS Rank	Borda Score	SWARA & COPRAS Rank	Borda Score	SWARA & ARAS Rank	Borda Score	Total Borda Score	Borda Rank
Australia	11	25	3	33	3	33	91	4
Austria	6	30	13	23	12	24	77	12
Belgium	31	5	20	16	20	16	37	21
Canada	23	13	27	9	28	8	30	25
Chile	36	0	36	0	36	0	0	36
Czech Republic	7	29	10	26	11	25	80	11
Denmark	19	17	21	15	22	14	46	20
Estonia	16	20	19	17	19	17	54	19
Finland	17	19	17	19	17	19	57	16
France	18	18	18	18	18	18	54	18
Germany	3	33	11	25	10	26	84	8
Greece	12	24	6	30	6	30	84	7
Hungary	5	31	8	28	7	29	88	6
Iceland	28	8	23	13	21	15	36	23
Ireland	30	6	30	6	31	5	17	31
Israel	21	15	29	7	29	7	29	26
Italy	27	9	31	5	30	6	20	30
Japan	1	35	1	35	1	35	105	1
Korea	2	34	2	34	2	34	102	2
Latvia	10	26	9	27	9	27	80	10
Lithuania	4	32	7	29	8	28	89	5
Luxembourg	32	4	26	10	27	9	23	28
Mexico	24	12	35	1	34	2	15	32
Netherlands	22	14	25	11	24	12	37	22
New Zealand	15	21	5	31	5	31	83	9
Norway	14	22	15	21	14	22	65	15
Poland	9	27	14	22	15	21	70	14
Portugal	26	10	24	12	25	11	33	24
Slovak Republic	8	28	4	32	4	32	92	3
Slovenia	13	23	12	24	13	23	70	13
Spain	34	2	32	4	32	4	10	35
Sweden	33	3	28	8	26	10	21	29
Switzerland	20	16	16	20	16	20	56	17
Turkey	25	11	34	2	35	1	14	33
United Kingdom	29	7	33	3	33	3	13	34
United States	35	1	22	14	23	13	28	27

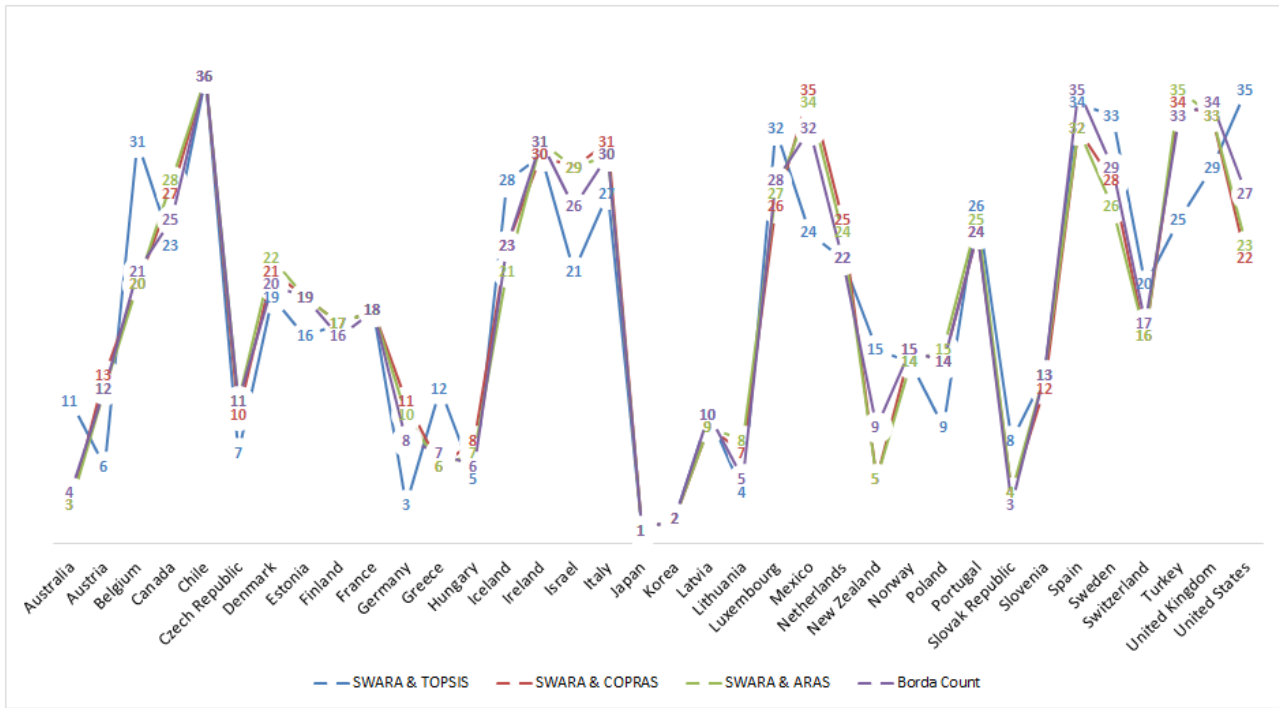


Figure 1. The rankings of the alternatives

4. Discussion and Conclusion

In this study, OECD countries were evaluated by the MCDM methods according to the specified criteria in combating COVID-19. First, the weights of the criteria were determined according to the expert opinions with the help of SWARA. Then 36 countries were ranked using TOPSIS, COPRAS, and ARAS methods. The final rankings were obtained by Borda Count method. The main advantage of the proposed method is that it allows decision-makers to approach complex decision-making problems with a highly methodological basis for decision support.

According to the SWARA method, C_1 (number of confirmed cases per 1M population) was the most significant criterion affecting the evaluation process with weight of 0.294. Some of the countries were caught unprepared by COVID-19, and they were late to fight the virus. This is an important factor in the high number of confirmed cases. The number of confirmed cases can be reduced by some strategies for preventing or controlling COVID-19 such as the use of masks, complying with social distancing and hygiene rules, travel and transportation restrictions, temporary closure of places where people are located, isolation, and quarantine. C_2 (number of deaths per 1M population) had the least importance with 0.103 according to the SWARA. In the coronavirus crisis, it is a fact that the regions with lower values of welfare, and weak healthcare systems are more disadvantaged. However, there are different factors that affect the number of deaths. The most important of these is the age factor. Studies have determined that COVID-19 may have more serious mortality in people aged 65 and over. For example, Germany, despite being more advantageous than Turkey according to C_3 (number of doctors per 1000 population), C_4 (number of nurses per 1000 population), C_5 (number of hospital beds per 1000 population), C_6 (health spending share), and although C_1 (number of confirmed cases per 1M population) is similar for the two countries, the mortality rate in Turkey is much lower than in Germany. At this stage, the low share of the 65 and older population in the total population in Turkey, and treatment methods are some of the advantages of Turkey in combating COVID-19.

After the criteria weights were obtained, the alternatives were ranked using SWARA-based TOPSIS, COPRAS, and ARAS methods. Then the final ranking was obtained using Borda Count method. Japan is the most advantageous country among OECD countries in the fight against COVID-19 according to all rankings and Korea is the second. According to the final ranking, Korea is followed by Slovak Republic and Australia, respectively. Chile is scored lowest. Chile is preceded by Spain and United Kingdom.

For future work, the performance of the countries may be evaluated by including criteria such as the median age, and the ratio of the population with chronic disease in the total population.

References

- [1] World Health Organization (WHO). 2020a. Novel Coronavirus (2019-nCoV): Situation Report, 11.
- [2] Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA). 2020. COVID-19 Pandemi Değerlendirme Raporu, Ankara.
- [3] World Health Organization (WHO), 2020b. COVID-19 Strategy Update, 14 April 2020.
- [4] Albahri, O. S., Al-Obaidi, J. R., Zaidan, A. A., Albahri, A. S., Zaidan, B. B., Salih, M. M., Qays, A., Dawood, K. A., Mohammed, R. T., Abdulkareem, K. H., Aleesa, A. M., Alamoodi, A. H., Chyad, M. A., Zulkifli, C. Z. 2020. Helping doctors hasten COVID-19 treatment: Towards a rescue framework for the transfusion of best convalescent plasma to the most critical patients based on biological requirements via ml and novel MCDM methods. *Comput. Meth. Prog. Bio.*, 196, 105617.
- [5] Yang, Z., Li, X., Garg, H., Qi, M. 2020. Decision support algorithm for selecting an antivirus mask over COVID-19 pandemic under spherical normal fuzzy environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17, 3407.
- [6] Ren, Z., Liao, H., Liu, Y. 2020. Generalized Z-numbers with hesitant fuzzy linguistic information and its application to medicine selection for the patients with mild symptoms of the COVID-19. *Comput. Ind. Eng.*, 145, 106517.
- [7] Maqbool, A., Khan, N. Z. 2020. Analyzing barriers for implementation of public health and social measures to prevent the transmission of COVID-19 disease using DEMATEL method. *Diabetes Metab. Syndr.*, 14, 887-892.
- [8] Sangiorgio, V., Parisi, F. 2020. A multicriteria approach for risk assessment of Covid-19 in urban district Lockdown. *Saf. Sci.*, 130,104862.
- [9] Majumder, P., Biswas, P., Majumder, S. 2020. Application of new TOPSIS approach to identify the most significant risk factor and continuous monitoring of death of COVID-19. *Electron. J. Gen. Med.*, 17(6), em234.
- [10] Mardani, A., Saraji, M. K., Mishra, A. R., Rani, P. 2020. A novel extended approach under hesitant fuzzy sets to design a framework for assessing the key challenges of digital health interventions adoption during the COVID-19 outbreak. *Appl. Soft Comput.*, 96, 106613.
- [11] Wu, W., Xu, Z. 2020. Hybrid TODIM method with crisp number and probability linguistic term set for urban epidemic situation evaluation. *Complexity*, 1-11.
- [12] Sayan, M., Sarigul Yildirim, F., Sanlidag, T., Uzun, B., Uzun Ozsahin, D., Ozsahin, I. 2020. Capacity evaluation of diagnostic tests for COVID-19 using multicriteria decision-making techniques. *Computational and Mathematical Methods in Medicine*, 1-8.
- [13] Grida, M., Mohamed, R., Zaied, A. N. H. 2020. Evaluate the impact of COVID-19 prevention policies on supply chain aspects under uncertainty. *Transportation Research Interdisciplinary Perspectives*, 8,100240.
- [14] Samanlioglu, F., Kaya, B. E. 2020. Evaluation of the COVID-19 pandemic intervention strategies with hesitant F-AHP. *Journal of Healthcare Engineering*, 1-11.
- [15] Chai, J., Xian, S., Lu, S. 2020. Z-uncertain probabilistic linguistic variables and its application in emergency decision making for treatment of COVID-19 patients. *Int. J. Intell. Syst.*, 1-41.
- [16] Hezam, I. M., Nayeem, M. K., Foul, A., Alrasheedi, A. F. 2021. COVID-19 Vaccine: A neutrosophic MCDM approach for determining the priority groups. *Results in Physics*, 20, 103654.
- [17] Ghorui, N., Ghosh, A., Mondal, S. P., Bajuri, M. Y., Ahmadian, A., Salahshour, S., Ferrara, M. 2021. Identification of dominant risk factor involved in spread of COVID-19 using hesitant fuzzy MCDM methodology. *Results in Physics* 21, 103811.
- [18] Manupati, V. K., Ramkumar, M., Baba, V., Agarwal, A. Selection of the best healthcare waste disposal techniques during and post COVID-19 pandemic era. *Journal of Cleaner Production*, 281, 125175.
- [19] Shah, S. A. A., Longsheng, C., Solangi, Y.A., Ahmad, M., Ali, S. 2021. Energy trilemma based prioritization of waste-to-energy technologies: Implications for post-COVID-19 green economic recovery in Pakistan. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124729.
- [20] Keršulienė, V., Zavadskas, E. K., Turskis, Z. 2010. Selection of rational dispute resolution method by applying new step-wise weight assessment ratio analysis (SWARA). *Journal of Business Economics and Management*, 11(2), 243–258.
- [21] Stanujkic, D., Karabasevic, D., Zavadskas, E. K. 2015. A Framework for the selection of a packaging design based on the SWARA method. *Inzinerine Ekonomika-Engineering Economics*, 26(2), 181–187.

- [22] Hwang, C. L., Yoon, K. 1981. Multiple Attribute Decision Making. Lecture Notes in Economics and Mathematical Systems. Springer-Verlag, Berlin.
- [23] Opricovic, S., Tzeng, G. H. 2004. Compromise solution by MCDM methods: A comparative analysis of VIKOR and TOPSIS. *Eur. J. Oper. Res.*, 156, 445-455.
- [24] Zavadskas, E. K., Kaklauskas, A., Sarka, V. 1994. The new method of multicriteria complex proportional assessment of projects. *Technological and Economic Development of Economy*, 1(3), 131-139.
- [25] Zavadskas, E. K., Kaklauskas, A. 1996. Systemotechnical evaluation of buildings (Pastatų sistemotechninis įvertinimas). Vilnius: Tech. 280. (in Lithuanian).
- [26] Zavadskas, E. K., Kaklauskas, A., Turskis, Z., Tamošaitienė, J. 2008. Selection of the Effective Dwelling House Walls by Applying Attributes Values Determined at Intervals. *Journal of Civil Engineering and Management*, 14(2), 85-93.
- [27] Kaklauskas, A., Zavadskas, E.K., Naimavicienė, J., Krutinis, M., Plakys, V. Venskus, D., 2010. Model for a complex analysis of intelligent built environment. *Autom. Constr.*, 19, 326-340.
- [28] Kildienė, S., Kaklauskas, A. Zavadskas E.K. 2011. COPRAS based comparative analysis of the European country management capabilities within the construction sector in the time of crisis. *J. Bus. Econ. Manag.*, 12(2), 417-434.
- [29] Chatterjee, P., Athawale V. W., Chakraborty, S. 2011. Materials selection using complex proportional assessment and evaluation of mixed data methods. *Mater. Des.*, 32, 851-860.
- [30] Zavadskas, E. K., Turskis, Z. 2010. A new Additive Ratio Assessment (ARAS) method in multicriteria decision-making. *Technol. Econ. Dev. Econ.*, 16, 159-172.
- [31] Borda, J. C. 1784. Mémoire sur les élections au scrutin. *Histoire de l'Académie royale des sciences*, Paris.
- [32] Lamboray, C. 2007. A comparison between the prudent order and the ranking obtained with Borda's, Copeland's, Slater's and Kemeny's rules. *Math. Soc. Sci.*, 54, 1-16.
- [33] Lansdowne, Z. F., Woodward, B. S. 1996. Applying the Borda ranking method. *Air Force Journal of Logistics*, 20(2), 27-29.
- [34] Ömürbek, N., Urmak Akçakaya, E. D. 2018. Analysis of the aviation companies on the FORBES 2000 list with the ENTROPY, MAUT, COPRAS and SAW methods. *Suleyman Demirel University the Journal of Faculty of Economics and Administrative Sciences*, 23(1), 257-278.
- [35] ISC, 2020. <https://maps.isc.gov.ir/covid19/#/world>, Retrieved 2020, June 25.
- [36] OECD. 2019. Health at a Glance 2019: OECD Indicators, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/4dd50c09-en>.

U-Shaped Plastic Optic Fiber Sensor for Ethanol/Methanol Determination

Timuçin Emre Tabaru¹ , Şekip Esat Hayber^{*2} 

¹ Erciyes University Clinical Engineering Research and Application Center, KAYSERİ
^{*2} Kırşehir Ahi Evran University Engineering Architecture Faculty, Electrical Electronics Engineering,
KIRŞEHİR

(Alınış / Received: 07.12.2020, Kabul / Accepted: 06.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

U-Shaped sensor,
Refractive index,
Plastic optical fiber,
Ethanol/Methanol
determination

Abstract: In this study, U-shaped fiber optic sensor tips sensitive to refractive index (RI) change were produced, and its performance analyses were carried out. Three sensor tips were used to measure ethanol/methanol-water mixtures in concentrations from 0% to 16.66%. The ethanol sensor tip was able to detect the RI change of 4×10^{-4} RIU. Its maximum sensitivity is 7.71 mV/RIU, and its linearity is 0.9985. The methanol sensor tip was able to detect the RI change of 1×10^{-4} RIU. Its maximum sensitivity is 28.49 mV/RIU, and its linearity is 0.9969. Each sensor tips determine the change of 1.41% concentration in the mixtures. Moreover, the results show that it can provide high precision in the measurement of ethanol/methanol-water mixtures and achieve satisfying stability and repeatability.

Etanol/Metanol Belirlenmesi için U-Şeklinde Plastik Optik Fiber Sensör

Anahtar Kelimeler

U-Şeklinde sensör,
Kırılma indisi,
Plastik fiber optik,
Etanol/Metanol tayini

Öz: Bu çalışmada kırılma indisi (RI) değişimine duyarlı U-Şeklindeki fiber optik sensör uçları üretilmiş ve performans analizleri yapılmıştır. %0 ile %16,66 arasındaki konsantrasyonlarda etanol/metanol-su karışımlarını ölçmek için üç sensör ucu kullanılmıştır. Etanol sensör ucu, 4×10^{-4} RIU'luk kırılma indisindeki değişimi tespit etmiştir. Etanol sensör ucunun maksimum hassasiyeti 7,71 mV/RIU ve doğrusallığı 0,9985'tir. Metanol sensör ucu ise 1×10^{-4} RIU'luk kırılma indisindeki değişimi tespit etmiştir. Bu ucun maksimum hassasiyeti 28,49 mV/RIU ve doğrusallığı 0,9969'dur. Her bir sensör ucu, karışımlardaki %1,41 konsantrasyondaki değişikliği belirlemiştir. Ayrıca sonuçlar, sensör uçlarının sadece etanol/metanol-su karışımlarının ölçümünde yüksek kesinlik sağlamakla kalmayıp aynı zamanda tatmin edici kararlılık ve tekrarlanabilirlik sağladığını da göstermektedir.

*İlgili Yazar: sehayber@ahievran.edu.tr

1. Introduction

Alcohol, which is essential both in industrial processes and for humans, consists of two primary forms. These are ethanol (C₂H₅OH) and methanol (CH₃OH). Ethanol is used as an antiseptic in medical cleaning and is widely used in antibacterial hand disinfectants because of its bactericidal and anti-fungal effects [1]. Also, ethanol is the only alcohol type used in alcoholic beverages [2]. Methanol, which is used as a solvent in the industry, is also used to prepare formaldehyde and aniline dyes. Besides, methanol is used in the structure of unleaded gasoline, as an engine fuel component, and cologne production.

However, methanol is highly toxic to humans. Methanol is not metabolized in the body, and after it enters the body, it degrades into two chemicals called formaldehyde and formic acid [3]. Due to these dissociated compounds, a volume of pure methanol as small as 10 ml causes permanent blindness as it damages the optic nerves. A volume of about 30 ml is fatal [4]. It is difficult to distinguish it from ethanol in terms of odor and appearance. It is used illegally instead of ethanol in alcoholic beverages because it is cheap and very readily available in the market. Therefore, it is essential to distinguish these two alcohol types and determine the concentrations in ethanol/methanol-water mixture. While it is possible to detect the difference between these two types of alcohol with advanced measurement methods such as, Raman spectroscopy [5], gas chromatography [6], near-infrared reflectance spectrometry [7], amperometric biosensing [8], and gas-phase biosensing [9]. It is important to detect this in a simple, fast, accurate, and low cost. Detection types based on optical methods that contain these features are the most suitable candidates.

The refractive index (RI) is a fundamental optical parameter frequently used in the identification and concentration of chemical substances in many analytical applications, including the food and processing chemical industry. It can be easily detected with fiber optic sensors (FOSs). RI-based FOSs have superior properties such as being very sensitive, flexible [10], small size, lightweight, highly immune to electromagnetic interference [11], adaptable, or attached to different systems [12]. These features are also widely used in the literature for ethanol and methanol detection [13-16].

The plastic optical fiber (POF) based RI sensors have attracted significant interest from researchers because they contain low-cost solutions for RI determination [17-19]. POF-based RI sensors have been structurally altered by some embodiments such as drilling to increase precision [20], D-Shaped [21], tapering [22], side polishing [23], coiled POF [24], U-bending [25, 26]. Compared to other configurations, the U-bending method is easy to apply to POF, and the light can be more scattering to the environment to improve detection performance.

In this study, U-shaped fiber optic tips were produced, and performance analyzes were made. Proposed sensor tips were used to detect RI changes in ethanol/methanol-water mixture at different concentrations. A sensor with three different fiber diameters was designed. Also, the repeatability of the sensor was tested by standard deviation analysis. As a result of this analysis, the standard deviation of the measurements was below 1. Therefore, it has been determined that the sensor has satisfactory repeatability. As a result of the measures and analyzes, it is evaluated that the proposed sensor performance is high, and it can be used for ethanol/methanol-water mixture detection in alcoholic beverage processing plants.

2. Material and Method

2.1. Theory

Fiber loss mechanisms are used in fiber optic detection. One of the fiber power loss mechanisms in optical fibers is the attenuation of the signal caused by the fiber's bending. As the light passes through the fiber, it travels in the core with a total internal reflection (TIR) phenomenon [27]. Thus, all light beams have a critical angle at the core/cladding interface [28]. This angle is given in Equation (1):

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_{clad}}{n_{core}} \right) \quad (1)$$

Where n_{clad} , n_{core} is the RI of the fiber cladding and core, respectively.

Due to curvature and bends along a fiber path, losses occur for the beams traveling through the fiber. Such losses are called fiber bending losses (Figure 1). These losses depend on the core and cladding refractive index differences, the core radius, and the wavelength studied. When the difference between the refractive indices of core and cladding increases, fibers with larger numerical apertures can be formed, and these fibers are less

susceptible to bending. These types of losses are also called macro bending losses. Empirically, the macro-bending loss can be expressed in dB [29, 30].

$$\gamma_b = 10 \log \frac{\alpha + 2}{(2\alpha)(a/R\Delta)} \quad (2)$$

Where $\Delta=(n_{core}-n_{clad})/n_{clad}$, relative refractive index difference; R is the bend radius; a is the core radius and α is the profile parameter. Keeping all parameters constant, the change of this loss according to the fiber radius is given in Figure 2.

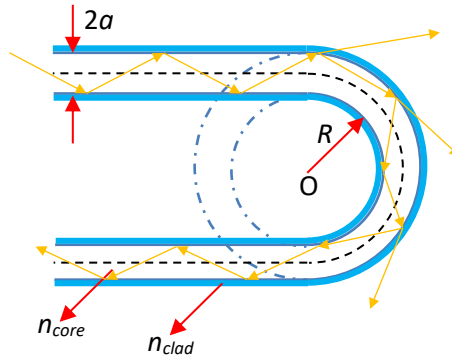


Figure 1. Losses in fiber due to bending effect

As shown in Figure 2, for fibers with constant core and cladding refractive indices, the fiber’s loss (leaking into the cladding zone) will increase as the fiber’s diameter increases.

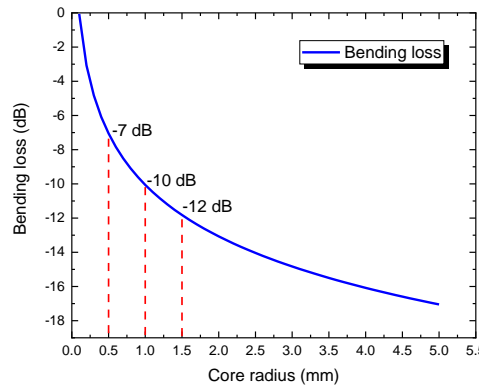


Figure 2. Bending loss versus fiber core radius

However, when the fiber is bent to values less than or equal to a critical radius, a significant part of the light leaks from the coating, and the fiber cannot conduct all light transmission in the core. Therefore, a considerable amount of power loss occurs in the fiber. Although this power loss is regarded as an undesirable situation in fiber optic communication systems, it is crucial in detection applications studies [31, 32].

A fiber with a large core radius is more affected by bends. This situation is compatible with the loss values in the equal radius of bending ($R=3$ mm) of three fibers with radii of 0.5 mm, 1 mm, and 1.5 mm in Figure 2. This loss is also related to the refractive index of the medium surrounding the fiber. For example, as the sensing medium’s refractive index increases, the amount of light scattered from the clad/medium interface increases. Therefore, a decrease in the light intensity coming to the photo-detector will be observed.

2.2. Preparation of sensor tips and Experimental setup

The fiber sensor tip is an essential part of the detection system. Three sensor tips were produced using plastic optic fibers with diameters of 1, 2, and 3 mm in this work. To produce U-shaped POF sensor tips, fibers were heated up to softening temperature and then wrapped on a mandrel with 3 mm diameter. In the study, U-shaped POF sensor tips formed with 1 mm, 2 mm, and 3 mm diameter fibers will be called U1, U2, and U3, respectively.

This study's primary purpose is to design a sensor system that can detect possible differences between ethanol and methanol concentration values for each alcohol processing stage. Therefore, an optical sensor system was designed and implemented to see the ethanol/methanol-water mixture. The image of the sensor tips is given in Figure 3a. The block diagram of the experimental setup is shown in Figure 3b. The light source and photo-detector are 660 nm LED (Avago Technologies, HFBR-1524Z) and a photodiode-IC receiver (HFBR-2524Z). Also, the signal processing and amplifier are designed at the photo-detector output. The amplifier's signals were sent to both the designed microprocessor board and the PC oscilloscope (Picoscope 3206MSO). According to the theory described above, it is expected that as the refractive index of the medium increases, the light scattered out of the fiber (sensing medium) increases.

Consequently, a lower light intensity comes to the photo-detector. However, in this study, with the design made in the signal processing circuit, the increasing response decreased light intensity. Therefore, the sensor response is increased depending on the increasing refractive index of the medium.

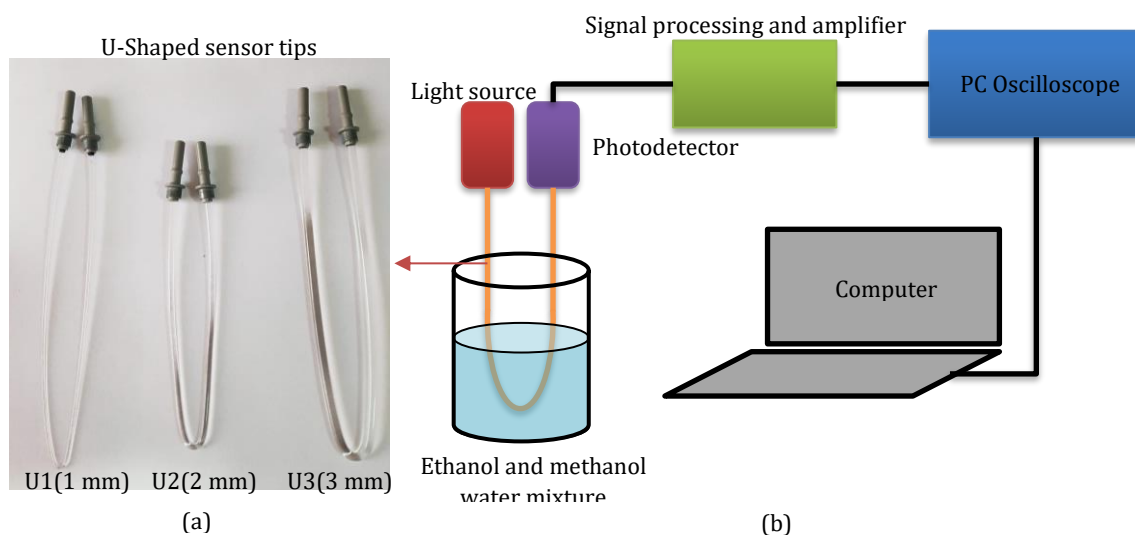


Figure 3. (a) U-Shaped sensor tips, (b) The block diagram of the experimental setup

3. Results

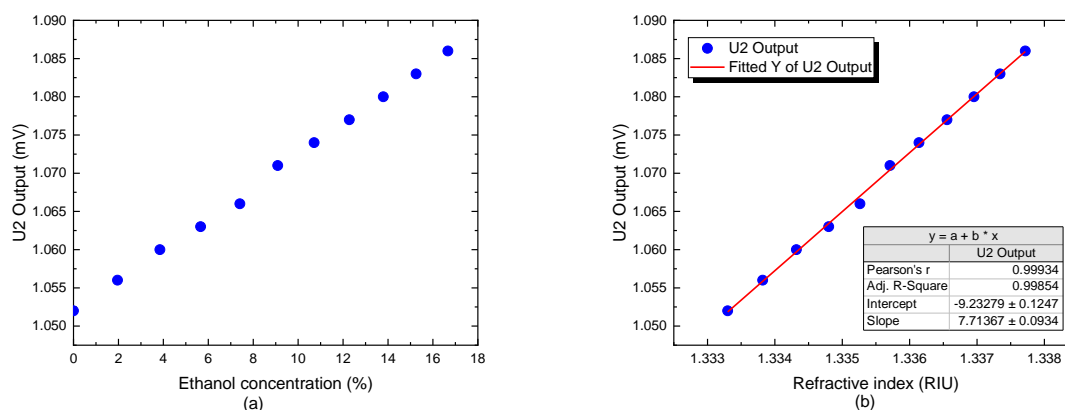
The first measurement values were obtained by immersion the tips of U1, U2, and U3 into 5000 μL distilled water, respectively. Then, by adding 100 μL of ethanol, the first mixture with a concentration of 1.9608% was formed, and sensor responses were obtained. Similarly, 100 μL of ethanol was added to the previous mixture until the concentration was 16.6667%. In addition, the refractive index values of each mixture formed were measured with an IR280D (Insmark Co.) refractometer. All experiments were carried out by controlling the temperature in a climatic laboratory to the RI of the solutions that do not fluctuate with a temperature change. The experiments were carried out by keeping the room temperature at 25°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$). The sensor tip responses (mV) obtained from the measurements, the refractive indices, and concentrations of each mixture are given in Table 1.

Table 1. Responses of the sensor tips for Ethanol.

Ethanol Concentration	RI	U1	U2	U3
%	RIU	mV	mV	mV
0.0000	1.3333	1.002	1.052	1.303
1.9608	1.3338	1.002	1.056	1.339
3.8462	1.3343	1.002	1.060	1.381
5.6604	1.3348	1.002	1.063	-
7.4074	1.3353	1.003	1.066	-
9.0909	1.3357	1.003	1.071	-
10.7143	1.3361	1.003	1.074	-
12.2807	1.3366	1.004	1.077	-
13.7931	1.3370	1.004	1.080	-
15.2542	1.3373	1.004	1.083	-
16.6667	1.3377	1.005	1.086	-

According to the measurement results, it was observed that U1 remained unresponsive to the increasing concentration (refractive index). Since the bending radius of U1 remains more extensive than its radius compared to other sensor tips, light leakage from the core/cladding interface was less. Considering the responses obtained from U3, although high responses were obtained in the first three measurements, due to increasing losses depending on the medium's refractive index, the detector received a low light that was not detected. It is consistent with the increasing loss with increasing radius given in Equation (2). It has been evaluated that the sensitivity of U1 is very low, and U3 is not suitable for detecting the RI change of ethanol due to its excessive losses. To allow these tips to be detected, their sensitivity can be adjusted by wrapping U1 around a lower diameter mandrel and U3 around a higher diameter mandrel.

When the performance values of U2 are examined from Table 1, it was determined that U2 detects the smallest 1.41% ethanol change in the solution. In comparison, this circumstance is an average of 1.66% in all measurements. The slightest difference between the RIs is $1.3373-1.3370=3 \times 10^{-4}$ (in Table 1, lines 10 and 9), the enormous difference is $1.3353-1.3348=5 \times 10^{-4}$ (Table 1, line 5 and 4). In Figure 4a, U2 output versus percentage ethanol concentration is given. Figure 4b shows the linear fitting of the refractive index (RIU) versus U2 Output (mV). As can be seen from the graph, remarkable linearity with 0.9985 and sensitivity of 7.71 mV/RIU was obtained between the refractive index and the U2 output.

**Figure 4.** (a) U2 output vs. percentage ethanol concentration, (b) U2 output vs. refractive index change of ethanol

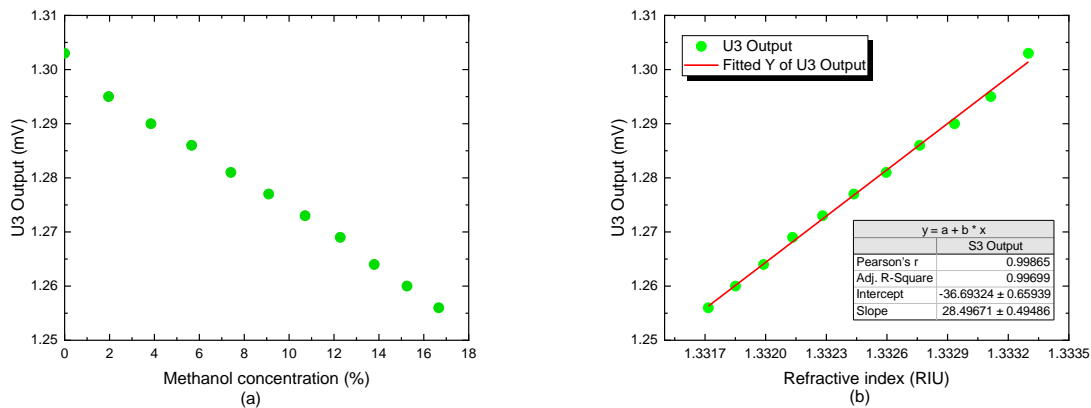
The experimental procedure for ethanol in the first paragraph of the Result section was applied exactly in methanol, and the data obtained are similarly given in Table 2. Unlike selecting the most suitable tip used in ethanol detection, tip number U3 performance is the best in methanol detection. Since methanol has a lower refractive index than water, different from Table 1, refractive index values in Table 2 decreased depending on the increasing concentration.

U1 remained unresponsive (even more unresponsive) as with ethanol measurements. On the other hand, U2 responded in a narrow band like U1, unlike ethanol measurements. Therefore, it was determined that the best tip for methanol is U3.

Table 2. Responses of the sensor tips for Methanol.

Methanol Concentration	RI	U1	U2	U3
%	RIU	mV	mV	mV
0.0000	1.3333	1.002	1.052	1.303
1.9608	1.3331	1.002	1.052	1.295
3.8462	1.3329	1.002	1.051	1.290
5.6604	1.3328	1.002	1.051	1.286
7.4074	1.3326	1.002	1.051	1.281
9.0909	1.3324	1.001	1.050	1.277
10.7143	1.3323	1.001	1.049	1.273
12.2807	1.3321	1.001	1.049	1.269
13.7931	1.3320	1.001	1.047	1.264
15.2542	1.3319	1.001	1.047	1.260
16.6667	1.3317	1.001	1.046	1.256

When the performance values of U3 are examined from Table 2, the smallest difference between the RIs is $1.3324 - 1.3323 = 1 \times 10^{-4}$ (in Table 2, lines 6 and 7), the biggest difference is $1.3328 - 1.3326 = 2 \times 10^{-4}$ (Table 2, line 4 and 5). In Figure 5a, U3 output versus the percentage of methanol concentration is given. Figure 5b shows the linear fitting of the refractive index (RIU) versus U3 Output (mV). As can be seen from the graph, remarkable linearity with 0.9969 and sensitivity of 28.49 mV/RIU was obtained between the refractive index and the U3 output. The methanol detection sensitivity of U3 was determined to be almost four times higher than the ethanol sensitivity of U2. Therefore, it is evaluated that the concentration changes of methanol, which is present in low rates in alcoholic beverages, can be detected by U3.

**Figure 5.** (a) U3 output vs. percentage methanol concentration, (b) U3 output vs. refractive index change of methanol

The sensors' repeatability was investigated by making three measurements at each concentration with the U2 and U3 tips. For this purpose, the standard deviations in the measurements were examined. The minimum standard deviation for U2 was 0.47, while the mean of the standard deviation was 0.89. Similarly, the minimum standard deviation for U3 was 0.65, while the mean of the standard deviation was 0.91. Therefore, it was determined that the results in the measurements were very close to each other.

4. Discussion and Conclusion

In this study, U-shaped POF optical sensor tips with three different diameters are produced to determine the refractive index changes of ethanol/methanol-water mixture concentrations. Sensor tip measurements are made by preparing distilled water-ethanol and water-methanol mixtures in different concentrations (range 0-16.66%). The response of each sensor tip is obtained by performing repeated measurements of mixtures. At the same time, the refractive indices of each mixture are measured. Depending on these values, the sensor responses are determined according to the refractive index changes and determined that the sensor tip with a diameter of 2 mm showed the best performance in ethanol measurements. The sensor tip detected the refractive index change of 4×10^{-4} RIU in the mixtures, and its sensitivity is determined as 7.71 mV/RIU. In methanol measurements, it is

determined that the 3 mm diameter sensor tip exhibited the best performance. The sensor tip detected the refractive index change of 1×10^{-4} RIU in the mixtures, and its sensitivity is determined as 28.49 mV/RIU. Based on the data obtained, it has been shown that the proposed sensor tips can detect low amounts of ethanol and methanol changes with acceptable sensitivity in the production of alcoholic beverages.

Acknowledgment

The authors would like to thank Erciyes University Clinical Engineering Research and Application Center and FOSENS Electro Optic Technologies for their supports in the research activities among the staff.

References

- [1] Pohorecky, L. A., Brick, J. 1988. Pharmacology of ethanol. *Pharmacology & Therapeutics*, 36(2-3), 335-427.
- [2] DiLoreto, J. T., Siegel, M., Hinchey, D., Valerio, H., Kinzel, K., Lee, S., ... DeJong, W. 2012. Assessment of the Average Price and Ethanol Content of Alcoholic Beverages by Brand—United States, 2011. *Alcoholism: clinical and experimental research*, 36(7), 1288-1297.
- [3] Skrzydlewska, E. 2003. Toxicological and metabolic consequences of methanol poisoning. *Toxicology mechanisms and methods*, 13(4), 277-293.
- [4] Vale, A. 2007. Ethanol. *Medicine*, 35(11), 615-616.
- [5] Boyaci, I. H., Genis, H. E., Guven, B., Tamer, U., Alper, N. 2012. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(8), 1171-1176.
- [6] Calull, M., Marce, R. M., Borrull, F. 1992. Determination of carboxylic acids, sugars, glycerol and ethanol in wine and grape must by ion-exchange high-performance liquid chromatography with refractive index detection. *Journal of Chromatography A*, 590(2), 215-222.
- [7] Galignani, M., Garrigues, S., & de La Guardia, M. 1993. Direct determination of ethanol in all types of alcoholic beverages by near-infrared derivative spectrometry. *Analyst*, 118(9), 1167-1173.
- [8] Shkotova, L. V., Soldatkin, A. P., Gonchar, M. V., Schuhmann, W., Dzyadevych, S. V. 2006. Amperometric biosensor for ethanol detection based on alcohol oxidase immobilised within electrochemically deposited Resydrol film. *Materials Science and Engineering: C*, 26(2-3), 411-414.
- [9] Mitsubayashi, K., Yokoyama, K., Takeuchi, T., Karube, I. 1994. Gas-phase biosensor for ethanol. *Analytical Chemistry*, 66(20), 3297-3302.
- [10] Urick, V. J., Diehl, J. F., Singley, J. M., Sunderman, C. E., Williams, K. J. 2014. Long-reach analog photonics for military applications. *Optics and Photonics News*, 25(10), 36-43.
- [11] Gong, H., Yang, X., Ni, K., Zhao, C. L., Dong, X. 2013. An optical fiber curvature sensor based on two peanut-shape structures modal interferometer. *IEEE Photonics Technology Letters*, 26(1), 22-24.
- [12] Holmes, C., Gates, J. C., Smith, P. G. 2014. Planarised optical fiber composite using flame hydrolysis deposition demonstrating an integrated FBG anemometer. *Optics express*, 22(26), 32150-32157.
- [13] Fabian, M., Lewis, E., Newe, T., Lochmann, S., Mueller, I. 2008. Investigation of ethanol and methanol water mixtures in the visible wavelength area using fibre-optic evanescent field absorption sensors based on a u-shaped, a coil-shaped and a meander-shaped probe. In 2008 IEEE Sensors Applications Symposium (pp. 79-84). IEEE.
- [14] Arif, M. F. H., Asaduzzaman, S., Ahmed, K., & Morshed, M. 2016. High sensitive PCF based chemical sensor for ethanol detection. In 2016 5th International Conference on Informatics, Electronics and Vision (ICIEV) (pp. 6-9). IEEE.
- [15] Liu, D., Kumar, R., Wei, F., Han, W., Mallik, A. K., Yuan, J., ...Yu, C. 2018. High sensitivity optical fiber sensors for simultaneous measurement of methanol and ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 271, 1-8.

- [16] Novais, S., Ferreira, M. S., & Pinto, J. L. (2018). Determination of thermo-optic coefficient of ethanol-water mixtures with optical fiber tip sensor. *Optical Fiber Technology*, 45, 276-279.
- [17] Bartlett, R. J., Philip-Chandy, R., Eldridge, P., Merchant, D. F., Morgan, R., & Scully, P. J. (2000). Plastic optical fibre sensors and devices. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 22(5), 431-457.
- [18] Jing, N., Zheng, J., Zhao, X., & Teng, C. (2014). Investigation of a macrobending micro-plastic optical fiber for refractive index sensing. *Applied optics*, 53(34), 8145-8150.
- [19] Teng, C., Jing, N., Yu, F., & Zheng, J. (2016). Investigation of a macro-bending tapered plastic optical fiber for refractive index sensing. *IEEE Sensors Journal*, 16(20), 7521-7525.
- [20] Xin, G., Peng, K., Gu, Z., Zhao, J., Fan, R., Liu, L., & Xu, X. (2013). Refractive index sensor based on a step index multimode polymer optical fiber with a micro-hole created by a miniature numerical control machine. *Chinese Optics Letters*, 11(2), 020601.
- [21] De-Jun, F., Mao-Sen, Z., Liu, G., Xi-Lu, L., & Dong-Fang, J. (2014). D-shaped plastic optical fiber sensor for testing refractive index. *IEEE Sensors Journal*, 14(5), 1673-1676.
- [22] Merchant, D. F., Scully, P. J., & Schmitt, N. F. (1999). Chemical tapering of polymer optical fibre. *Sensors and Actuators A: Physical*, 76(1-3), 365-371.
- [23] Jing, N., Zheng, J., Zhao, X., & Teng, C. (2014). Refractive index sensing based on a side-polished macrobending plastic optical fiber. *IEEE Sensors Journal*, 15(5), 2898-2901.
- [24] Saracoglu, O. G., & Hayber, S. E. (2016). Bent fiber sensor for preservative detection in milk. *Sensors*, 16(12), 2094.
- [25] Fang, Y. L., Wang, C. T., & Chiang, C. C. (2016). A small U-shaped bending-induced interference optical fiber sensor for the measurement of glucose solutions. *Sensors*, 16(9), 1460.
- [26] Hou, C. H., Chiang, C. C., Hsieh, T. S., Li, Y. L., Tsai, L., & Hsu, C. Y. (2020). Double-knotted U-shaped spiral optical fiber probe for measuring glucose solutions. *Optik*, 207, 163765.
- [27] Borecki, M. (2006, April). Clad radiation rating in optical polymer fibers. In *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments IV* (Vol. 6159, p. 615929). International Society for Optics and Photonics.
- [28] Udd, E., & Spillman Jr, W. B. (Eds.). (2011). *Fiber optic sensors: an introduction for engineers and scientists*. John Wiley & Sons.
- [29] Özsoy, S., 2009. *Fiber Optik*. Birsen Yayınevi, İstanbul, 278 s.
- [30] Alemdar, K., Likoglu, S., Fidanboyly, K., & Toker, O. (2013, November). A novel periodic macrobending hetero-core fiber optic sensor embedded in textiles. In *2013 8th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO)* (pp. 467-471). IEEE.
- [31] Zawawi, M. A., O'Keeffe, S., & Lewis, E. (2013). Plastic optical fibre sensor for spine bending monitoring with power fluctuation compensation. *Sensors*, 13(11), 14466-14483.
- [32] da Silveira, C. R., Costa, J. C., RoccoGiraldi, M. T. M., Jorge, P., Lopez Barbero, A. P., & Germano, S. B. (2015). Bent optical fiber taper for refractive index measurements with tunable sensitivity. *Microwave and Optical Technology Letters*, 57(4), 921-924.

Comparison of Gradient Boosting Decision Tree Algorithms for CPU Performance

Haithm ALSHARI^{*1}, Abdulrazak Yahya SALEH², Alper ODABAŞ³

^{*1} Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Matematik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü, ESKİŞEHİR
² FSKPM Faculty, Malaysia Sarawak University (UNIMAS), 94300 Kota Samarahan, SARAWAK
³ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Matematik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü, ESKİŞEHİR

(Alınış / Received: 14.02.2021, Kabul / Accepted: 15.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Decision Tree,
Gradient Boosting,
XGBoost,
LightGBM,
CatBoost

Abstract: Gradient Boosting Decision Trees (GBDT) algorithms have been proven to be among the best algorithms in machine learning. XGBoost, the most popular GBDT algorithm, has won many competitions on websites like Kaggle. However, XGBoost is not the only GBDT algorithm with state-of-the-art performance. There are other GBDT algorithms that have more advantages than XGBoost and sometimes even more potent like LightGBM and CatBoost. This paper aims to compare the performance of CPU implementation of the top three gradient boosting algorithms. We start by explaining how the three algorithms work and the hyperparameters similarities between them. Then we use a variety of performance criteria to evaluate their performance. We divide the performance criteria into four: accuracy, speed, reliability, and ease of use. The performance of the three algorithms has been tested with five classification and regression problems. Our findings show that the LightGBM algorithm has the best performance of the three with a balanced combination of accuracy, speed, reliability, and ease of use, followed by XGBoost with the histogram method, and CatBoost came last with slow and inconsistent performance.

CPU Performansı için Gradyan Artırıcı Karar Ağacı Algoritmalarının Karşılaştırılması

Anahtar Kelimeler

Karar Ağacı,
Gradyan Artırıcı,
XGBoost,
LightGBM,
CatBoost

Öz: Gradyan Artırıcı Karar Ağacı (GBDT) algoritmalarının regresyon ve sınıflandırma problemlerinin çözümünde makine öğrenimindeki en iyi algoritmalar arasında olduğu kanıtlanmıştır. Kaggle gibi web sitelerinin düzenlediği birçok yarışmayı kazanması sebebiyle en popüler GBDT algoritması olan XGBoost son teknoloji performansa sahip tek GBDT algoritması değildir. LightGBM ve CatBoost gibi kimi zaman XGBoost'a göre daha fazla avantajları olan başka GBDT algoritmaları da vardır. Bu makale, en iyi üç gradyan artırıcı algoritmanın işlemci(CPU) performansını karşılaştırmayı amaçlamaktadır. Bunun için ilk olarak bu üç algoritmanın nasıl çalıştığını ve aralarındaki hiperparametre benzerliklerini açıklayacağız. Daha sonra performanslarını değerlendirmek için doğruluk, hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylığı olarak dörde ayırdığımız performans kriterleri kullanacağız. Üç algoritmanın performansı beş sınıflandırma ve regresyon problemi ile test edilmiştir. Bulgularımız, LightGBM algoritmasının, dengeli bir doğruluk, hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylığı kombinasyonu ile üçü arasında en iyi performansa sahip olduğunu, bunu histogram yöntemiyle XGBoost'un izlediğini ve CatBoost'un ise özellikle yavaş ve tutarsız performansla diğerlerinin gerisinde kaldığını göstermektedir.

*İlgili Yazar: aodabas@ogu.edu.tr

1. Introduction

Decision trees are a machine learning method that uses a tree-like graph or model of decisions to split the dataset to either classifying or predicting based on features. A decision tree is a flow chart-like structure in which each internal node represents a test on a feature and each branch divides the data into one of two groups like in Figure 1. In the prediction process of the decision tree, the data is assigned to the suitable node, and the result of the nodes' test is the prediction of that node.

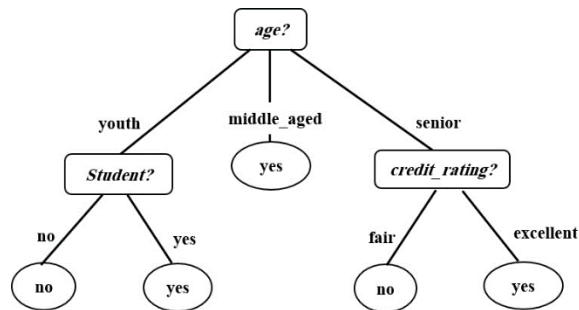


Figure 1. A simple graph shows a decision tree that is predicting whether a person is going to buy a PC or not. We can see that the model prediction shows that a young student will buy a computer.

Decision trees are known to be flexible and easy to interpret. However, using only one decision tree can lead to overfitting and this will affect the model generalization. We can use several ways to restrict decision tree's flexibility, for instance, limiting the tree depth, but using such methods will drive the decision tree toward underfit. This is the reason that we use multiple decisions tree combined together (ensemble) instead of a single decision tree. This method helps us make predictions that generalize well. There are many ways to combine multiple decision trees together; one of them is the gradient boosting decision tree.

Despite their strength, the core idea of GBTDs is very simple: first train several decision trees then taking their predictions and adding them together to get the final prediction. For instance, let assume that we try to predict health care prices; the predicted price of any health care service would be acquired by summing the predictions of all the decision trees.

GBDT uses iterative training, i.e., it builds trees one by one. For example, a GBDT that tries to predict health care costs would start by building a plain, weak decision tree based on the data with the raw health care costs. The goal in the training of decision tree is to minimize an objective function, for example, a loss function like Mean Absolute Error, through repetitively splitting the data in a way that maximizes some criterion until some limit – like trees' depth – is met. Figure 2 shows how recursive processing works when training a decision tree. The criterion is being selected in a way that minimizes the loss function in each split. Gini index is a commonly used criterion in binary classification, which measures the impurity of a node.

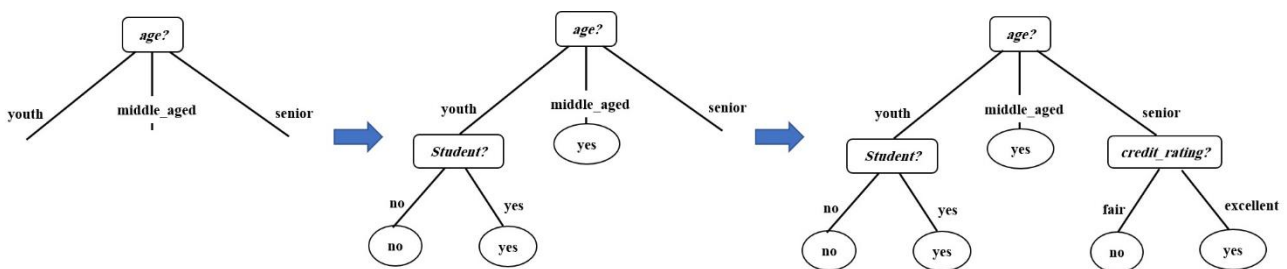


Figure 2. The recursive processing of training a decision tree.

Next, GBDT builds the next tree in a way that minimizes the loss function then takes the outputs of this tree and adds it to the first tree. And this can be achieved – approximately - by recursively splitting the data based on a new criterion. While the details of the criterion are complicated, it can be simple to calculate any criterion for any split of data by using the gradient statistics (the gradients' value for each data point) [1,2]

One thing to keep in mind that in order to compute the best split the model has to go through several splits as well as computing the criterion for each split. Analytically there is no solution to find the best split at each step. As we go forward, we will see that this problem is a key challenge in training GBDTs.

Although there are many GBDT implementations besides XGBoost, LightGBM, and CatBoost, these three algorithms are treated like the only GBDT representatives due to three main reasons:

- Easy-to-use implementations on the three major operating system Windows, macOS, and Linux.
- Open-source software libraries for many programming languages like C++, Python, and R.
- They are fast to train and produce accurate result.

Moreover, one thing to keep a note on that the GBDT implementation in sklearn [3] is much slower than XGBoost, LightGBM, and CatBoost. All of the three algorithms differ in the optimization's specifics. In this paper, we will explain how each of those algorithms improves GBDTs to make model training more accurate and more efficient.

1.1. Growing the Tree

During growing the decision tree both XGBoost and LightGBM use the leaf-wise growth strategy. But during the training process of each decision tree while LightGBM employs the same strategy XGBoost employs a different strategy level-wise. Although XGBoost originally used the level-wise strategy recently it has implemented the leaf-wise strategy but only for the histogram-based method, whereas LightGBM only has the leaf-wise strategy [4]. The level-wise strategy keeps the trees balanced while the leaf-wise strategy reduces the loss more by splitting the leaf that has the most loss [5,6] as shown in Figure 3.

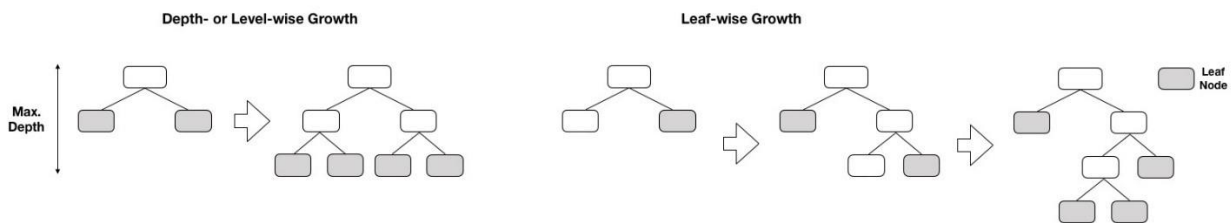


Figure 3. A graph shows how level-wise and leaf-wise growth strategies works.

Training with a level-wise strategy can be considered as a way of regularizing the training process. While any tree built with a level-wise strategy can be built with a leaf-wise strategy the opposite doesn't hold. Thus, while the training with a leaf-wise strategy is more flexible is also more prone to overfit. This the reason which makes the leaf-wise strategy a better choice when dealing with large datasets. Furthermore, in case of a leaf-wise growth strategy, a tree can grow deeper compared to a level-wise growth strategy while using the same number of leaves. This means while we use the same max_depth parameter on either of the strategies this will result in trees that have different levels of complexity [4]

In case of CatBoost, it uses symmetric or oblivious trees [7,8]. In each level of the tree, it uses the same features to split learning examples into the right and the left partitions which results in a tree that has a depth of k and precisely 2k leaves. Moreover, the leaf index can simply be calculated with bitwise operations. Therefore, the scheme of CatBoost learning can be considered depth-wise that has been simplified and obtained from a decision tree type. This type of tree brings many advantages in contrast to a classic one: More efficient GPU implementation, easy fitting scheme, capable of building really fast model appliers, tree structure acts as a regularization which can provide benefits for various tasks [9]. Building stages for a single tree in CatBoost [10].

First, the algorithm starts by doing the preliminary calculation of splits. Then, transforms the categorical features into numerical features (Optional). After that, it chooses the tree structure. And lastly, it calculates the values in leaves.

1.2. Finding the Best Split

The key challenge in GBDTs is to locate the best place to split the data for each leaf. When this process is naively done the algorithm will have to check every feature of every data point. Therefore, this will result in the computational complexity of $O(n_data \cdot n_features)$ [6]. Nowadays we are dealing with datasets that have an enormous number of samples and features. For example, a dataset consists of 10 million documents and 1000 as a vocabulary size would have 10 billion entries. Thus, a naïve GBDT would take a very long time (sometimes forever for big data) to train on such a dataset. Although there isn't a method for finding the best split that doesn't

require checking all features of all dataset points, XGBoost, LightGBM and CatBoost present methods to find an approximation to of best split.

Exact Greedy Algorithm (XGBoost): XGBoost with level-wise strategy uses an exact greedy algorithm for computing the best split. In order to do so efficiently, the algorithm must first sort the data according to features [11]. We can summarize how pre-sorting splitting works in the following:

The algorithm enumerates over all the features for each node. Then, sorts the instances for each feature. Next, it decided the best split along feature's basis information gain by using a linear scan. Finally, it takes the fittest split solution throughout all the features.

Histogram-based method (XGBoost / LightGBM): The number of splits that the algorithm has to evaluate when building a tree directly affects its speed. Thus, fewer splits mean faster speed. Histogram-based methods employ the fact that often, introducing small changes to the split would not make much of a difference in the tree performance. Thus, the histogram-based method groups the features into a set of bins then use those bins instead of the feature for the splitting process as shown in Figure 4. When this method is used is like applying a subsample to the number of splits that will be evaluated by the model. Because when the algorithm binned the features before building each tree it can speed up training significantly and reduce the computational complexity to $O(n_data \cdot n_bins)$. Despite the simplicity of the concept, histogram-based methods have more parameters to be chosen by the user.

1. Bins number which is a trade-off between speed and accuracy of the algorithm: when the user uses more bins the accuracy of the algorithm increases as well as the time it takes to complete the training.
2. The problem of which method to be used to divide the features into bins is not easy. If the user divides the bins using equal intervals (the simplest method) this can often lead to an unbalanced distribution of the data. In order to get the most balanced method for dividing the bins, we have to depend on the gradient statistics.

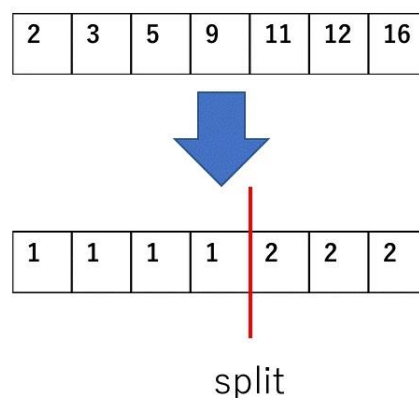


Figure 4. A graph shows how binning the feature reduces the number of splits to evaluate. But this method requires the features to be sorted in advance to be effective.

XGBoost algorithm offers the option `tree_method=approx` which uses the gradient statistics to compute a new set of bins at each split. Both LightGBM and XGBoost with histogram method compute the bins once at the beginning of training then use the same bins during the entire training process [6,12].

Gradient-based One-Side Sampling (LightGBM): GOSS is a method exclusively employed in LightGBM [6]. The idea behind the Goss method is that all data points contribution to training is not equal as explained before if the data point has a small gradient it tends to be more trained, i.e., close to local minima. Thus, the algorithm will be more efficient if it focuses on data points that have larger gradients. However, when we use this observation straightforward by ignoring any data point with small gradients while computing the best split this will increase the risk of bias in sampling and change the data distribution. For example, if we have a dataset with all the data points at a young age are tended to be less well trained, the sampled data taken from this dataset will bias toward a younger age. Thus, the algorithm will choose a split that is younger – tend to a young age – instead of the optimal value.

To overcome this problem, LightGBM employs an additional technique that uses random sampling to select from the data points with small gradients alongside all data points with large gradients. This technique helps the algorithm to maintain a sample with a biased towards data with large gradients alongside data points with small gradients. Then while computing the contribution of sample to the change in the loss, LightGBM will give more weights to the samples with small gradients.

Feature Combination (CatBoost): CatBoost uses a novel way to find the best split for the current tree [13]. Namely, the combinations are been considered in a greedy fashion. For the first split in the tree, the algorithm doesn't consider combinations. For the next splits, all categorical features and combinations that are present in the current tree are been combined with all of the categorical features in the dataset. CatBoost converts all combination values into numbers very quickly. Furthermore, CatBoost is able to generate numerical and categorical feature combinations in the following way: all the selected splits in the tree are treated as a categorical feature with two values that are been used in combinations similar to the categorical ones.

1.3. Handling sparse inputs

Since those algorithms often are used on text data or vectorized tabular. Thus, the inputs usually are tended to be sparse. Because most of the values of a spare feature will be 0, it will be wasteful to go through all of its values. XGBoost way of dealing with this problem is by ignoring all 0 features when computing the split, then takes all the data with missing values and allocate them to either side of the split. And this helps to reduce the loss more as shown in Figure 5. This process will speed the training up by reducing the number of samples required to be used in evaluating each split [6,11].

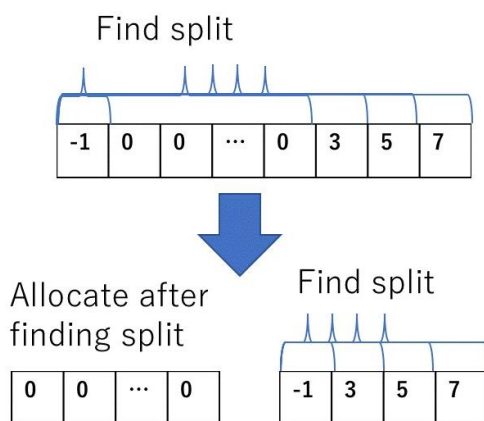


Figure 5. Dealing with sparse data.

Both XGBoost and LightGBM are treating the missing values by ignoring them while computing the best split, then allocates them to either side that reduces the loss the most which is by coincidence, the same way that XGBoost is handling sparse data. LightGBM has an option called `zero_as_missing` if it is enabled (set to True) will consider all zero values as missing. But is not enabled by default [14]. Unlike XGBoost and LightGBM, CatBoost has no support for sparse data until now. The algorithm team is working on bringing this feature to the algorithm though [15]. Therefore, CatBoost requires handling the sparse data before feeding it to the model. In case of missing values processing mode in CatBoost depends on the feature type:

- Numerical features: The default processing mode is Min. There are other ways provided like; Max and forbidden. in order to CatBoost
- Categorical features: CatBoost does not process categorical features in any specific way.

1.4. Exclusive Feature Bundling (LightGBM)

LightGBM has a novel method to effectively reduce the number of features that utilize sparsity in large datasets. In large datasets, the sparsity of features means that some features are never non-zero together this observation is the essential building block for EFG in LightGBM [6]. For example, the word "Java" and "vein" might never be in the same document. Therefore, these two features can be bundled together into a single feature without any loss in the information of the data. Assume that the tf-idf (term frequency-inverse document frequency) score for "Java" is between 0 - 15 and the tf-idf score for "vein" is between 0 - 30. In this case, the feature:

```
Java    if vein = 0 else vein += 15
```

Would be between 0 - 45, also this score can easily be converted back to its original scores. Unfortunately, finding the most efficient bundle is an NP-hard problem. Therefore, the creators of this algorithm use an approximate algorithm that has toleration with a certain degree for overlapping γ between the non-zero elements within a feature bundle.

1.5. Treating the Categorical Variables

LightGBM has an implementation called `categorical_feature` for handling categorical features. The input of this parameter is the names of the categorical features. While it doesn't use the one-hot coding method it is way faster than one-hot coding. But all the categorical features must be converted to integers before passing it through `categorical_feature` parameter. And for finding the split value of the categorical features LightGBM uses a distinctive algorithm [16].

Example for specifying feature names and categorical features in LightGBM:

```
Train_df = lgbm.Dataset(df ,label=target, feature_name=['ft1', 'ft2', 'ft3'],
                        categorical_feature=['ft3'])
```

CatBoost has a novel method to handle categorical features implemented on the algorithm. It uses the categorical features to construct new numerical features that are based on categorical features and their combinations. As for categorical features, CatBoost uses one-hot encoding for them with different values depending on the training mode. Categorical data can be specified in `cat_features` argument [17]. One thing to keep in mind that in order for CatBoost to consider the categorical features as categorical we have to pass all of them in the `cat_features` argument if we don't do that CatBoost will consider all the features in the dataset as numerical variables. Moreover, even columns with integer-type values also will be considered as numerical values.

XGBoost unlike LightGBM and CatBoost, it doesn't have any implementations for handling categorical features. Similar to Random Forest, XGBoost accepts only numerical features as an input. Thus, all the categorical features have to be encoded with methods like label encoding or one-hot encoding before feeding them to the algorithm.

1.6. Categorical Boosting (CatBoost)

CatBoost is built on the idea of categorical boosting. When the algorithm is building the tree before each split is selected, it transforms all the categorical features into numerical. This transformation is done by applying several statistics on both combinations of only categorical features and combinations of categorical and numerical features together. The transformation method used to transform the categorical features into numerical in general includes the following:

1. Randomly permutating the input objects set.
2. The label value is been converted from a floating-point into an integer. This process differs based on the problem that is being solved (this is determined by the loss function that is being used).
3. Transforming categorical features into numerical features using the following:

$$\text{avg_target} = \frac{\text{CountInClass} + \text{Prior}}{\text{TotalCount} + 1} \quad (1)$$

CountInClass refers to how many the label values for the objects of the value of the current categorical feature was equal to 1. **Prior** is an initial value for the numerator that has been determined based on the starting parameters. **TotalCount** refers to the total number of objects (up to the current one) with a categorical feature value matching the current one.

Therefore, the algorithm is assigning a numerical feature to each of the values of the categorical features or the value of the feature combination [17].

1.7 Hyperparameters Similarities

Due to the similar foundation of all the three algorithms, they have similar hyperparameters. The similar hypermeters are showing in Table 1 [4]:

Table 1. Table shows the hyperparameters similarities between the three algorithms.

Function	XGBoost	CatBoost	LightGBM
Important arameters which control overttting	<p>learning_rate or eta: Optimal values lie between 0.01-0.2.</p> <p>max_depth min_child_weight: similar to min child leaf; default is 1.</p>	<p>learning_rate depth: Value can be any integer up to 16. Recommended [1 to 10].</p> <p>No such feature like min child weight.</p> <p>L2-leaf-reg: L2 regularization coefficient is used for the calculation of leaf value (positive integer)</p>	<p>learning_rate max_depth: default is 20. Important to note that tree still grows leaf-wise. Hence it is important to tune.</p> <p>num_leaves: (Number of leaves in tree) which should be smaller than $2^{(\text{max depth})}$ it is very important parameter.</p> <p>min_data_in_leaf: default = 20.</p>
Parameters for categorical values	Not Available	<p>Cat_features: It represents the index of the categorical features.</p> <p>One_hot_max_size: Use to specify the maximum number of different values while performing one-hot encoding for all features (max - 255)</p>	<p>categorical-feature: Use to specify which of the features is categorical during training the model.</p>
Parameters for controlling speed	<p>colsample_bytree: subsample ratio of columns.</p> <p>subsample: subsample ratio of the training instance.</p> <p>n_estimators: maximum number of decision trees; high value can lead to over fitting</p>	<p>rsm: Random subspace method. The percentage of features to use at each split selection.</p> <p>No such parameter to subset data.</p> <p>iterations: specify the upper limit of the trees that can be built; high value can lead to overfitting.</p>	<p>feature_fraction: fraction of features to be taken for each iteration.</p> <p>bagging_fraction: specify the data fraction which will be used in each iteration and it is used to avoid overfitting and speed up the training.</p> <p>Num_iterations: specify how many boosting iterations to be performed; default = 100.</p>

2. Materials and Method

2.1. Datasets

To be able to evaluate the performance of the three algorithms accurately in both classification and regression five datasets have been used in this paper. The datasets have a different size in features and entries to ensure the diversity of the datasets.

The US Adult Census Dataset (Classification)

The US Adult Census dataset has been extracted from the 1994 US Census database. This dataset includes more than 48 thousand entries about citizens in various countries with 15 features (columns). The objective here is to predict the income of the citizen-based on the information in the other columns (features) [18].

WHO Life Expectancy Dataset (Regression)

A dataset repository that operates under the World Health Organization (WHO) called Global Health Observatory (GHO) monitors the health status along with other related factors around the world. The life expectancy dataset is a combination of the GHO datasets and the United Nation datasets. The life expectancy includes data about health factors for 193 countries that have been collected from Global Health Observatory (GHO). Next, the corresponding economic data have been collected for UN datasets. The resulting dataset has been processed and the missing data handled with the help of the Missmap command in R software. The final dataset consists of 22 Columns (features) and 2938 rows (entries) which meant 20 predicting variables [19].

Data Hackathon 3.x (Classifications)

Data Hackathon 3.x dataset consists of 87020 entries of client's data of banks in India with 26 features and the goal is to predict if the client will disburse or not.

Bank Customer Churn (Classifications)

This dataset is also the client's data of bank in Europe which consists of 10000 entries and 14 features with a goal of predicting whether the client will leave the bank or not.

Bank Customer Churn (Classifications)

The Framingham Hearts study which began in 1948 and has uncovered numerous associations or risk factors relating to coronary artery disease. This portion of the data set includes 4,238 subjects, each with 15 descriptive measures (features) such as cholesterol, blood pressure, and heart rate in addition to an output label - if a diagnosis of CHD (Coronary Heart Disease) was made over 10 years [20].

2.2. Method

The evaluation process will consist of four main categories speed, accuracy, reliability, and ease of use. The three algorithms will be tested with the default and tuned hyperparameters to show which of them better in both cases. The tests have been done with the latest python packages of the algorithm on the same computer in the same conditions. The tuning process has been done many times to find the best hyperparameters for each algorithm separately. In case of the speed test each case of the algorithms has been done 10 times with the same hyperparameters then the average of them has been taken. The results will be shown in a table for better comprehension of the differences. For the third category ease of use, we evaluate it by considering the number of hyperparameters for tuning the algorithm and how much the algorithm performs with the default hyperparameters. Finally, to measure the reliability we consider how consistent the algorithm performs across all datasets that we use.

2.3. Computer specifications

All the test and tuning process has been done in a laptop with a mid-range specification to demonstrate how well the algorithms perform and to make the differences in speed more noticeable. We intended to use mid-range computer because most of the researchers and students use computers with similar specifications to do most of their programming work. Thus, we wanted to see how they going to perform on this kind of hardware.

The computer which has been used to perform all the tests has a Core i5-6200u processor paired with 6 GB of DDR3 Ram and NVIDIA GeForce 940M graphics card with 2 GB of memory and 256 GB of SATA 3 SSD for storage. As for software Table 2 shows the versions of the programs and libraries.

Table 2. Software versions.

Python	3.7
XGBoost	0.80
CatBoost	0.14.2
LightGBM	2.2.2

3. Results

3.1. The US Adult Census dataset (classification) results

Table 3. The US Adult Census Dataset's accuracy and speed results of the four algorithms.

	XGBoost		XGBoost - hist	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	01.104954 Sec	13.84216 Sec	00.367410 Sec	01.940795 Sec
Accuracy	86.794423	87.599042	86.788281	87.777164
	LightGBM		CatBoost	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.361316 Sec	00.653143 Sec	94.158556 Sec	27.683200 Sec
Accuracy	87.341073	87.660463	87.482341	87.580615

Table 3 shows two metrics of evaluation speed and accuracy both with the default and tuned hyperparameters for each algorithm. From the results, we can infer that all algorithms perform well with very good accuracy with a small margin between the accuracies. however, the XGBoost-hist algorithm with tuned hyperparameters has the best accuracy. As for the speed, there is a big difference in the result ranging from the fastest LightGBM with default hyperparameter with only 00.361316 sec to complete the training process to the slowest CatBoost with default hyperparameter with a whopping 94.158556 sec to complete the same task. Furthermore, we notice that

XGBoost and LightGBM speed decreased after tuning them whereas, XGBoost - hist and CatBoost speed increased with tuning especially with CatBoost we were able to speed it up to 4 times with better accuracy.

3.2. WHO Life Expectancy dataset (regression) results

Table 4. WHO Life Expectancy Dataset's accuracy and speed results of the four algorithms.

	XGBoost		XGBoost - hist	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.943869 Sec	08.87374 Sec	00.351246 Sec	06.529343 Sec
Accuracy	94.248202	96.579688	94.199483	96.559307
	LightGBM		CatBoost	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.311644 Sec	01.374218 Sec	36.196142 Sec	17.62043 Sec
Accuracy	94.359751	95.877220	92.017064	96.132491

In Table 4 we have the result for the WHO Life Expectancy Dataset. We notice the same pattern for the accuracies but with a bigger margin with the worst accuracy belongs to CatBoost with the default hyperparameter and the best belongs to XGBoost with tuned hyperparameter. Regarding speed, the same can be said. LightGBM with default hyperparameter is the fastest and CatBoost with default hyperparameter as expected is the slowest. Moreover, the tuning of XGBoost, XGBoost - hist, and LightGBM slow down their speed in contrary for CatBoost the tuning speeds it up.

3.3. Data Hackathon 3.x dataset (classifications) results.

Table 5. Data Hackathon 3.x dataset's accuracy and speed results of the four algorithms.

	XGBoost		XGBoost - hist	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	01.782270 Sec	00.864689 Sec	00.465752 Sec	00.403920 Sec
Accuracy	98.501494	98.501494	98.501494	98.501494
	LightGBM		CatBoost	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.813822 Sec	00.395931 Sec	68.196164 Sec	33.320850 Sec
Accuracy	98.483107	98.501494	98.501494	98.501494

Similarly, Table 5 has the Data Hackathon 3.x datasets' results. We infer that all algorithms have excellent accuracy with a very small margin. All of the algorithms have the same accuracy except LightGBM with default hyperparameter has slightly lower accuracy. As expected, LightGBM with tuned hyperparameter is the fastest whereas CatBoost with default hyperparameter is the slowest. However, the speed of all algorithms increased after tuning almost double except XGBoost - hist with only a 15% increase.

3.4. Bank Customer Churn dataset (classifications) results

Table 6. Bank Customer Churn Dataset's accuracy and speed results of the four algorithms.

	XGBoost		XGBoost - hist	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.75184 Sec	00.71689 Sec	00.300096 Sec	00.727746 Sec
Accuracy	87.15	87.15	86.90	86.95
	LightGBM		CatBoost	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.194973 Sec	00.113583 Sec	33.449706 Sec	09.558820 Sec
Accuracy	86.00	86.85	86.65	87.20

Table 6 illustrates the Bank Customer Churn datasets' results. We infer that all algorithms have very good accuracy with a small margin with CatBoost with tuned hyperparameter has the best accuracy followed by XGBoost with a small difference and LightGBM has the worst accuracy. Following the same pattern, CatBoost with default hyperparameter is the slowest, and LightGBM with Tuned hyperparameter is the fastest. Moreover, tuning algorithms speed them up except XGBoost - hist which made it more than 2 times slower. As expected, CatBoosts' speed significantly increased with tuning almost 3.5 times faster.

3.5. Framingham Heart Study dataset (classifications) results

Table 7. Framingham Heart Study Dataset's accuracy and speed results of the four algorithms.

	XGBoost		XGBoost - hist	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.173532 Sec	00.122078 Sec	00.150508 Sec	00.98946 Sec
Accuracy	85.519126	85.792350	85.382514	85.519126
	LightGBM		CatBoost	
	Default	Tuned	Default	Tuned
Speed	00.146186 Sec	00.150189 Sec	52.861558 Sec	10.478870 Sec
Accuracy	84.562842	85.519126	85.245902	85.792350

Similarly, Table 7 shows Framingham Heart Study Datasets' results. By glancing at the results, we can notice the pattern of the three algorithms' performance continues. All of them have very good accuracy with a small difference. XGBoost and CatBoost with tuned hyperparameters have the best accuracy whereas LightGBM with default hyperparameters has the worst. As for the speed, the fastest is XGBoost - hist with tuned hyperparameters followed by LightGBM with tuned hyperparameters. As expected, CatBoost with default hyperparameters is the slowest, and we were able to speed it up significantly by more than 5 times.

After analyzing the results above, we found that the fastest algorithm is LightGBM, followed by XGBoost with histogram implementation with a small difference, and the slowest was CatBoost, which takes significantly more time than the others as shown in Figure 6. Furthermore, we have noticed that CatBoost can be speeded up by tuning the hyperparameters up to 5 times in our tests with better accuracy. However, it's still significantly slower compared to its analogs, and this pattern continues throughout all the tests. The team that works on CatBoost has been working to make the algorithm faster, so the next versions of the algorithm may be faster. Moreover, the speed of LightGBM is better when we preprocess the categorical data by transforming them into a binary (Boolean) matrix.

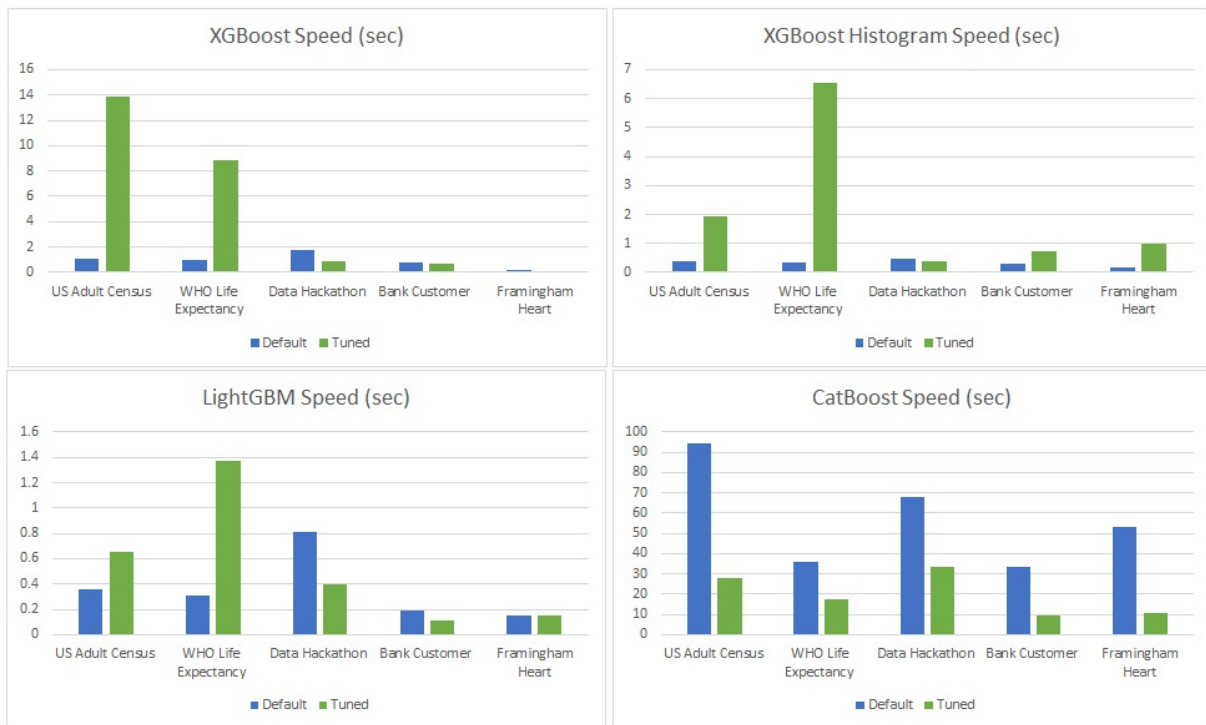


Figure 6. Graphs show the speed of each algorithm with each dataset.

In case of accuracy, all algorithms perform well with small differences, both with the default and tuned hyperparameters. However, we notice that LightGBM has slightly better accuracy with default hyperparameters followed CatBoost and XGBoost as shown in Figure 7.

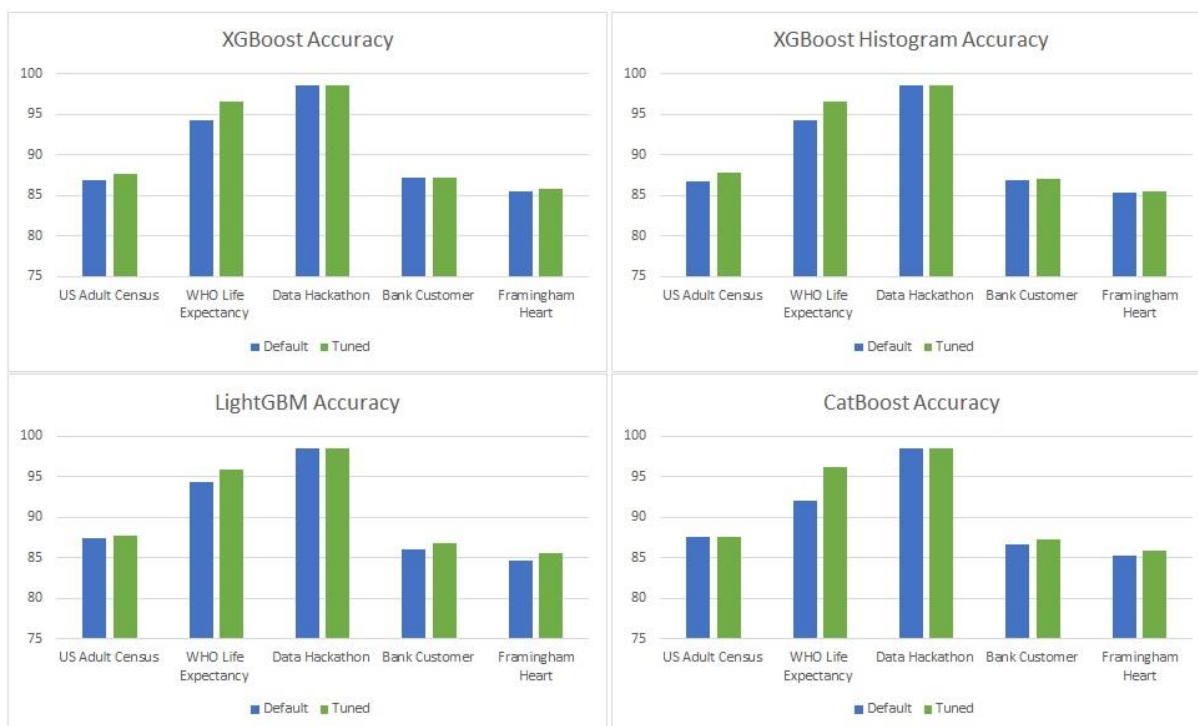


Figure 7. Graphs show the accuracy of each algorithm with each dataset.

As for reliability, LightGBM and XGBoost have consistent results in both default and tuned hyperparameters with small differences. On the contrary, CatBoost had a noticeable difference in its results.

Last the ease of use, the three algorithms have an official package that makes them easy to use, but due to the way the CatBoost works makes it the easiest algorithm to use because we don't have to preprocess the categorical data. Moreover, CatBoost has fewer hyperparameters to tune. The second easiest is LightGBM because it can handle categorical data as long as they are in numerical form. The last algorithm is XGBoost, which requires transforming the categorical data to a binary (Boolean) matrix. We also found that CatBoost in most cases doesn't use all of the CPU resources in the training process, unlike the XGBoost and LightGBM.

4. Discussion and Conclusion

Our results show that LightGBM is the most balanced performance algorithm. It produced a very good accuracy across the five datasets with excellent speed, in three datasets was the fastest and in the other was the second-fastest. Moreover, it has a consistent result with all of the datasets. Moreover, since LightGBM can handle categorical data makes it easy to use. As for XGBoost, while the default method - exact - is slower than LightGBM, the histogram-based method has an equivalent speed to LightGBM with almost the same accuracy. However, since it requires preprocessing the categorical data makes it slightly harder than LightGBM. Finally, with the ability to handle categorical data without any preprocessing and fewer hyperparameters to tune CatBoost is the easiest to use. However, CatBoost accuracy and speed are less than its analogs and vary a lot. Although we were able to speed it up to 5 times, it still much slower than the other two. Finally, those results show that XGBoost is not the only GBDT algorithm with state-of-the-art performance. LightGBM and CatBoost as well are capable algorithms with novel ideas.

Conflicts of Interest

The authors of this study declare that there is no conflict of interest.

References

- [1] J. H. Friedman, "Stochastic gradient boosting", *Computational statistics & data analysis*, vol 38, no. 4, 367-378, (2002).
- [2] J. H. Friedman, "Greedy function approximation: a gradient boosting machine". *Annals of statistics*, 1189-1232, (2001).
- [3] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg et al., "Scikit-learn: Machine learning in python," *Journal of machine learning research*, vol. 12, no. Oct, 2825-2830, (2011).
- [4] A. Swalin. "Catboost vs. Lightgbm vs. Xgboost". (2018), [Online]. Available: <https://towardsdatascience.com/catboost-vs-light-gbm-vs-xgboost-5f93620723db>. Access date: 19.03.2019.
- [5] X. Team. "Introduction to boosted trees". (2019), [Online]. Available: <https://xgboost.readthedocs.io/en/latest/tutorials/model.html>. Access date: 19.03.2019.
- [6] G. Ke, Q. Meng, T. Finley, T. Wang, W. Chen, W. Ma, Q. Ye, and T.-Y. Liu, "Lightgbm: A highly efficient gradient boosting decision tree," in *Advances in Neural Information Processing Systems*, , 3146-3154, (2017).
- [7] P. Langley and S. Sage, "Oblivious decision trees and abstract cases" Working notes of the AAAI-94 workshop on case-based reasoning. Seattle, WA, 113-117, (1994).
- [8] R. Kohavi and C.-H. Li, "Oblivious decision trees, graphs, and top-down pruning," *IJCAI. Citeseer*, 1071-1079, (1995).
- [9] V. Ershov. "Catboost enables fast gradient boosting on decision trees using gpu". (2018), [Online]. Available: <https://devblogs.nvidia.com/catboost-fast-gradientboosting-decision-trees/>. Access date: 13.04.2019.
- [10] C. Team. "How training is performed". (2018), [Online]. Available: <https://catboost.ai/docs/concepts/algorithm-main-stages.html>. Access date: 23.05.2019.
- [11] T. Chen and C. Guestrin, "Xgboost: A scalable tree boosting system", *Proceedings of the 22nd acm sigkdd international conference on knowledge discovery and data mining. ACM*, 785-794, (2016).
- [12] X. Team. "Xgboost parameters". (2019) [Online]. Available: <https://xgboost.readthedocs.io/en/latest/parameter.html>. Access date: 19.03.2019.
- [13] A. V. Dorogush, V. Ershov, and A. Gulin, "Catboost: gradient boosting with categorical features support", *arXiv preprint arXiv:1810.11363*, 2018.
- [14] L. Team. "Advanced topics, missing value handle". (2019), [Online]. Available: <https://lightgbm.readthedocs.io/en/latest/Advanced-Topics.html#missing-value-handle> . Access date: 11.04.2019.
- [15] A. V. Dorogush, "Catboost - the new generation of gradient boosting," *PyData*, (2018), [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=8o0e-r0B5xQ> .Access date: 23.05.2019.
- [16] L. Team. "Advanced topics, categorical feature support" (2019) [Online]. Available: <https://lightgbm.readthedocs.io/en/latest/Advanced-Topics.html#categorical-feature-support>. Access date: 11.04.2019.
- [17] L. Prokhorenkova, G. Gusev, A. Vorobev, A. V. Dorogush, and A. Gulin, "Catboost: unbiased boosting with categorical features", *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2018, 6638-6648, (2018).
- [18] C. database. Adult data set. (1996) [Online]. Available: <http://archive.ics.uci.edu/ml/datasets/Adult>. Access date: 18.03.2019.
- [19] WHO. "Life expectancy" (2018) [Online]. Available: <https://www.kaggle.com/kumarajarshi/life-expectancy-who>. Access date: 18.03.2019.
- [20] L. The National Heart and B. I. (NHLBI). "Framingham heart study", (2018). [Online]. Available: <https://www.nhlbi.nih.gov/science/framingham-heartstudy-fhs>. Access date: 18.03.2019.

An Investigation of Large Intelligent Surfaces over Different Fading Channels

Furkan Arslan^{*1} , Ömer Adıgüzel² , İbrahim Develi³ 

^{*1}Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği, KAYSERİ

²Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği, KAYSERİ

³Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği, KAYSERİ

(Alınış / Received: 10.02.2021, Kabul / Accepted: 22.03.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

5G,
Large Intelligent Surfaces,
MIMO,
Rician Channel,
Weibull Channel

Abstract: With the developments of communication technology, the number of wireless devices is increasing day by day. Fifth generation (5G) has an important place in the communication of these devices. Different technologies have been proposed to fulfill the requirements of 5G standards. Among these technologies, Large Intelligent Surfaces (LIS) promise the future for the realization of 5G technology. LIS are the communication technology whose name has been heard recently. In this paper, the topic of LIS has been discussed with considering some scenarios different fading channels. Furthermore, performance analysis has been performed over Rician and Weibull fading channels by considering the computer programmed application of LIS. A comparison of dual-hop (DH) and access point (AP) types, which are LIS types, was realized. The results were interpreted and new solution proposals were discussed.

Geniş Akıllı Yüzeylerin Farklı Sönümlü Kanallarda İncelenmesi

Anahtar Kelimeler

5G,
Geniş Akıllı Yüzeyler,
MIMO,
Rician kanalı,
Weibull kanalı

Özet: İletişim teknolojisindeki gelişmelerle birlikte kablosuz cihaz sayısı her geçen gün artmaktadır. Bu cihazların iletişimde beşinci nesil (5G) önemli bir yere sahiptir. 5G'nin gereksinimlerini karşılamak için farklı teknolojiler önerilmiştir. Bu teknolojiler arasında, Geniş Akıllı Yüzeyler (LIS), 5G teknolojisinin gerçekleştirilmesi için gelecek vaat etmektedir. LIS, son zamanlarda adı duyulan iletişim teknolojisidir. Bu makalede LIS teknolojisi, bazı senaryolar ve farklı sönümlü kanallar dikkate alınarak tartışılmıştır. Ayrıca LIS'in bilgisayar programlı uygulaması dikkate alınarak Rician ve Weibull sönümlü kanallar üzerinden performans analizi yapılmıştır. LIS türleri olan iki atlamalı (DH) ve erişim noktası (AP) türlerinin karşılaştırması yapılmıştır. Sonuçlar yorumlanmış ve yeni çözüm önerileri sunulmuştur.

*İlgili Yazar: furkan.arslan@erciyes.edu.tr

1. Introduction

The role of communication in our lives is great importance day by day. Wireless communication technology has made great progress with recent studies. While first generation (1G) was used in the first mobile phone models, Second generation (2G) entered our lives with digital mobile phone technologies. Mobile communication gained speed with third generation (3G) in the early 2000s. The most distinctive difference between 3G technology to 2G technology is that it attaches importance to data transmission. Fourth generation (4G) and 4.5G refer to the mobile data network currently used in mobile phones. With the increase in the number of mobile users, ensuring uninterrupted communication is one of the most serious issues that operators work on. As a result of the research, it has been said that the number of mobile users has reached enormous numbers in the coming years. Besides, it is obvious that with the development of technology, life has become easier and technology is used in every field. New mobile communication technology is needed to fulfill all these needs. Fifth generation (5G) technology will play a crucial role in wireless communication and internet technology. The widespread use of 5G communication technology enables the communication between humans and machines. 5G communication technology provides faster data transfer compared to previous technologies [1].

In the literature, the author in [2] has performed Bit Error Rate (BER) analysis large intelligent surfaces (LIS) over Rayleigh channel. Huang et al. have worked on energy efficiency in LIS systems [3]. While Dardari has worked on modeling [4], Hu et al. have worked on data transmission in LIS technology [5]. The authors have shown that the array gain and spatial resolution of the LIS architecture are proportional to the surface area and radius [6]. Thirumavalavan et al. demonstrated the BER analysis of the reconfigurable intelligent surface (RIS) supported NOMA system [7]. Alghamdi et al. has shown that the performance analysis of the LIS systems [8]. In [9], the analysis of the difference between the Rician and Rayleigh channels in the LIS systems has made. In this study, performance analysis is discussed by examining different fading channels on LIS.

The rest of the article is organized as follows. In section 2, system model on LIS based communication system is given. In section 3, the simulation results are shown. Finally, conclusions are given in section 4.

2. Material and Method

In order to fulfill the requirements of 5G technology, firstly multiple input multiple output (MIMO) technology has been proposed. MIMO can be defined as a wireless network where data transmission and reception take place over a radio channel. Generally there are two main MIMO types: standard MIMO and massive MIMO. While standard MIMO uses two or four antennas, Massive MIMO has a larger number of antennas. While the standard MIMO have been already used in 4G systems, massive MIMO is expected to come into play with the widespread use of 5G systems. Massive MIMO is expected to be an essential component of 5G. Since LIS technology has been introduced the number of wireless devices is increased with the spread of 5G technology in the coming years. As a continuation of massive MIMO, the LIS system has been suggested in [5] using all adjacent surfaces for the transmitter and receiver.

LIS are the smart devices that ensure the quality of the signal and enable the region to work more efficiently [12]. LIS differs from MIMO as aspect of transfer, backscatter and amplification models [2]. These surfaces are made by humans and provide the advantage of wireless charging, more efficient operation at remote distances and high-speed data transmission. [5]. Further, the LIS has small editable characteristics and consists of passive reflective elements. Because the elements in LIS are cheap and editable; there is no need for an additional power supply to understand the incoming code and to transmit [3]. With the widespread use of LIS, we are able to see it in all areas of our lives, for instance, the clothing industry, construction industry, electronic device covers [11]. LIS includes non-polarized film capacitors and materials obtained using materials such as plastic metal. The concept of LIS was proposed in [12] by using frequency selective surfaces to control the signal field.

2.1. System Model

In this part, the system model of LIS-based applications is discussed. In Figure 1, h_i and g_i represent the fading channel between the source – LIS, LIS – user respectively. LIS Dual Hop (DH) system is used to maximize the SNR value.

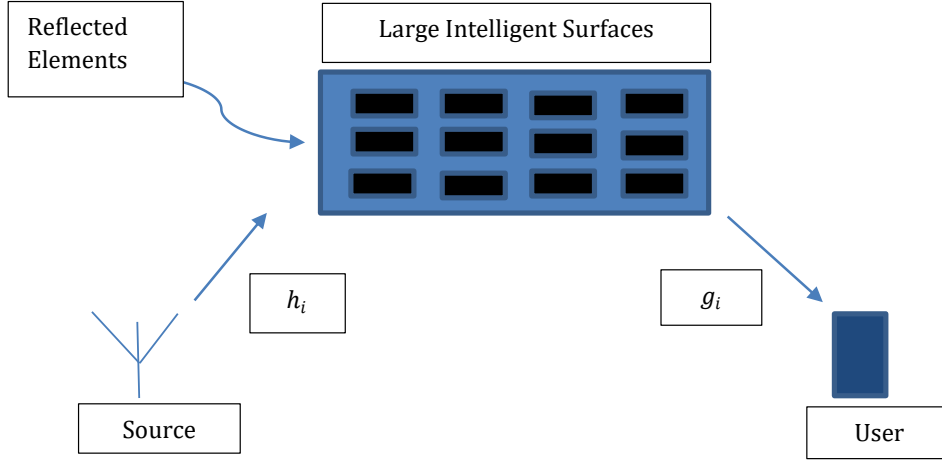


Figure 1. LIS DH system [2]

The expression $h_i, g_i \sim CN(0,1)$ and $CN(0, \sigma^2)$ denotes the complex Gaussian distribution with zero mean and variance σ^2 . It is said that the LIS contains N reconfigurable reflective elements. Received baseband signal of the LIS with N reflective passive elements is as follows [2]:

$$y = \left[\sum_{i=1}^N h_i e^{j\vartheta_i} g_i \right] s + n \quad (1)$$

where ϑ_i refers to regulable phase, s represents the data symbol, n represents $CN(0, N_0)$ Additive white Gaussian noise (AWGN). $h_i = c_i e^{-j\theta_i}$ and $g_i = d_i e^{-j\varphi_i}$ and c_i, d_i represent the channel amplitudes, θ_i, φ_i represent the phases. The received baseband signal in (1) can be expressed as [13]:

$$y = g^T \vartheta h s + n \quad (2)$$

where $g = [g_1 g_2 g_3 \dots g_N]^T$ and $h = [h_1 h_2 h_3 \dots h_N]^T$ refer to vectors between terminals and LIS. ϑ is diagonal matrix. The instantaneous signal to noise ratio (SNR) value at $\vartheta = \text{diag}([e^{j\theta_1} e^{j\theta_2} e^{j\theta_3} \dots e^{j\theta_N}])$ the user side is follows as [13]:

$$\rho = \left(\left| \sum_{i=1}^N c_i d_i e^{j(\vartheta_i - \theta_i - \varphi_i)} \right|^2 E_s \right) / N_0 \quad (3)$$

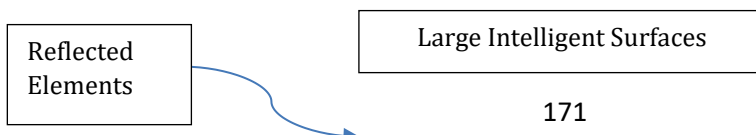
where E_s indicates the transmitted energy. It is possible to simplify the instantaneous SNR expression with the help of LIS element. Using $\vartheta_i = \theta_i + \varphi_i$ $i = 1, \dots, N$, after arranging up to N , the following expression is obtained [13]:

$$\left| \sum_{i=1}^N f_i e^{j\tau_i} \right|^2 = \sum_{i=1}^N f_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=i+1}^N f_i f_k \cos(\tau_i - \tau_k) \quad (4)$$

where $\tau_i = \tau$ is maximized for all i values and the instantaneous SNR value is given by [2]:

$$\rho = \left(\left| \sum_{i=1}^N c_i d_i \right|^2 E_s \right) / N_0 \quad (5)$$

Here, LIS itself is used as an access point (AP). In AP, reflectors are used both as signal power amplifiers and for transmitting information. When the AP is used for LIS systems in Figure 2, the channel g_i can be expressed as $g_i = d_i e^{-j\varphi_i}$. In the AP system, on the source side, the LIS is powered by the RF or unmodulated carrier signal. Carrier signal is a $\cos 2\pi f_c t$ and carrier frequency f_c [2].



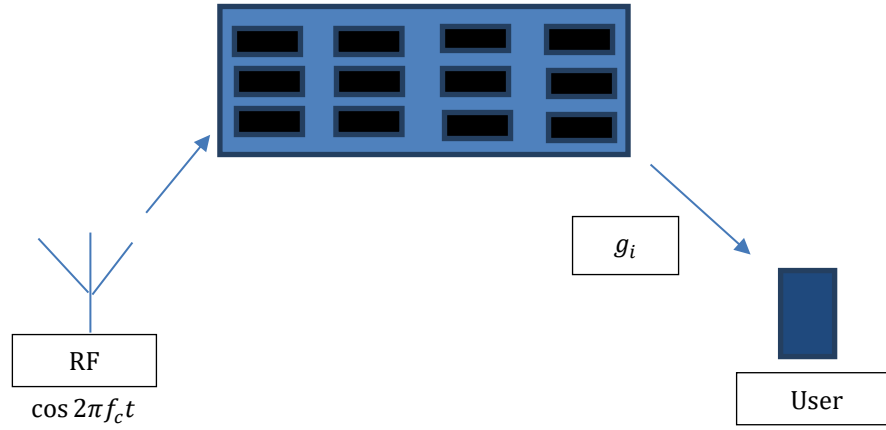


Figure 2. LIS AP system [2]

The received baseband signal expression for LIS AP system is follows as [2]:

$$y = \sqrt{E_s} \left[\sum_{i=1}^N e^{j\vartheta_i} g_i \right] + n \quad (6)$$

where E_s indicates the transmitted energy. ϑ_i is the phase stimulated by the i th reflector. The $\log_2 M$ bit is considered to be transmitted. $\vartheta_i = \omega_m + \varphi_i$, ω_m $m \in \{1,2,3,4, \dots, M\}$ is prompted by LIS to send the m th message. Then, the signal received in the AP system is rewritten as [2]:

$$y = \sqrt{E_s} B e^{j\omega_m} + n \quad (7)$$

where B refers to the gain. The proximity of this signal indicates that there is a phase shift keying (PSK) modulated signal transmitted on a channel with gain B . For $m = 1,2,3, \dots, M$ values, $\omega_m = 2\pi(m-1)/M$ is expressed and the instantaneous SNR value is obtained as [2]:

$$\rho = (E_s B^2) / N_0 \quad (8)$$

LIS is a promising technology for next generation communication technologies. Finally, the advantages of the LIS system over MIMO can be summarized as:

- 1) Higher energy efficiency is achieved in LIS systems [14].
- 2) While a base station is needed in MIMO systems, transmission is made without the need for a base station in LIS systems. Higher data rates are achieved in LIS systems.
- 3) Thus, higher data rates are achieved.
- 4) Estimation and sending back information is easier in LIS systems [15].

2.2 Channel Model

2.2.1. Rician Channel

Rician channel is used in situations where there is a line of sight path (LOS). Rician distribution occurs when there is a strong path in addition to low level dispersed paths [16]. Rician channel is also called Nakagami- n fading channel. The expression of the probability density function of the Rician channel follows as:

$$p(r) = \frac{2(1+n^2)e^{-n^2}}{\Omega} \exp\left(-\frac{(1+n^2)r^2}{\Omega}\right) I_0\left(2nr\sqrt{\frac{1+r^2}{\Omega}}\right) \quad (9)$$

The I_0 parameter specifies the Bessel function. In the Rician distribution, Rayleigh fading is obtained in the condition that $n = 0$, but it is stated that there is no fading when $n = \infty$ [17].

2.2.2. Weibull Channel

The Weibull distribution is the type of distribution used for modeling multipath fading channels in both indoor and outdoor environments. The expression of the Weibull probability density function follows as:

$$p(r) = \frac{cr^{c-1}}{\beta} \exp\left(-\frac{r^c}{\beta}\right) \quad (10)$$

The c expression being used is the Weibull fading parameter. β is a positive scale parameter. The expression c must take a value between 0 and ∞ . If $c = 1$, the Weibull distribution becomes an exponential distribution, while in the case of $c = 2$, the Weibull distribution becomes the Rayleigh distribution [18].

3. Results

In this section, Figures 3 and 4 are presented systems for the LIS over Rician fading channel. We set as $K=1$ dB and $K=3$ dB for Figures 3 and 4, respectively. Binary phase shift keying (BPSK) modulation is used as the modulation type. From these results, it is observed that as the K factor increases, a lower BER is achieved. BPSK modulation is used as the modulation type. With the doubling of N value, an improvement of approximately 8 dB is observed in SNR values.

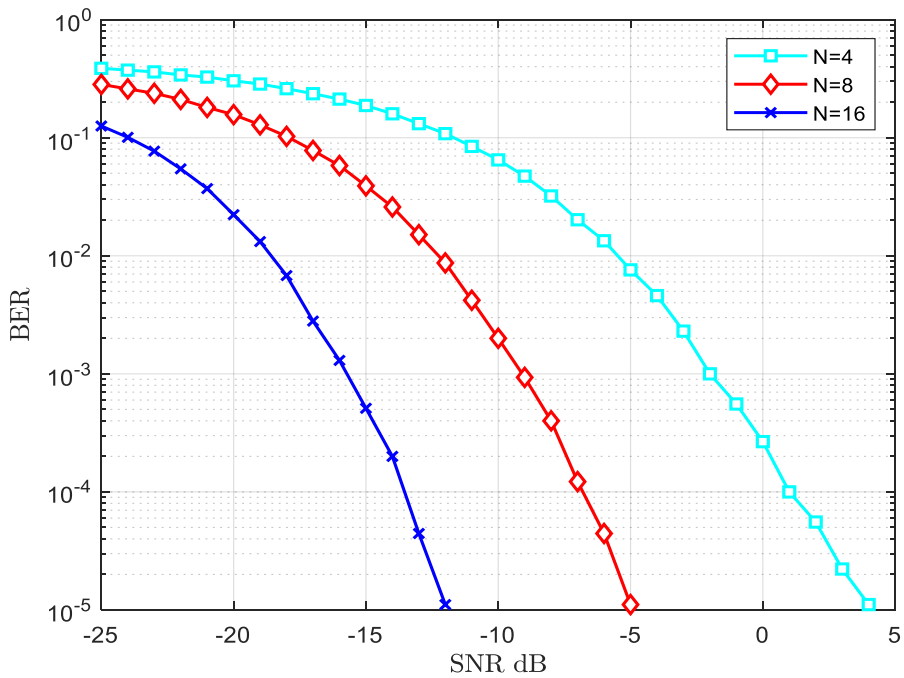


Figure 3. LIS BER analysis for the LIS AP over Rician fading channels ($K=1$ dB)

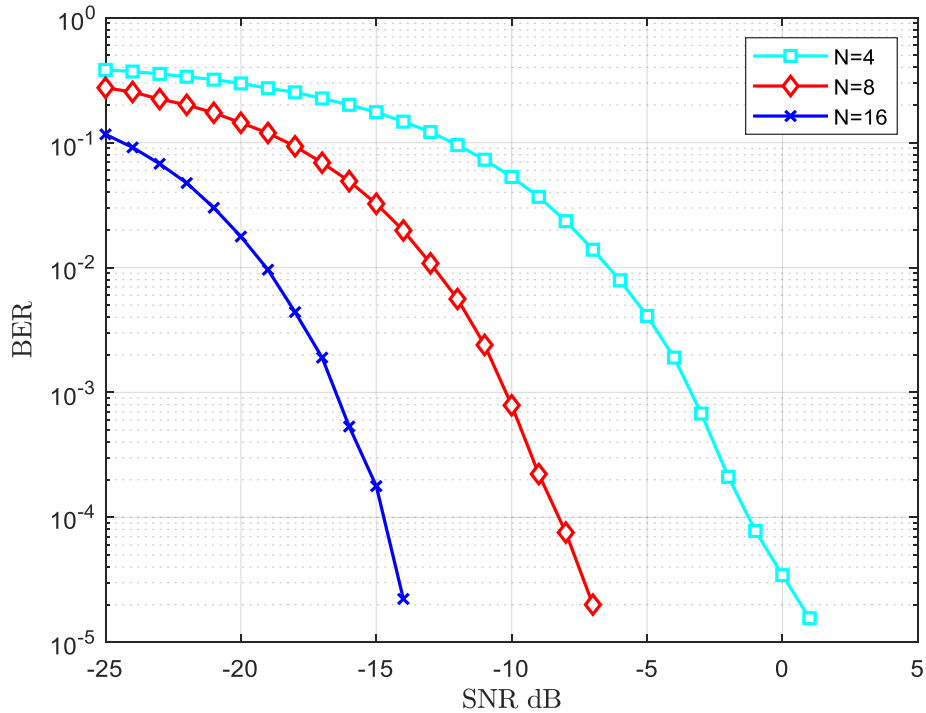


Figure 4. LIS BER analysis for the LIS AP over Rician fading channels ($K=3$ dB)

The symbol error rate (SER) analysis using different M (signal order) values over the Rician channel is shown in Figure 5. K values are taken as 1 dB. M values are taken by taking 2 and 4. N value is taken as 4. LIS-AP system has better error performance than LIS-DH system, and LIS-AP system is less affected than LIS-DH system by the change of M . It is observed that the use of the LIS AP system provides approximately 1 dB improvement compared to the LIS DH system.

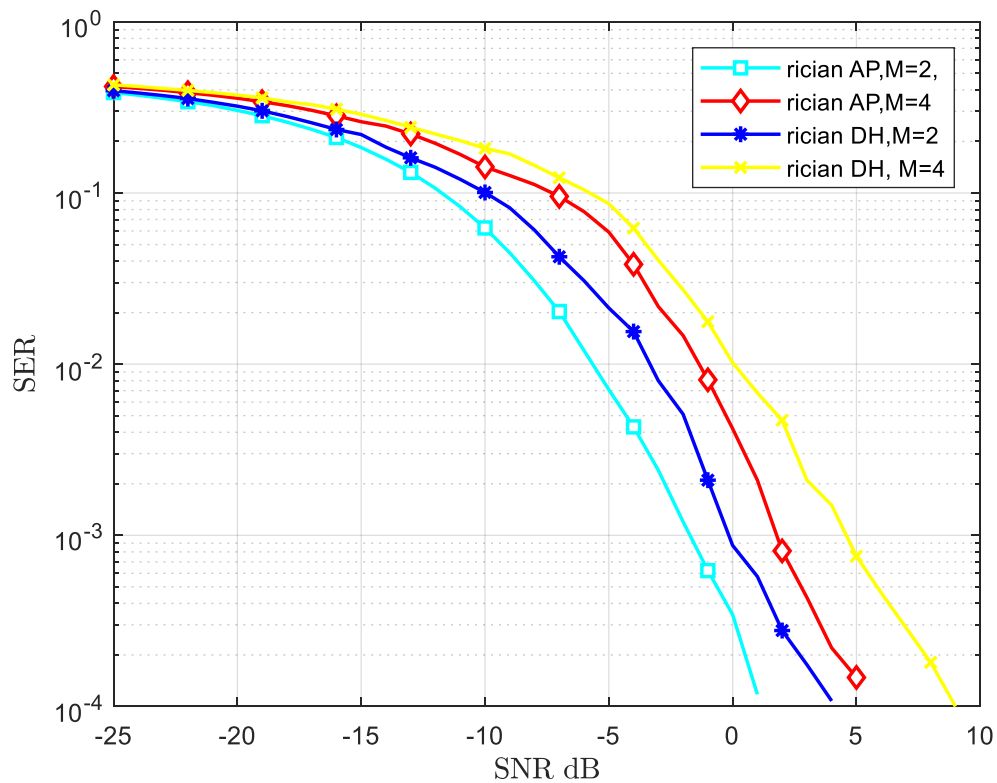


Figure 5. LIS SER analysis , different M values

AP and DH systems performance analyzes are in compared Figure 6. While PSK modulation is used in the AP system, QAM modulation is used in the DH system. When the results are examined, the AP system provides more reliable communication over the Rician channel and it is observed that the Access Point system has a better error performance than the DH system. When the results are compared the N values in the same number, it can be seen that the LIS AP system provided almost 3 dB improvement compared to the LIS DH system.

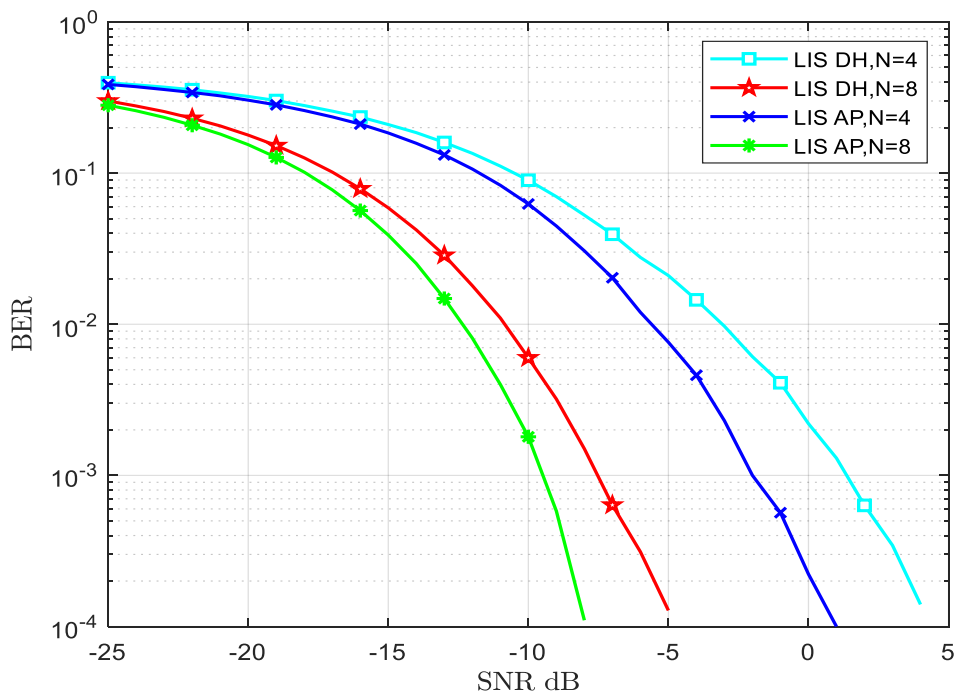


Figure 6. BER comparison for LIS-AP and LIS-DH systems

BER performance analysis for the considered system model over the Weibull channel is discussed in Figure 7. BPSK modulation is used as the modulation type. The Weibull fading parameter and scaling parameter are 2. As seen in Figure 7, it is understood that the BER improves with the increase of the N value as expected. M values are taken as 2. With the doubling of N value, an improvement of approximately 8 dB is observed in SNR values.

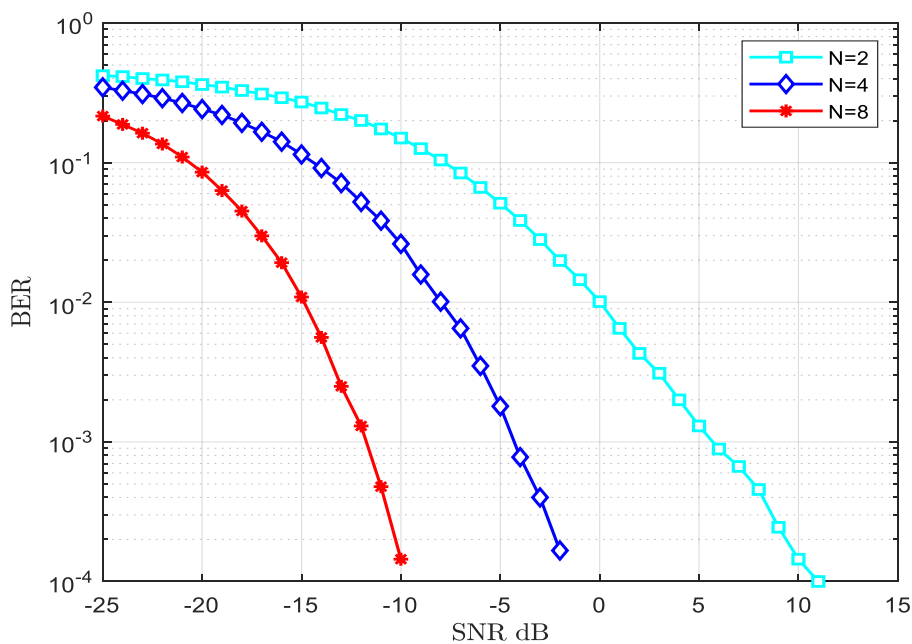


Figure 7. Weibull BER analysis for fading and scaling parameter are taken as 2.

BER performance analysis for the considered system model over the Weibull channel is discussed in Figure 8. In Figure 8 the fading parameter and scaling parameter are 4. It can be seen that an improvement is observed in the error performance, with the increase in parameter values. With the doubling of the fading and scaling parameters, an improvement of roughly 4 dB is observed. M values are taken as 2.

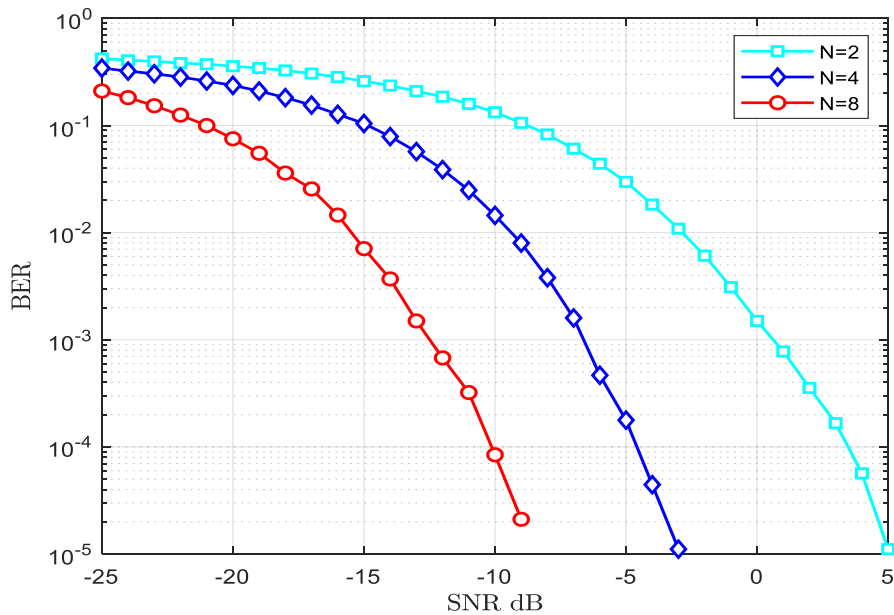


Figure 8. Weibull BER analysis for fading and scaling parameter are taken as 4.

The symbol error rate (SER) analysis using different M (signal order) values over the Weibull channel is shown in Figure 9. M values are taken by taking 2 and 4. N value is taken as 2. It is observed that the LIS DH system is more successful with a low SNR value, but the LIS AP system is more successful as it passes to a high SNR value. Further, It is observed that the use of the LIS AP system provides approximately 12 dB improvement compared to the LIS DH system.

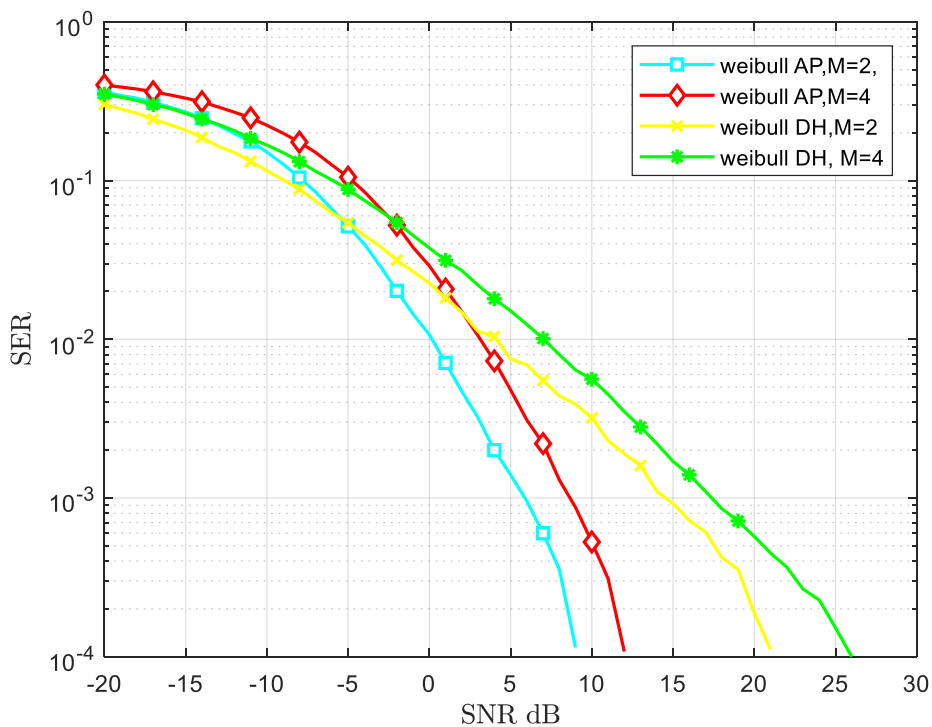


Figure 9. Weibull SER analysis, different M values

4. Discussion and Conclusion

In this paper, the error performance of the LIS systems has been analyzed through computer simulations in different fading channels. It can be understood that, there is an improvement in the error performance ratio with the increase of the fading factor for Rician channel. Further, when LIS AP and LIS DH systems were compared with different M values, it was observed that the LIS AP system was more successful. It has been observed that the change of the M value affects the LIS DH system more than LIS AP system. It is also observed that the LIS itself is simple transceiver AP system, where an unmodulated carrier is reflected by the LIS, therefore the AP system over the Rician channel has better performance than the DH system. For the Weibull channel, it is observed that with the increase of the fading and scaling parameter, the error performance improves. LIS AP and LIS DH systems were compared for different M values over the Weibull channel. The LIS AP system has also been found to be more successful in the Weibull channel on high SNR values. With the widespread use of the LIS system, it has been understood that the demand for MIMO systems is eliminated. To contribute to future research, LIS provides better performance with the increase in the number of reflective element and we have stated that this is a promising research topic for data transfer in wireless communication beyond MIMO.

References

- [1] R. Mesleh and A. Alhassi, *Space Modulation Techniques*. New Jersey: John Wiley & Sons, ch. 1, pp. 1-2, 2018.
- [2] E. Basar, "Transmission Through Large Intelligent Surfaces: A New Frontier in Wireless Communications" 2019 European Conference on Networks and Communications (EuCNC), ArXiv:1902.08463, Apr. 2019.
- [3] C. Huang, A. Zappone, G. C. Alexandropoulos, M. Debbah, and C. Yuen, "Reconfigurable intelligent surfaces for energy efficiency in wireless communication," *IEEE Transactions on Wireless Communications*, vol. 18, no. 8, pp. 4157–4170, August 2019.
- [4] D. Dardari, "Communication with large intelligent surfaces: Fundamental limits and models," *CoRR*, vol. abs/1912.01719, 2019.
- [5] S. Hu, F. Rusek, and O. Edfors, "Beyond Massive MIMO: The Potential of Data transmission with Large Intelligent Surfaces," *IEEE Transactions Signal Process.*, vol. 66, no. 10, pp. 2746-2758, May 15, 2018.
- [6] J. Yuan, H. Q. Ngo, and M. Matthaiou, "Large intelligent surface (LIS)-based communications: New features and system layouts," in *Proc. IEEE*, July 27, 2020
- [7] V. C. Thirumavalavan and T. S. Jayaraman, "BER analysis of reconfigurable intelligent surface assisted downlink power domain NOMA system," in *proc. IEEE International Conference on Communication Systems & Networks (COMSNETS)*, Jan. 2020, pp. 519–522.
- [8] R. Alghamdi et al., "Intelligent surfaces for 6G wireless networks: A survey of optimization and performance analysis techniques," *arXiv preprint arXiv:2006.06541*, 2020.
- [9] F. Arslan, İ. Develi, "Kablosuz Haberleşme İçin Geniş Akıllı Yüzeylerin Kullanımının İncelenmesi", 4th Engineers of Future International Student Symposium (EFIS), vol.4, pp.144, May 2020.
- [10] C. Liaskos, S. Nie, A. Tsiolaridou, A. Pitsillides, S. Ioannidis, and I. Akyildiz, "A new wireless communication paradigm through software controlled metasurfaces," *IEEE Communications Magazine*, vol. 56, no. 9, pp. 162– 169, Sept. 2018
- [11] C. Huang, G.C., Alexandropoulos, A. Zappone, M. Debbah., C. Yuen, "Energy Efficient Multi-User MISO Communication using Low Resolution Large Intelligent Surfaces", *IEEE Globecom Workshops (GC Wkshps)*, pp.1-6, 14 Sep 2018.
- [12] L. Subrt and P. Pechac, "Controlling propagation environments using intelligent walls," in *Proc. 2012 6th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP)*, Prague, Czech Republic, Mar. 2012, pp. 1–5.
- [13] E. Basar, M. Di Renzo, J. De Rosny, M. Debbah, M. Alouini, and R. Zhang, "Wireless communications through reconfigurable intelligent surfaces," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 116753-116773, Aug. 2019.
- [14] Q.-U.-A. Nadeem, A. Kammoun, A. Chaaban, M. Debbah, and M.-S. Alouini, "Asymptotic max-min SINR analysis of reconfigurable intelligent surface assisted MISO systems," *IEEE Transactions Wireless Commun.*, 2020.

- [15] M. Jung, W. Saad, "Performance Analysis of Large Intelligence Surfaces (LISs): Asymptotic Data Rate and Channel Hardening Effects", IEEE Transactions on Wireless Communications, vol.19, pp.2052-2065, March 2020.
- [16] H. Hashemi, "The indoor radio propagation channel", Proceedings of the IEEE, vol.81, pp.943-968, July 1993.
- [17] Simon, M. K., Alouini, M-S., 2005. Digital Communication over Fading Channels. John Wiley & Sons, New Jersey, 900 pp.
- [18] J. Cheng, C. Tellambura, N.C. Beaulieu, "Performance of digital linear modulations on Weibull slow-fading channels", IEEE Transactions on Communications, vol.52, pp.1265-1268, August 2004.

Investigation of Cappadocia Volcanic Tuffs by X-ray Diffraction (XRD) Method

Zeliha Atioğlu*¹ 

*¹ Kapadokya Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu Havacılık Elektrik ve Elektronik, NEVŞEHİR

(Alınış / Received: 21.02.2021, Kabul / Accepted: 06.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Volcanic Tuff,
XRD Method,
Qualitative Analysis

Abstract: In this study, stone samples taken from volcanic tuffs at seven different locations in the Cappadocia region were examined. In order to obtain the powder diffraction pattern of the samples, they were pulverized by grinding in agate mortar. Diffraction patterns were taken on a Bruker AXS D8 Advance Model diffractometer. Qualitative analysis of the pattern data was performed using the XRD Evolution program. The most common compounds as a result of the analysis: it has been identified as Silicon Oxide [SiO₂], Magnesium Silicate Hydroxide [Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄], Sodium Calcium Aluminum Silicate [(Na_{0.45}Ca_{0.55})(Al_{1.55}Si_{2.45}O₈)], Sodium Calcium Magnesium Aluminum Iron Titanium Aluminum Silicon Oxide Hydroxide Hydrate [(Mg_{2.46}Al_{0.3}Fe_{0.22}Ti_{0.021})₂(Mg_{0.38}Ca_{0.03}Na_{0.02})₂((Si_{2.83} Al_{1.17})O₁₀)₂ (OH)₄(H₂O)_{3.4}], Potassium Aluminum Silicate Hydroxide [(K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂], Sodium Magnesium Aluminum Iron Silicon Oxide Hydroxide Hydrate [Na_{0.930}Mg_{2.810}Fe_{0.065}Al_{1.185}Si_{2.895}O₁₀(OH)₂ (H₂O)₃], Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate [Ca_{0.2}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.xH₂O].

Kapadokya Volkanik Tüflerinin X-ışını Difraksiyon (XRD) Yöntemi ile İncelenmesi

Anahtar Kelimeler

Volkanik Tüf,
XRD Metod,
Nitel Analiz

Öz: Bu çalışmada Kapadokya bölgesinde yedi farklı konumdaki volkanik tüflerden alınmış olan taş örnekleri incelenmiştir. Toz kırınım desenini elde edebilmek için numuneler, agat havanda öğütülerek toz haline getirildiler. Bruker AXS D8 Advance Model difraktometrede kırınım desenleri alındı. XRD Evolution programı kullanılarak desen verilerinin nitel analizi yapıldı. Analiz sonucunda en sık rastlanan bileşikler; Silikon Oksit [SiO₂], Magnezyum Silikat Hidroksit [Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄], Sodyum Kalsiyum Alüminyum Silikat [(Na_{0.45}Ca_{0.55})(Al_{1.55}Si_{2.45}O₈)], Sodyum Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Demir Titanyum Alüminyum Silikon Oksit Hidroksit Hidrat [(Mg_{2.46}Al_{0.3}Fe_{0.22}Ti_{0.021})₂(Mg_{0.38}Ca_{0.03}Na_{0.02})₂((Si_{2.83} Al_{1.17})O₁₀)₂(OH)₄ (H₂O)_{3.4}], Potasyum Alüminyum Silikat Hidroksit [(K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂], Sodyum Magnezyum Alüminyum Demir Silikon Oksit Hidroksit Hidrat [Na_{0.930}Mg_{2.810}Fe_{0.065}Al_{1.185}Si_{2.895}O₁₀(OH)₂(H₂O)₃], Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat Hidroksit Hidrat [Ca_{0.2}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.xH₂O] olarak tespit edilmiştir.

*İlgili Yazar: zeliha.atioglu@kapadokya.edu.tr

1. Introduction

Cappadocia is one of Turkey's most popular historical and tourist sites, rock formations millions of years of geological processes appeared in the results. Ancient volcanic eruptions covered the area with thick ash and later turned into a soft rock called 'tuff'. With the effect of natural forces such as wind and water, 'fairy chimneys' were formed, reaching a height of 130 feet from the ground, leaving only harder elements [1]. Tuff is an extraordinary type of volcanic rock composed of volcanic ash compacted as a light but extremely strong stone. Volcanic tuff has an attractive range of shades in the form of red, light brown, dark brown, yellow buff, black. The varieties bearing tuff pieces of different sizes have 'porphyritic' texture. Tuffs contain quartz, feldspar crystals, biotite and volcanic rock particles as minerals [2].

Tuff is the name of the pyroclastic volcanic material that contains a lot of pores and has a large surface area. Volcanic rocks are examined in three groups according to their silica content: 1- Rhyolitic (if the percentage of silica in the solid phase is more than 65), 2- Andesitic (if the percentage of silica in the solid phase is 50-65) and 3- Basaltic (if the percentage of silica in the solid phase is less than 50). 1- Rhyolitic lavas are formed at relatively low temperatures (800 °C - 1000 °C) during the eruption and therefore contain mainly light elements such as Si and Al but Fe, Mn, Ca and Mg contents are low. These rocks have high viscosity and light color. 2-Basaltic lavas are formed at high temperatures (over 1000 °C) and therefore contain higher Fe, Mn, Ca and Mg, low viscosity and dark colored. 3- Andesitic lavas are formed at intermediate temperatures and have an intermediate color between rhyolitic and basaltic lavas. Primary minerals cannot be formed due to the rapid cooling of the magma during the explosion, and as a result pyroclastic materials contain vesicular, volcanic glass. Physical and chemical properties of tuff are determined according to its mineralogical composition and decomposition stages. There are different types of tuffs (in black, red and yellow colors), all erupting from the same volcano and having approximately the same chemical composition but with a different primary mineral composition and decomposition stage [3].

Cappadocia volcanism has positive and negative effects on the region [4]. The data obtained so far indicate that volcanic activity in the Cappadocia region has continued without a major interruption until today. Thus, unique geological structures have emerged in Cappadocia and its surroundings [5]. The products of the common acidic volcanism (volcano glass) in the Cappadocia region were processed and used as tools by primitive people in archaeological settlements. Thus, they dug rock churches and underground cities in ignimbritic tuffs [6]. In addition, as a result of the existence of important clay deposits formed as a result of the decomposition of tuffs in the region, the art of ceramics and pottery processing has developed very much and has become a source of livelihood for people. The presence of very young rhyolitic domes (~ 70-20 thousand years) in the Cappadocia volcanic complex and the presence of extensive hot springs indicate that this region is a potential geothermal area. Reservoir rocks of thermal water are basement rocks in the region, and cover rocks are pyroclastic rocks. Young rhyolitic domes play a role as warmer. It has been suggested that the thermal waters to be obtained from the region should be used in city heating, greenhouse management and health facilities [7]. On the other hand, volcanic tuffs in the Cappadocia region pose a risk to human health. Especially the risk of cancer is the acicular erionite, which is one of the zeolite minerals found in the volcanic tuffs accompanying the rock salt. The centers most affected by the erionite mineral in the region are Tuzköy, Karain and Sarhıdır villages of Nevşehir [8].

X-ray wavelengths are on the order of the distance between atoms (≈ 0.1 nm) in solid bodies [9]. Therefore, the diffraction pattern formed by scattering in all directions as the X-ray passes through a place where it can match the wavelength of a particle, is used to examine the crystal structure. Diffracted, with the scattering in all directions from the atom of the incoming beam, when the diffracted X-rays fall on the film, interference occurs when the two waves join each other in different paths. If the path difference is a multiple of the wavelength, it creates constructive interference, and half of it creates destructive interference.

Since crystals represent the symmetrically repeating solid form of atomic arrangement, the pattern of diffractive X-rays that arise after passing through such a material exhibits distinct regular spacing and symmetry properties peculiar to the crystal. X-ray crystallography is used to determine the atomic and molecular structure of a crystal, basically, it is based on the diffraction of crystalline atoms in different directions from an X-ray beam [10]. Volcanic tuff stones in the Cappadocia region were studied using X-ray diffraction (XRD) method. The structure of volcanic tuff stones was illuminated by analyzing powder crystals that had not been studied before. Thus, the literature has been contributed with the results obtained.

2. Material and Method

Stone samples taken from volcanic tuffs at seven different locations in the Cappadocia region (Figure 1) were ground to a quality powder in agate mortar in order to be examined by X-ray powder diffraction method (Figure 3). Diffraction patterns of stone samples taken from pulverized volcanic tuffs were taken on a Bruker AXS D8 Advance Model diffractometer (Figure 2). In the X-ray diffractometer, the generator voltage was kept at 45 kV and the generator current at 40 mA. Due to the use of copper anode, the wavelength became 1.54060 Å. The X-ray diffraction patterns were obtained between 5° - 90° angle. Placed in a powdered sample holder so that X-rays can irradiate. The detector was placed on the other side of the sample and X-rays that were diffracted from the diffractometer were detected.

A special advantage of diffraction analysis is that it explains the existence of an object not in terms of its components consisting of chemical elements, but in the way that it actually exists in the sample. For example, if a sample contains the compound A_xB_y , the diffraction method explains A_xB_y as it is, but chemical analysis indicates that the A and B elements are present. XRD allows us to determine the orientation of a single crystal and measure the size and shape of small crystals [11]. XRD is generally useful for nanoscale crystallites with diameters below 100-200 nm. When the crystal is irradiated with X-rays, a constructive and destructive interference of the scattered X-ray beam results in a diffraction pattern consisting of several sharp points known as Bragg diffraction peaks. The diffraction of X-rays by a crystal is described by Bragg's law, which relates the wavelength of X-rays to the inter-atomic spacing [12].

Thus, the diffraction pattern of the sample was obtained. The diffraction pattern containing the angular position and relative intensities of the Bragg reflections was recorded by the detector and sent to the computer. The evaluation processes of the diffraction pattern data collected using the package program named "XRD Evaluation" installed on the computer were performed. Background correction, $K_{\alpha 2}$ correction and system error correction were performed on these patterns. The X-ray tube contains the strong K_{α} line as well as the K_{β} line. Since nickel filter is used, K_{β} component absorbs more than K_{α} . There were exposed peaks that could not be indexed. Some of these peaks could not be indexed because their intensity was so low that they disappeared in the background and could not be determined. Some peaks were observed but could not be indexed, and it was decided that they could not be indexed due to impurities or within error limits. Peak position (d), positions of diffraction peak angles (2θ) and intensity values (I) were determined from the diffraction pattern data for suitable peaks. Qualitative analyzes were performed by comparing the unknown XRD dust pattern data with PDF files, which are a collection of diffraction files of many objects loaded on the computer. Thus, the substances in the stone samples taken from volcanic tuffs were detected [13].

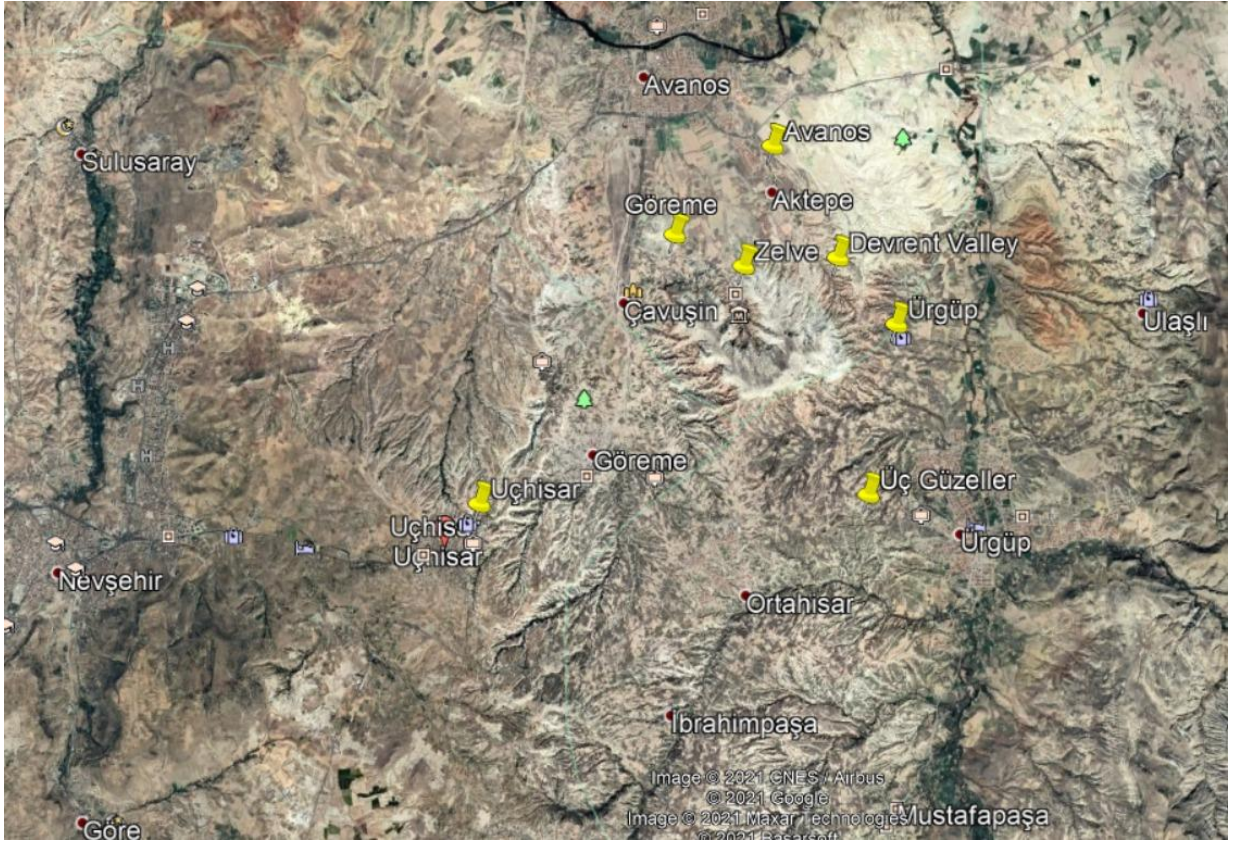


Figure 1. Location of Cappadocia volcanic tuff Stones on Google Earth.

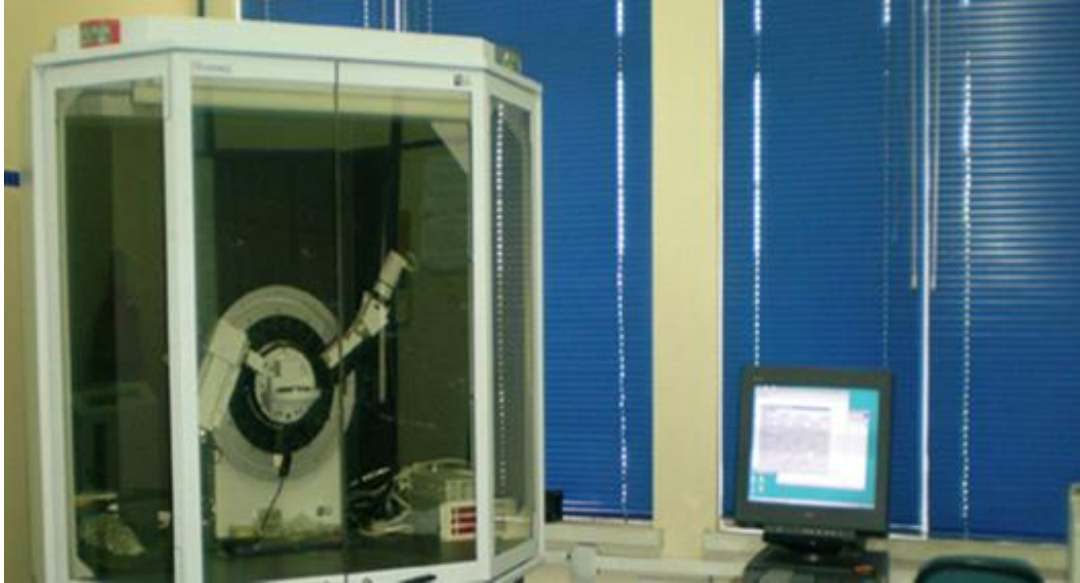


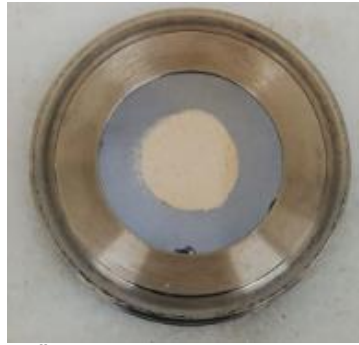
Figure 2. Bruker AXS D8 Advance Model diffractometer where diffraction pattern data are collected

3. Results

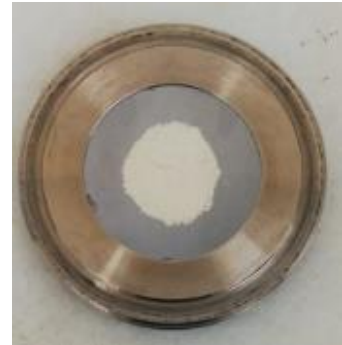
Powdered photographs of stone samples taken from seven volcanic tuffs examined in this study are given in Figure 3. The substances in the stone samples were determined with the help of the diffraction pattern data obtained from the X-ray diffractometer, d , I and 2θ values [14]. As an example, the powder diffraction pattern drawn according to the intensity (counts) I intensity values on the vertical and (2θ) the plane angle on the horizontal axis of the stone sample taken from the volcanic tuff found in Avanos is shown in Figure 4. Determination of compounds with indexable peaks is given in Figure 5. In Table 1 measurement conditions and in Table 2 the analysis result of the sample taken from Avanos is given. The list of compounds detected in volcanic tuffs is given in Table 3 in full. On the other hand, in Table 4, commonly detected compounds in volcanic tuff locations are listed.



1- Devrent valley



2- Ürgüp-Center



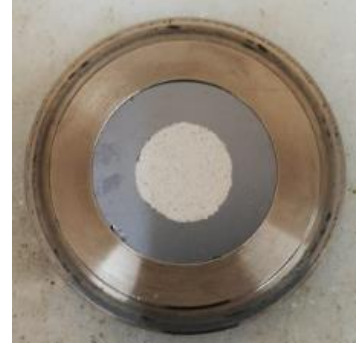
3- Göreme



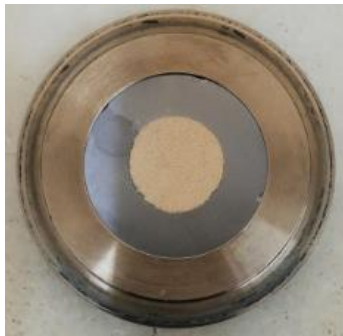
4- Zelve



5-Üçgüzeller



6- Uçhisar



7- Avanos

Figure 3. Powdered image of volcanic tuff samples.

Table 1. Measurement Conditions

Dataset Name	avanos
Comment	Configuration=Reflection-transmission spinner 3.0, Owner=User-1, Creation date=10/24/2018 2:24:31 PM
Goniometer=Theta/Theta;	Minimum step size 2Theta:0.0001; Minimum step size Omega:0.0001
Sample stage=Reflection-transmission spinner 3.0;	Minimum step size Phi:0.1
Diffraction system=EMPYREAN	
Measurement program=Manual, Owner=User-1, Creation date=11/9/2020 9:09:24 AM	
PHD Lower Level = 4.02 (keV), PHD Upper Level = 11.27 (keV)	
Measurement Start Date/Time	11/11/2020 2:14:00 PM
Operator	DELL
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\theta$]	5.0104
End Position [$^{\circ}2\theta$]	89.9784
Step Size [$^{\circ}2\theta$]	0.0260
Scan Step Time [s]	147.3900
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [$^{\circ}2\theta$]	3.35
Offset [$^{\circ}2\theta$]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	0.3599

Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffractometer Type	0000000011224171
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	60.50
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	Yes

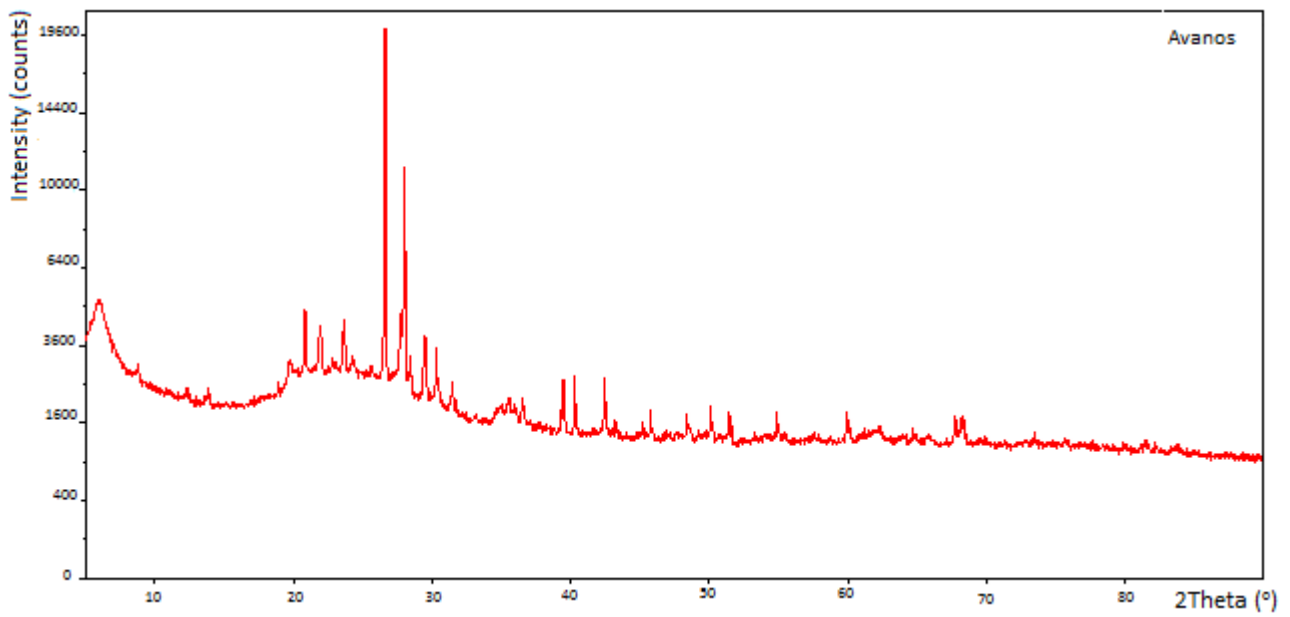


Figure 4. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Avanos.

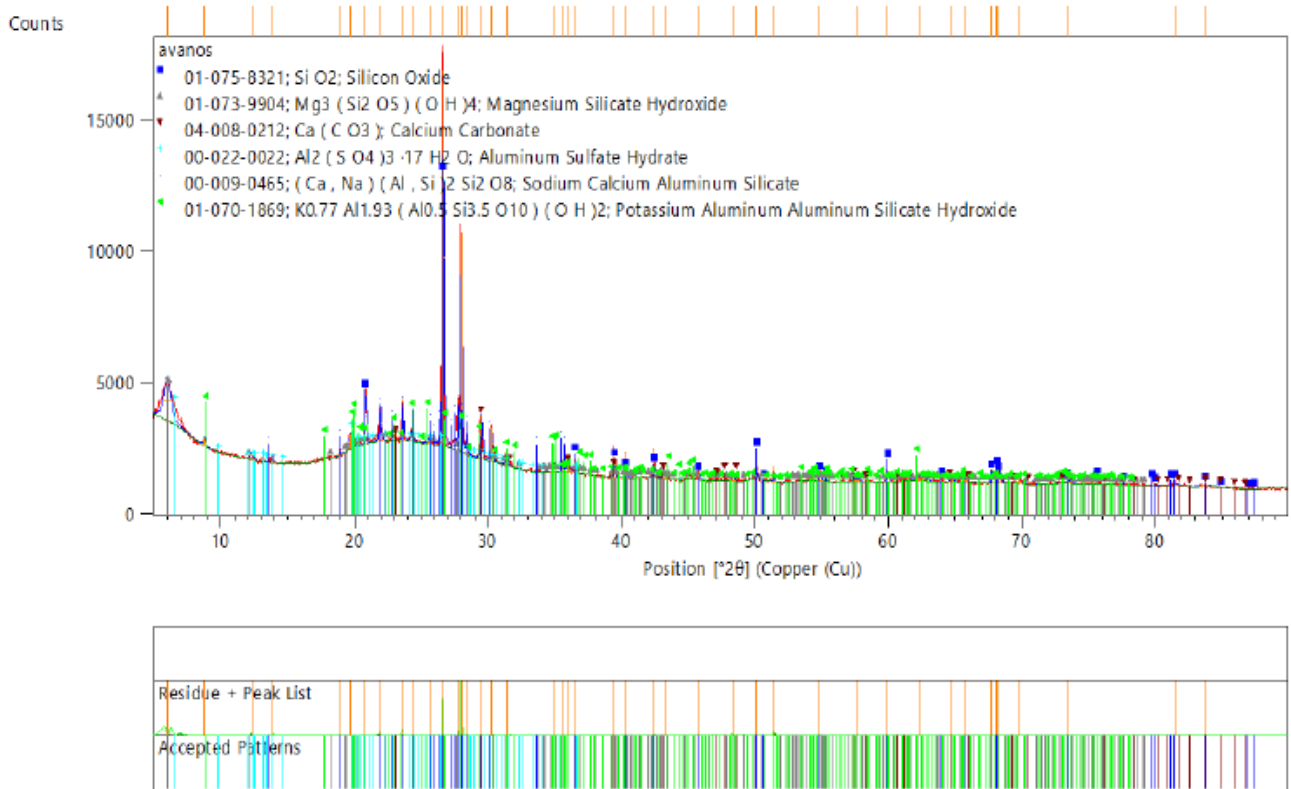


Figure 5. Identifying compounds with indexable peaks.

Table 2. Analysis result of the sample taken from Avanos

Pos.[°2θ]	Height[cts]	FWHM Left [°2θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.0197	1510.98	0.6140	14.68238	10.36
8.7918	307.90	0.1535	10.05817	2.11
12.3432	290.21	0.1535	7.17106	1.99
13.8806	311.24	0.1535	6.38008	2.13
18.9595	208.19	0.0768	4.68090	1.43
19.7607	579.38	0.2558	4.49287	3.97
20.8622	2172.26	0.0768	4.25807	14.90
21.9720	1400.88	0.1535	4.04544	9.61
23.6633	1583.74	0.1023	3.75999	10.86
24.3121	444.17	0.2047	3.66110	3.05
25.6658	215.92	0.3070	3.47099	1.48
26.6571	14580.92	0.1023	3.34413	100.00
27.7788	2109.05	0.0768	3.21159	14.46
28.0389	8520.65	0.1023	3.18239	58.44
28.4332	973.34	0.0768	3.13914	6.68
29.5271	1703.52	0.2047	3.02530	11.68
30.3024	1369.51	0.1023	2.94964	9.39
31.4574	672.81	0.1023	2.84392	4.61
34.9259	289.49	0.5117	2.56903	1.99
35.5705	468.68	0.1535	2.52394	3.21
36.0613	295.33	0.2047	2.49071	2.03
36.5383	469.63	0.1279	2.45928	3.22
39.4646	1098.83	0.0768	2.28341	7.54
40.2994	1016.72	0.0768	2.23801	6.97
42.4256	1132.71	0.0768	2.13064	7.77
43.2620	244.25	0.2047	2.09137	1.68
45.7871	481.18	0.0768	1.98174	3.30
48.3574	455.91	0.0768	1.88225	3.13
50.1226	613.01	0.0768	1.82002	4.20
51.4324	547.77	0.0768	1.77671	3.76
54.8708	537.58	0.0768	1.67323	3.69
57.6183	86.59	0.6140	1.59981	0.59
59.9335	569.65	0.1023	1.54343	3.91
62.3741	143.19	0.8187	1.48877	0.98
64.7609	135.39	0.3070	1.43955	0.93
65.7890	117.18	0.3070	1.41953	0.80
67.7345	551.65	0.0936	1.38227	3.78
68.1255	489.22	0.0936	1.37529	3.36
68.3177	548.65	0.1023	1.37302	3.76
69.7579	50.19	0.6140	1.34816	0.34
73.5019	134.40	0.3070	1.28846	0.92
81.5447	78.31	0.4093	1.18051	0.54
83.6831	49.10	0.6140	1.15570	0.34

Pos.[°2 θ]: Positions of peaks, **Height[cts]:** Peak heights **FWHM:** Calculate the Full Width At Half Maximum for the peaks in the XRD pattern. **d-spacing:** Distance between planes, **Rel. Int.:** Relative X-ray intensity on percent ratio.

Table 3. Compounds detected in volcanic tuff locations

Location	Reference Code	Score	Name of the Detected Compound	Chemical Formula
Avanos	01-075-8321	60	Silicon oxide	SiO ₂
	01-073-9904	27	Magnesium silicate hydroxide	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄
	04-008-0212	25	Calcium carbonate	Ca (CO ₃)
	00-022-0022	16	Aluminum sulfate hydrate	Al ₂ (SO ₄) _{3.17} H ₂ O
	00-009-0465	32	Sodium calcium aluminum silicate	(Ca, Na)(Al,Si) ₂ Si ₂ O ₈
	01-070-1869	Unmatched strong	Potassium aluminum aluminum silicate hydroxide	K _{0.77} Al _{1.93} (Al _{0.5} Si _{3.5} O ₁₀)(OH) ₂
Devrent Valley	00-046-1045	65	Silicon oxide	SiO ₂
	00-010-0393	40	Sodium aluminum silicate	Na (Si ₃ Al) O ₈
	00-026-0911	16	Potassium aluminum silicate hydroxide	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
	04-007-5008	10	Sodium aluminum silicate	NaAlSi ₃ O ₈
	01-078-4316	14	Sodium calcium magnesium Aluminum iron titanium aluminum silicon oxide hydroxide hydrate	(Mg _{2.46} Al _{0.3} Fe _{0.22} Ti _{0.021}) ₂ (Mg _{0.38} Ca _{0.03} Na _{0.02}) ₂ ((Si _{2.83} Al _{1.17})O ₁₀) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) _{3.4}
Göreme	01-079-6238	46	Silicon oxide	SiO ₂
	05-001-0865	38	Sodium calcium aluminum silicate sodium calcium	Ca _{0.41} Na _{0.59} Si _{2.59} Al _{1.41} O ₈
	01-078-4316	17	Magnesium aluminum iron titanium aluminum silicon oxide hydroxide hydrate	(Mg _{2.46} Al _{0.3} Fe _{0.22} Ti _{0.021}) ₂ (Mg _{0.38} Ca _{0.03} Na _{0.02}) ₂ ((Si _{2.83} Al _{1.17})O ₁₀) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) _{3.4}
	00-022-0022	16	Aluminum sulfate hydrate	Al ₂ (SO ₄) _{3.17} H ₂ O
	00-025-0649	19	Potassium aluminum silicate hydroxide	(K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	00-013-0259	9	Sodium magnesium aluminum silicate hydroxide hydrate	Na _{0.3} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·x H ₂ O
	01-085-1054	49	Silicon oxide	SiO ₂
Üç Güzeller	04-023-4719	43	Potassium sodium aluminum silicate	K _{0.08} Na _{0.92} AlSi ₃ O ₈
	01-075-8323	11	Magnesium silicate hydroxide hydrate	Mg ₈ (Si ₁₂ O ₃₀ (OH) ₄)(H ₂ O) _{11.82}
	05-001-0866	36	Potassium sodium calcium aluminum silicate	Ca _{0.421} Na _{0.559} K _{0.02} Si _{2.58} Al _{1.42} O ₈
	00-026-0911	19	Potassium aluminum silicate hydroxide	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
	01-082-3729	7	Potassium sodium magnesium aluminum iron silicon titanium oxide hydroxide	(K _{0.92} Na _{0.08})(Al _{1.86} Fe _{0.07} Mg _{0.07} Ti _{0.02})(Si _{3.03} Al _{0.97})O ₁₀ (OH) ₂
	01-086-1630	49	Silicon oxide	SiO ₂
Uçhisar	05-001-0864	41	Sodium calcium aluminum silicate	Ca _{0.4} Na _{0.6} Al _{1.4} Si _{2.6} O ₈
	04-017-7291	17	Sodium magnesium aluminum iron silicon oxide hydroxide hydrate	Na _{0.930} Mg _{2.810} Fe _{0.065} Al _{1.185} Si _{2.895} O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃
	01-083-1604	14	Potassium aluminum silicate	KAlSi ₃ O ₈
	00-025-0649	14	Potassium aluminum silicate hydroxide	(K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	04-005-4718	61	Silicon oxide	SiO ₂
Ürgüp	01-071-0748	32	Sodium calcium aluminum silicate	(Na _{0.45} Ca _{0.55})(Al _{1.55} Si _{2.45} O ₈)
	01-073-9904	24	Magnesium silicate hydroxide	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄
	00-058-2007	14	Calcium magnesium aluminum silicate hydroxide hydrate	Ca _{0.2} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·xH ₂ O
	01-078-4316	24	Sodium calcium magnesium aluminum iron titanium	(Mg _{2.46} Al _{0.3} Fe _{0.22} Ti _{0.021}) ₂ (Mg _{0.38} Ca _{0.03} Na _{0.02}) ₂ ((Si _{2.83} Al _{1.17})O ₁₀) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) _{3.4}

			aluminum silicon oxide hydroxide hydrate	
Zelve	04-006-1757	41	Silicon oxide	SiO ₂
	01-073-9904	37	Magnesium silicate hydroxide	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄
	00-010-0393	41	Sodium aluminum silicate	Na(Si ₃ Al)O ₈
	00-058-2007	19	Calcium magnesium aluminum silicate hydroxide hydrate	Ca _{0.2} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O
	04-017-7291	24	Sodium magnesium aluminum iron silicon oxide hydroxide hydrate	Na _{0.930} Mg _{2.810} Fe _{0.065} Al _{1.185} Si _{2.895} O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃

Table 4. Commonly detected compounds in volcanic tuff locations.

Commonly Detected Compound Name	Volcanic Location	Tuff	Reference Code	Score	Chemical formula
Silicon oxide	Avanos		01-075-8321	60	SiO ₂
	Devrent Valley		00-046-1045	65	
	Göreme		01-079-6238	46	
	Üç Güzeller		01-085-1054	49	
	Uçhisar		01-086-1630	49	
	Ürgüp		04-005-4718	61	
	Zelve		04-006-1757	41	
Magnesium silicate hydroxide	Avanos		01-073-9904	27	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄
	Ürgüp		01-073-9904	24	
	Zelve		01-073-9904	37	
Sodium calcium aluminum silicate	Avanos		00-009-0465	32	(Ca, Na)(Al, Si) ₂ Si ₂ O ₈ Ca _{0.41} Na _{0.59} Si _{2.59} Al _{1.41} O ₈ Ca _{0.4} Na _{0.6} Al _{1.4} Si _{2.6} O ₈ (Na _{0.45} Ca _{0.55})(Al _{1.55} Si _{2.45} O ₈)
	Göreme		05-001-0865	38	
	Uçhisar		05-001-0864	41	
	Ürgüp		01-071-0748	32	
Sodium calcium magnesium aluminum iron titanium aluminum silicon oxide hydroxide hydrate	Devrent Valley		01-078-4316	14	(Mg _{2.46} Al _{0.3} Fe _{0.22} Ti _{0.021}) ₂ (Mg _{0.38} Ca _{0.03} Na _{0.02}) ₂ ((Si _{2.83} Al _{1.17})O ₁₀) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) _{3.4}
	Göreme		01-078-4316	17	
	Ürgüp		01-078-4316	24	
Potassium aluminum silicate hydrate	Göreme		00-025-0649	19	(K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (K, H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
	Üç Güzeller		00-026-0911	19	
	Uçhisar		00-025-0649	14	
Sodium magnesium aluminum iron silicon oxide hydroxide hydrate	Uçhisar		04-017-7291	17	Na _{0.930} Mg _{2.810} Fe _{0.065} Al _{1.185} Si _{2.895} O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃
	Zelve		04-017-7291	24	
Calcium magnesium aluminum silicate hydroxide hydrate	Ürgüp		00-058-2007	14	Ca _{0.2} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O
	Zelve		00-058-2007	19	

Score: Indicates the number of compatible files as a result of comparing the PDF file of the unknown sample with the PDF files of the known sample patterns loaded on the computer. **Reference code:** Shows the detected PDF number. **Note:** The items in the table were scanned from the pdf file using a computer program.

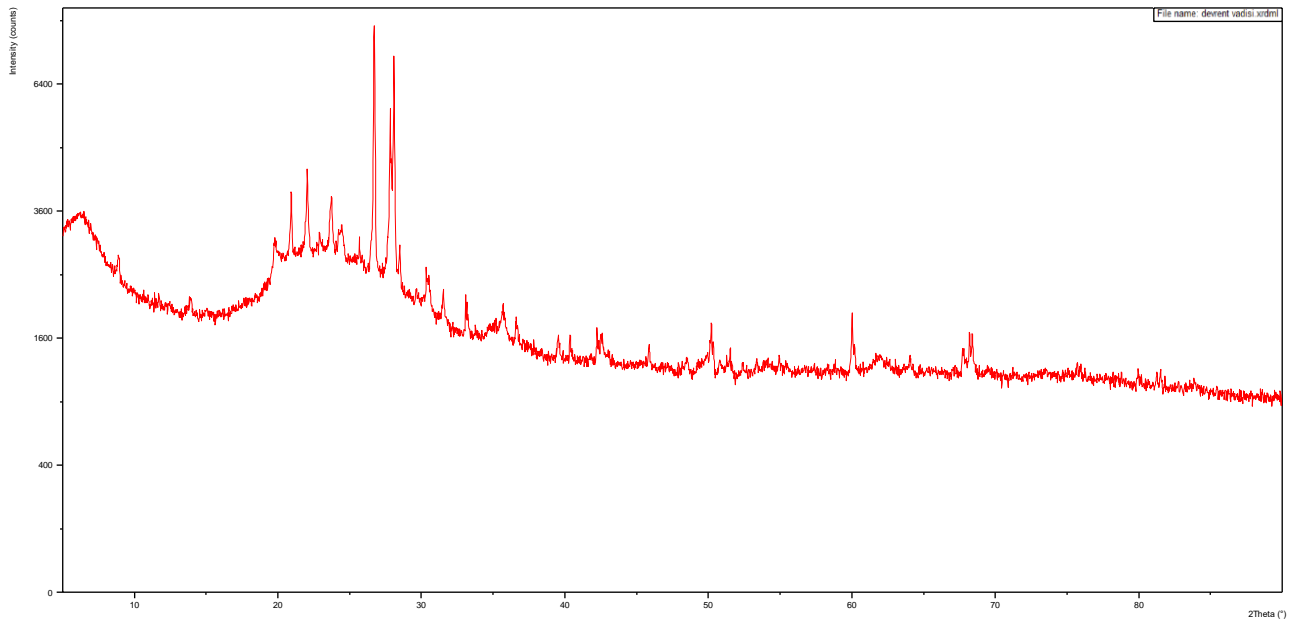


Figure 6. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Devrent.

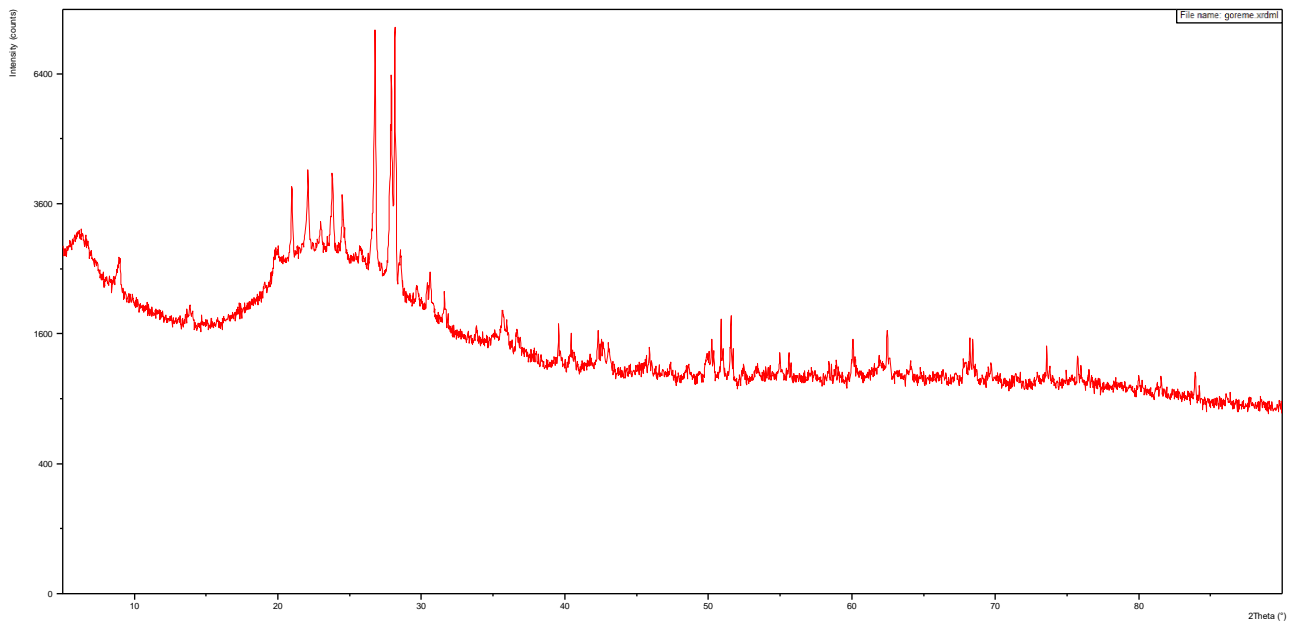


Figure 7. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Göreme.

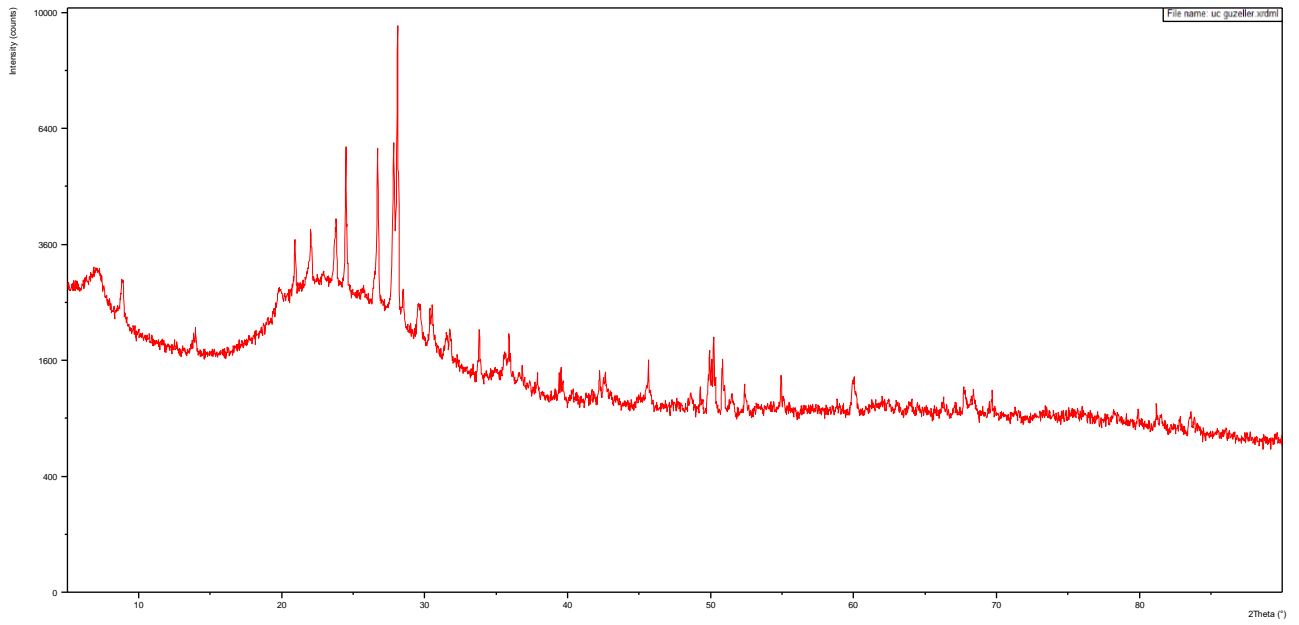


Figure 8. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Üç Güzeller.

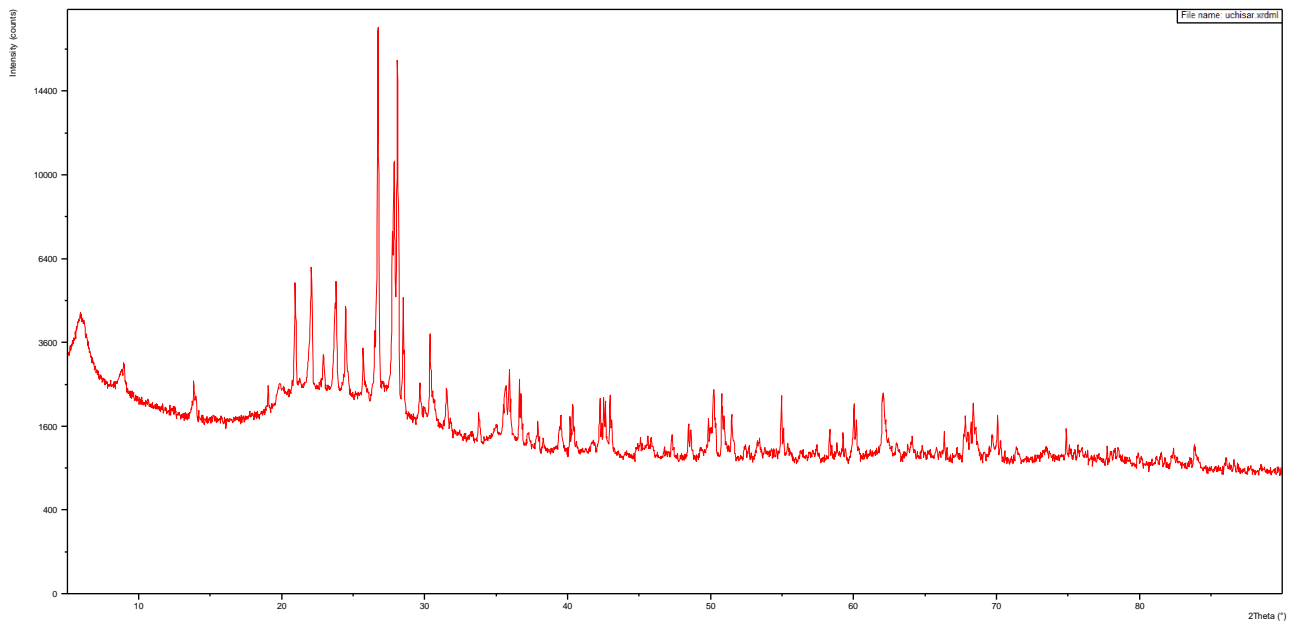


Figure 9. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Uçhisar.

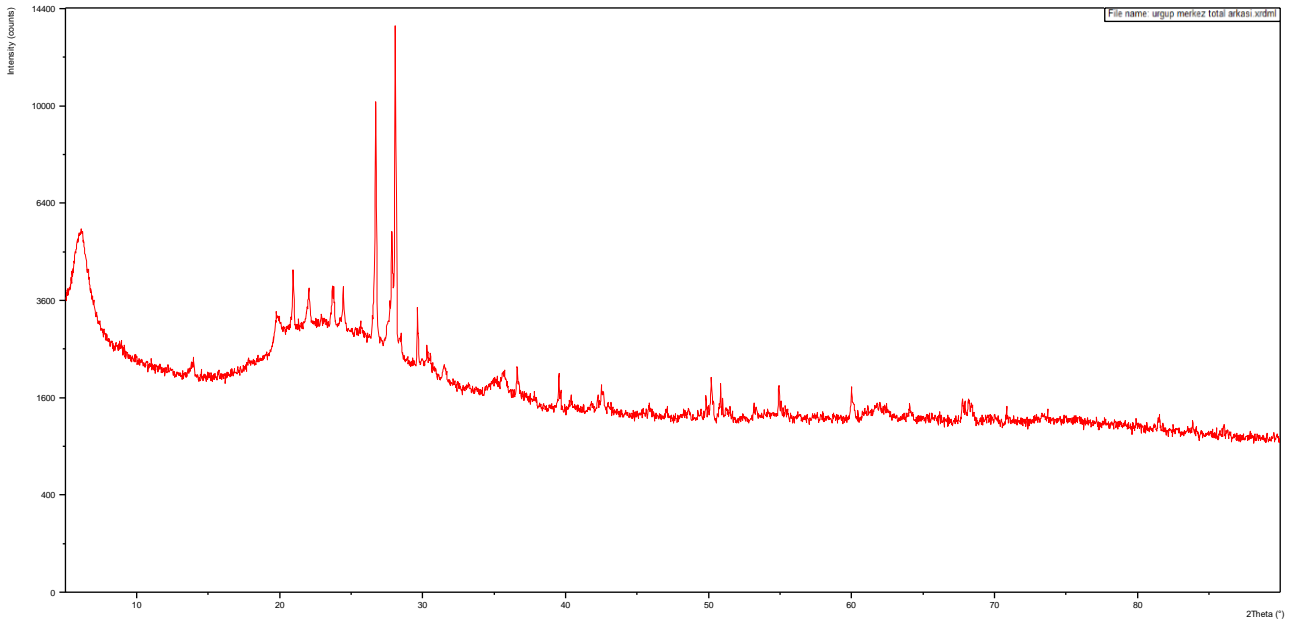


Figure 10. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Ürgüp.

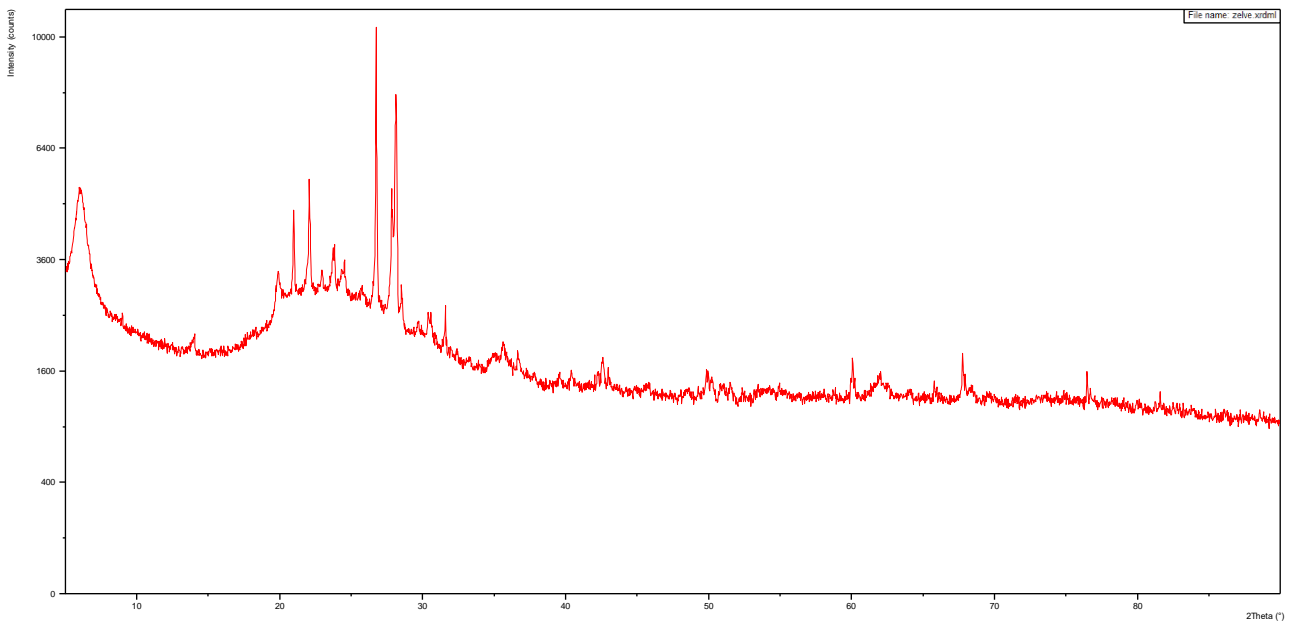


Figure 11. Diffraction pattern of a volcanic tuff stone sample taken from Zelve.

4. Discussion and Conclusion

Volcanic tuff is formed when magma, which contains very rich dissolved gases, erupts onto the earth. Igneous rocks are mainly composed of silicate minerals. Chemical analysis shows that silicon and oxygen are the most abundant components of igneous rocks. In addition to two elements, magma is a melt composed of large amounts of aluminum (Al), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K), magnesium (Mg) and iron (Fe) ions. In addition, it contains small bonds of many other elements, including magma, titanium, and manganese, and trace amounts of much more rare elements such as gold, silver, and uranium.

In this study, stone samples taken from volcanic tuffs located at seven different locations in the Cappadocia region were analyzed by X-ray powder diffraction method. In the examined stones mainly; Silicon Oxide [SiO₂], Magnesium Silicate Hydroxide [Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄], Sodium Calcium Aluminum Silicate [(Na_{0.45}Ca_{0.55})(Al_{1.55}Si_{2.45}O₈)], Sodium Calcium Magnesium Aluminum Iron Titanium Aluminum Silicon Oxide Hydroxide Hydrate [(Mg_{2.46}Al_{0.3}Fe_{0.22}Ti_{0.021})₂(Mg_{0.38}Ca_{0.03}Na_{0.02})₂((Si_{2.83}Al_{1.17})O₁₀)₂(OH)₄ (H₂O)_{3.4}], Potassium Aluminum Silicate Hydroxide [(K, Ca, Na) (Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀(OH)₂], Sodium Magnesium Aluminum Iron Silicon Oxide Hydroxide

Hydrate $[Na_{0.930}Mg_{2.810}Fe_{0.065}Al_{1.185}Si_{2.895}O_{10}(OH)_2(H_2O)_3]$, Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate $[Ca_{0.2}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O]$ was detected.

Diffraction patterns of the remaining six volcanic tuff stone samples are also given for comparison [Figure 6-11]. The list of compounds detected in volcanic tuffs is given in Table 3. These compounds are similar in samples taken from different locations [Table 4]. Compounds and elements detected in tuff samples are in agreement with the literature. When these results we obtained are compared with similar studies, it is seen that the studied volcanic tuff samples contain a high amount of SiO_2 . Volcanic tuffs containing aluminum silicate alkali are frequently seen in the structures in the Cappadocia region. Thus, volcanic tuffs can be used in the building materials industry both as rocks and in the preparation of masonry or concrete mortar [15,16-19]. This research contributes to the literature on the formation of natural structures in the Cappadocia region.

References

- [1] Culture Trip, The Story Behind The Fairy Chimneys In Cappadocia <https://theculturetrip.com/europe/turkey/articles/the-story-behind-cappadocias-famous-fairy-chimneys/> (Access Date: 02 November 2020).
- [2] Ethical Stone, Genesis Volcanic Tuff, <https://www.ethicalstonecompany.co.uk/products/volcanic-tuff/> (Access Date: 02 November 2020).
- [3] Raviv, M. and Lieth, J. H. 2008. Soiless Culture Teory and Practice, Academic Press, San Diego.
- [4] Aydın, F., 2009. Evolution of the Cappadocia Volcanic Complex and Effects on the Region of the Volcanism 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştay, Ürgüp Bld., Kültür Merkezi, Ürgüp/ NEVŞEHİR
- [5] Türkecan, A., Atıcı, Y., Guillou, H., Mouralis, D., Kuzucuoglu, C., Pastre, J-F., 2004, Nevşehir yöresi Kuvaterner volkanizması. 57. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Ankara, 233-234.
- [6] Türkecan, A., Mouralis, D., Atlı, N.B., Kuzucuoglu, C., Pastre, J-F., Guillou, H., 2007, Göllüdağ yöresi obsidiyenleri: jeolojik ve arkeolojik özellikleri. Kapadokya Yöresinin Jeolojisi Sempozyumu, Niğde, 204-205.
- [7] Ölmez, E., Akbaşı, A., Gevrek, A.İ., Aydın, Ş.N., Ercan, T., Yıldırım, N., 1992. Acıgöl (Sofular-Aksaray) alanının jeotermal enerjisi olanakları. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 7, 22-32.
- [8] Atabey, E., 2005. Tıbbi Jeoloji, TMMOB Jeoloji Müh. Odası yayını, Ankara, 194.
- [9] Serway, R. A. Beichner, R. J. Jewett, Jr. J. W. 2011. Çeviri Editörü: K. Çolakoğlu, Fen ve Mühendislik için Fizik 2, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [10] Huxford. T. 2013. Brenner's Encyclopedia of Genetics. Second Edition, Academic Press, Cambridge.
- [11] Cullity B. D. 1967. Element of X-Ray Diffraction 3rd printing, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London.
- [12] Kaliva, M. Vamvakaki, M. 2020. Polymer Science and Nanotechnology Fundamentals and Applications, 401-433s.
- [13] Taum, X-ışınları toz difraksiyon cihazı <http://taum.erciyes.edu.tr/xrdn.html> (Access Date: 02 November 2020).
- [14] Güvenç, A. A., Atioğlu, Z., and Akkurt, M., 2019. Bazı üriiner sistem taşlarının X-ışını toz kırınım yöntemi ile nitel analizi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 35(2019), 59-77.
- [15] Baloga, A. A., Cobîrzana, N., Aciua, C., Varvaraa, D. A. I., 2014. Valorification of volcanic tuff in constructions and materials manufacturing industry. Procedia Technology, 12(2014), 323 - 328.
- [16] Ababneh, A., Matakah, F., 2018. Potential use of Jordanian volcanic tuffs as supplementary cementitious materials. Case Studies in Construction Materials, 8(2018), 193-202.
- [17] Al-Zou'by1, J., Al-Zboon2, K. K., 2014. Effect of volcanic tuff on the characteristics of cement mortar. Cerâmica, 60(2014), 279-284.

- [18] Asniar, N., Purwana, Y. M., and Surjandari, N. S., 2019. Tuff as rock and soil: Review of the literature on tuff geotechnical, chemical and mineralogical properties around the World and in Indonesia. AIP Conference Proceedings 050022, 2114.
- [19] Seyhan, İ., 1971. Volkanik kaolinin oluşumu ve andezit problemi. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 76(1971), 1-10.

Homothetic Motions and Dual Transformations

Gülsüm YÜCA*¹ , Yusuf YAYLI² 

*¹ *Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü, AKSARAY.*

² *Ankara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü, ANKARA.*

(Alınış / Received: 11.04.2021, Kabul / Accepted: 27.04.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2021)

Keywords

Homothetic Motion
Umbrella Motion
Dual Transformation
Lorentzian Space
Dual Space
Kinematics.

Abstract: In this research, we produce a homothetic motion in E_1^n from a homothetic motion in E^n by using a dual transformation. Furthermore, we define a transition from Euclidean umbrella matrix to Lorentzian umbrella matrix. Then, we examine the invariance of the axis of the umbrella motion that is $\vec{x} = (1, 1, \dots, 1)$ in both spaces. We also provide examples to make our results clear. Moreover, we draw their figures to investigate visual representations. Finally, we study on homothetic motions in dual spaces.

Homotetik Hareketler ve Dual Dönüşümler

Anahtar Kelimeler

Homotetik Hareket
Şemsiye Hareketi
Dual Dönüşüm
Lorentz Uzayı
Dual Uzay
Kinematik.

Öz: Bu çalışmada, dual dönüşüm yardımıyla E_1^n deki homotetik hareketlerden E^n de homotetik hareketler elde ettik. Ayrıca, Öklidyen şemsiye matrisleri ile Lorentzian şemsiye matrisleri arasında bir geçiş sağladık. Daha sonra, şemsiye hareketinin eksenini olan $\vec{x} = (1, 1, \dots, 1)$ in iki uzayda da sabit kaldığını gösterdik. Elde edilen sonuçların pekiştirilmesi amacıyla örnekler vererek şekillerini çizdik. Son olarak, homotetik hareketleri dual uzaylarda çalıştık.

*İlgili Yazar: gulsumbicer@gmail.com

1. Introduction

Kinematics is a subfield of physics, deals with the motions of points, bodies, and systems of bodies without considering the forces that cause them to move: mention frames, variables, and transformations. The study of kinematics is often referred to as the geometry of motion. Motion is the phenomenon of constant displacement of a rigid body relative to a certain reference point. Displacement of a rigid body is used to describe the motion of systems in mechanical engineering, robotics, biomechanics, astrophysics, and in other areas related. Homothetic motions of a rigid body in n-dimensional Euclidean space are generated by the homothetic transformations. In [1], the n-dimensional homothetic motion of a body in Euclidean space is generated by the transformation

$$\begin{bmatrix} Y \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h.A & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

where $h = h \cdot I_n$ is a scalar matrix, $A \in SO(n)$ and $a \in \mathbb{R}_1^n$. Here, if $h = 1$ in (1) one-parameter motions are defined. If $A \in O(n)$ that provides the property

$$AS = S,$$

where

$$S = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}_1^n,$$

then A is called an umbrella matrix. Umbrella motions and homothetic motions in Euclidean spaces are given in [2]. Also, homothetic motions are studied by several authors [3] - [6].

The relationship between Euclidean and Lorentzian rotational motion matrices is given by using dual transformations between $SO(n+1)$ and $SO(n,1)$ in [7]. In the light of this study, we examined dual transformations in dual spaces by investigating invariant axes in both spaces, see [8]. Additionally, we carry this research into Galilean spaces in [9]. Kinematics applications of dual transformations are also studied in [10]. In kinematics, there has been very important activities of an experimental nature concerning not only the study of models and the visualization of flows, but also that of objects like the human figure and the bodies of animals. Previous studies on kinematics can be used to obtain extensive information, cited as references [11] - [18]. Our paper is also expected to contribute to the existing literature on kinematics and its applications.

The main objective of this paper is to define a transition from Euclidean homothetic motion matrices to Lorentzian homothetic motion matrices by means of dual transformations. Even though many researchers were worked on affine kinematics in both spaces, the new and the most intriguing part of this study is to give the relationship between homothetic motions in different spaces. In other words, the dual transformation defined in this paper works as a handy tool for obtaining Lorentzian homothetic motions from Euclidean homothetic motions. Additionally, we acquire umbrella motion matrices in Lorentzian space with a similar method. We examine the invariance of the axis of the umbrella motion that is $\vec{x} = (1,1, \dots, 1)$ in both spaces. Moreover, we provide some examples making effective our obtained results. Furthermore, we draw their figures to give visual representations. Considering the importance of dual space in kinematics, we also focus on homothetic motions in dual spaces.

2. Material and Method

This section includes two subsections to give a background for Lorentzian space and dual transformations. Since we present the concepts with their dual notions in the following subsections, it would be appropriate to give the preliminaries of dual space beforehand.

Definition 2.1 If a and a^* are real numbers and $\epsilon^2 = 0$, the combination $\hat{a} = a + \epsilon a^*$ is called a dual number, where ϵ is the dual unit.

Definition 2.2 The set of all dual numbers forms a commutative ring over the real number field and is denoted by \mathbb{D} . The set $\mathbb{D}^3 = \{\vec{\hat{a}} = (\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3) | \hat{a}_i \in \mathbb{D}, 1 \leq i \leq 3\}$ is called a \mathbb{D} -module or dual space.

Definition 2.3 The elements of \mathbb{D}^3 are called dual vectors. A dual vector $\vec{\hat{a}}$ can be written $\vec{\hat{a}} = \vec{a} + \epsilon \vec{a}^*$ where \vec{a} and \vec{a}^* are real vectors in \mathbb{R}^3 .

Definition 2.4 The norm of a dual vector $\vec{\hat{a}}$ is defined by $|\vec{\hat{a}}| = |\vec{a}| + \epsilon \frac{\langle \vec{a}, \vec{a}^* \rangle}{|\vec{a}|^2}$.

For more details about dual space see [19].

2.1 Background on Lorentzian space

We mention some fundamental definitions and properties in Lorentzian space that we use in this paper.

Definition 2.5 The Lorentzian metric \langle , \rangle defined by

$$\langle u, v \rangle = u_1 v_1 + u_2 v_2 + \dots + u_{n-1} v_{n-1} - u_n v_n \quad (2)$$

in E_1^n will be used in this study.

It is pointed out that \langle , \rangle is a non-degenerate metric of index 1. It can also be written in the form:

$$\langle u, v \rangle = u^T \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -1 \end{bmatrix} v = u^T G v. \quad (3)$$

After giving the Lorentzian metric, we recall that a vector $v \in E_1^n$ can have one of three casual characters as given below.

Definition 2.6 A vector $v \in E_1^n$ is called

- spacelike if $\langle v, v \rangle > 0$ or $v = 0$,
- timelike if $\langle v, v \rangle < 0$,
- lightlike if $\langle v, v \rangle = 0$ and $v \neq 0$.

Since we will be working with more matrices in this study, let us recall some properties of Lorentzian matrices, see [20].

Definition 2.7 An $n \times n$ matrix S is called

- semi symmetric if $S^T = G S G$ or $S = G S^T G$,
- semi skew-symmetric if $S^T = -G S G$ or $S = -G S^T G$,
- semi-orthogonal if $S^T = G S^{-1} G$ or $S^{-1} = G S^T G$, where G is the sign matrix of Lorentzian space, see [21].

We will use dual vectors in the sections concerning dual spaces, so we need the following definition.

Definition 2.8 The Lorentzian inner product of dual vectors $\vec{\hat{a}}$ and $\vec{\hat{b}}$ is defined by

$$\langle \vec{\hat{a}}, \vec{\hat{b}} \rangle = \langle \vec{a}, \vec{b} \rangle + \epsilon (\langle \vec{a}, \vec{b}^* \rangle + \langle \vec{a}^*, \vec{b} \rangle)$$

with $\vec{a} = \vec{a} + \epsilon \vec{a}^*$ and $\vec{b} = \vec{b} + \epsilon \vec{b}^*$. A dual vector \vec{a} is called *timelike* if $\langle \vec{a}, \vec{a} \rangle < 0$, *spacelike* if $\langle \vec{a}, \vec{a} \rangle > 0$ and *lightlike* (or *null*) if $\langle \vec{a}, \vec{a} \rangle = 0$, where \langle, \rangle is Lorentzian inner product. We call the dual space \mathbb{D}^3 together with this Lorentzian inner product as *dual Lorentzian space* and indicate it by \mathbb{D}_1^3 .

Previous studies in Lorentzian space can be used to achieve more information [22] – [24]. Also, in Lorentzian space, rotational motions are studied by [25] and [26].

2.2 Dual transformations

The dual transformation between $SO(n) \setminus \{a_{nn} = 0\}$ and $SO(n-1,1)$ which is defined below, will be used for obtaining semi-orthogonal matrices from orthogonal matrices. We acquire Lorentzian matrices from Euclidean matrices by using this dual transformation.

Definition 2.9 Dual transformation between $SO(n) \setminus \{a_{nn} = 0\}$ and $SO(n-1,1)$ is defined in Dohi et al. (2010). Two sets can be given by

$$SO(n) = \{A \in GL(n, \mathbb{R}) | A^T A = A A^T = I_n, \det A = 1\},$$

$$SO(n-1,1) = \{A \in GL(n, \mathbb{R}) | A^T G A = A G A^T = G, \det A = 1\},$$

where $G = \begin{bmatrix} I_{n-1} & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ and I_n is $n \times n$ identity matrix.

Let $A \in SO(n)$, then it can be written in the block form as

$$A = \begin{bmatrix} B & C \\ D & a_{nn} \end{bmatrix},$$

where $a_{nn} \neq 0$. Here, B is an $(n-1) \times (n-1)$ square matrix, C is a column matrix and D is a row matrix. Since $a_{nn} \neq 0$, then we can use the following two sets given by

$$\mathfrak{S}_1 = \{A \in SO(n) | a_{nn} \neq 0\},$$

$$\mathfrak{S}_2 = \{A \in SO(n-1,1) | a_{nn} \neq 0\}.$$

Therefore, the dual transformation can be defined as

$$f: \mathfrak{S}_1 \rightarrow \mathfrak{S}_2$$

$$f: A \mapsto f(A) = \frac{1}{a_{nn}} \begin{bmatrix} a_{nn}(B^{-1})^T & C \\ -D & 1 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

here T denotes transposition.

We now give the definition of dual transformation in dual spaces. We will use it for obtaining dual semi-orthogonal matrices from dual orthogonal matrices.

Definition 2.10 There is dual transformation between $S\widehat{O}(n) \setminus \{\hat{a}_{nn} = 0\}$ and $S\widehat{O}(n-1,1)$. Firstly, we give the following sets:

$$S\widehat{O}(n) = \{\hat{A} \in GL(n, \mathbb{D}) | \hat{A}^T \hat{A} = \hat{A} \hat{A}^T = I_n, \det \hat{A} = 1\},$$

$$S\widehat{O}(n-1,1) = \{\hat{A} \in GL(n, \mathbb{D}) | \hat{A}^T G \hat{A} = \hat{A} G \hat{A}^T = G, \det \hat{A} = 1\},$$

where $G = \begin{bmatrix} I_{n-1} & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ and I_n is $n \times n$ identity matrix.

We write the dual matrix $\hat{A} \in S\widehat{O}(n)$ in the block form as

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} \hat{B} & \hat{C} \\ \hat{D} & \hat{a}_{nn} \end{bmatrix},$$

where $\hat{a}_{nn} \neq 0$. Since $\hat{a}_{nn} \neq 0$, then two sets can be written as

$$\widehat{\mathfrak{S}}_1 = \{\hat{A} \in \widehat{SO}(n) | \hat{a}_{nn} \neq 0\},$$

$$\widehat{\mathfrak{S}}_2 = \{\hat{A} \in \widehat{SO}(n-1,1) | \hat{a}_{nn} \neq 0\}.$$

Now, f dual transformation can be defined as below

$$f: \widehat{\mathfrak{S}}_1 \rightarrow \widehat{\mathfrak{S}}_2$$

$$f: \hat{A} \mapsto f(\hat{A}) = \frac{1}{\hat{a}_{nn}} \begin{bmatrix} \hat{a}_{nn}(\hat{B}^{-1})^T & \hat{C} \\ -\hat{D} & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

For more details about dual transformation in dual space see [8].

3. Results

This section includes five subsections to investigate homothetic motions and umbrella motions with the help of dual transformations. We also carry the results into the dual space.

3.1 Homothetic motions and dual transformations

In this section, we examine homothetic motions by means of dual transformations. We obtain a Lorentzian homothetic motion from a Euclidean homothetic motion.

Theorem 3.1 Let $H \in E^n$ given by

$$H = \begin{bmatrix} h.A & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

where $h = h.I_n$ is a scalar matrix, $A \in SO(n-1)$ and $a \in \mathbb{R}_1^{n-1}$.

f_h defines a dual transformation,

$$f_h: E^n \rightarrow E_1^n$$

$$H \mapsto f_h(H) = H_L = \begin{bmatrix} h.f(A) & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

where f is the dual transformation given in (4), thus $f(A) \in SO(n-2,1)$. The semi-orthogonal matrix $H_L \in E_1^n$ represents the homothetic motion in n -dimensional Lorentzian space.

Proof We show that

$$\begin{aligned} f_h^2(H) &= f_h(f_h(H)) \\ &= f_h(H_L), \quad f^2 = id. \\ &= H \\ f_h^2 &= id. \end{aligned}$$

Thus, f_h is a dual transformation.

3.2 Applications with one-parameter homothetic motions

After examining homothetic motions with dual transformations, we investigate one-parameter homothetic motions by means of dual transformations. One-parameter homothetic motion in n -dimensional Euclidean space is generated by the transformation

$$\begin{bmatrix} Y(t) \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h \cdot A(t) & a(t) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X(t) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

where $h = h \cdot I_n$ is a scalar matrix, $A(t) \in SO(n)$.

By using f_h dual transformation in (7), Lorentzian one-parameter homothetic motion matrix can be represented by

$$H_L(t) = \begin{bmatrix} h \cdot f(A(t)) & a(t) \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Example 1 Let $H \in E^4$ be a one-parameter homothetic motion matrix is given by

$$H(t) = \begin{bmatrix} -2t\cos^2(t) + t & 2t\sin(t) - 2t\cos(t) & 2t\sin(t)\cos(t) + 2t & t \\ 2t\sin(t) + 2t\cos(t) & t & 2t\cos(t) - 2t\sin(t) & t^2 \\ 2t\sin(t)\cos(t) - 2t & 2t\sin(t) + 2t\cos(t) & 2t\cos^2(t) - t & t^3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Then, Lorentzian one-parameter homothetic motion matrix $H_L(t)$ can be obtained by using f_h as follows

$$H_L(t) = \begin{bmatrix} \frac{t}{2t\cos^2(t) - t} & \frac{-2t\sin(t) - 2t\cos(t)}{2t\cos^2(t) - t} & \frac{2t\sin(t)\cos(t) + 2t}{2t\cos^2(t) - t} & t \\ \frac{-2t\sin(t) + 2t\cos(t)}{2t\cos^2(t) - t} & \frac{-2t\cos^2(t) + t}{2t\cos^2(t) - t} & \frac{2t\cos(t) - 2t\sin(t)}{2t\cos^2(t) - t} & t^2 \\ \frac{-2t\sin(t)\cos(t) + 2t}{2t\cos^2(t) - t} & \frac{-2t\sin(t) - 2t\cos(t)}{2t\cos^2(t) - t} & \frac{1}{2t\cos^2(t) - t} & t^3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Example 2 Let $A(t)$ be a homothetic matrix is given by

$$A(t) = \begin{bmatrix} \frac{2(t-t^3)}{1+3t^2} & \frac{4(t^3-t^2)}{1+3t^2} & \frac{4(t^3+t^2)}{1+3t^2} \\ \frac{4(t^3+t^2)}{1+3t^2} & \frac{2(t-t^3)}{1+3t^2} & \frac{4(t^3-t^2)}{1+3t^2} \\ \frac{4(t^3-t^2)}{1+3t^2} & \frac{4(t^3+t^2)}{1+3t^2} & \frac{2(t-t^3)}{1+3t^2} \end{bmatrix}.$$

If we multiply the matrix $A(t)$ with the curve $\phi(s) = (\sin(s), \cos(s), s^3)$, then we obtain the matrix $A(t) \cdot \phi(s)$. The elements of the matrix $A(t) \cdot \phi(s)$ can be represented by a surface $S_1 = \Psi(t, s) = \left(\frac{2\sin(s)(t-t^3)}{1+3t^2} + \frac{4\cos(s)(t^3-t^2)}{1+3t^2} + \frac{4s^3(t^3+t^2)}{1+3t^2}, \frac{4\sin(s)(t^3+t^2)}{1+3t^2} + \frac{2\cos(s)(t-t^3)}{1+3t^2} + \frac{4s^3(t^3-t^2)}{1+3t^2}, \frac{4\sin(s)(t^3-t^2)}{1+3t^2} + \frac{4\cos(s)(t^3+t^2)}{1+3t^2} + \frac{2s^3(t-t^3)}{1+3t^2} \right)$. See Fig. (1).

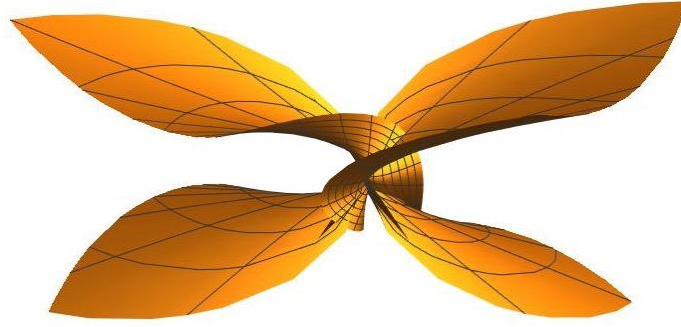


Figure 1. The surface $S_1 \in E^3$

By using f dual transformation, we obtain the Lorentzian homothetic matrix $A_L(t)$.

$$A_L(t) = \begin{bmatrix} 1 & \frac{-4(t^3 + t^2)}{2(t - t^3)} & \frac{4(t^3 + t^2)}{2(t - t^3)} \\ \frac{-4(t^3 - t^2)}{2(t - t^3)} & 1 & \frac{4(t^3 - t^2)}{2(t - t^3)} \\ \frac{-4(t^3 - t^2)}{2(t - t^3)} & \frac{-4(t^3 + t^2)}{2(t - t^3)} & 1 \end{bmatrix}.$$

By multiplying the matrix $A_L(t)$ with $\phi(s)$, we acquire the matrix $A_L(t) \cdot \phi(s)$. The elements of the matrix $A_L(t) \cdot \phi(s)$ can be expressed as a surface $S_2 = \Psi(t, s) = (\sin(s) + \frac{-4\cos(s)(t^3+t^2)}{2(t-t^3)} + \frac{4s^3(t^3+t^2)}{2(t-t^3)}, \frac{-4\sin(s)(t^3-t^2)}{2(t-t^3)} + \cos(s) + \frac{4s^3(t^3-t^2)}{2(t-t^3)}, \frac{-4\sin(s)(t^3-t^2)}{2(t-t^3)} + \frac{-4\cos(s)(t^3+t^2)}{2(t-t^3)} + s^3)$. See Fig. (2).

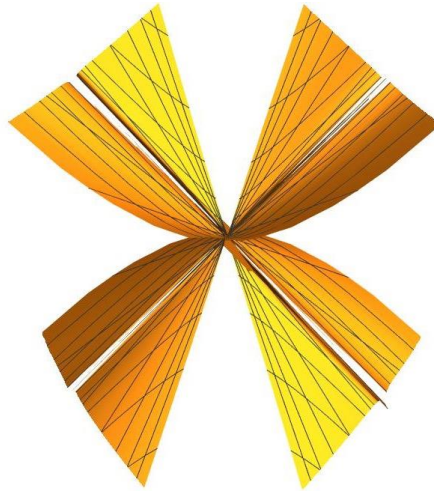


Figure 2. The surface $S_2 \in E_1^3$

3.3 Umbrella motions and dual transformations

In this section, we define a transition from a Euclidean umbrella motion to a Lorentzian umbrella motion. We obtain an umbrella matrix in E_1^n from an umbrella matrix in E^n with the help of a dual transformation.

Theorem 3.2 Let $U \in E^n$ given by

$$U = \begin{bmatrix} A & C \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{10}$$

where A is an $(n - 1) \times (n - 1)$ umbrella matrix. f_u defines a dual transformation,

$$f_u: E^n \rightarrow E_1^n$$

$$U \mapsto f_u(U) = U_L = \begin{bmatrix} f(A) & C \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (11)$$

where f is the dual transformation given in (4), thus $f(A) \in SO(n-2,1)$. The semi-orthogonal matrix $U_L \in E_1^n$ represents the umbrella motion in n -dimensional Lorentzian space.

Proof f_u is a dual transformation, since it holds

$$\begin{aligned} f_u^2(U) &= f_u(f_u(U)) \\ &= f_u(U_L), \quad f^2 = id. \\ &= U \\ f_u^2 &= id. \end{aligned}$$

Example 3 Let U represents the umbrella motion in E^4 given by

$$U = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1-\sqrt{3}}{3} & \frac{1+\sqrt{3}}{3} & \cos\theta \\ \frac{1+\sqrt{3}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1-\sqrt{3}}{3} & \sin\theta \\ \frac{1-\sqrt{3}}{3} & \frac{1+\sqrt{3}}{3} & \frac{1}{3} & \theta \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

By applying the f_u dual transformation to the umbrella motion matrix U , we obtain the Lorentzian matrix $f_u(U) = U_L$ as follows

$$U_L = \begin{bmatrix} 1 & -1-\sqrt{3} & 1+\sqrt{3} & \cos\theta \\ -1+\sqrt{3} & 1 & 1-\sqrt{3} & \sin\theta \\ -1+\sqrt{3} & -1-\sqrt{3} & 1 & \theta \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Theorem 3.3 f dual transformation leaves invariant the axis of the umbrella matrix in E^n and E_1^n , which is $\vec{x} = (1,1,\dots,1)$.

Proof The Euclidean umbrella matrix $A \in SO(n)$ and the Lorentzian umbrella motion matrix $f(A) \in SO(n-1,1)$ leave the same axis invariant, where f is the dual transformation given in (4). Thus, it holds that

$$A \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}, \quad f(A) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Example 4 Let A be an umbrella matrix in E^3 given in Ex. 3 as follows

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1-\sqrt{3}}{3} & \frac{1+\sqrt{3}}{3} \\ \frac{1+\sqrt{3}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1-\sqrt{3}}{3} \\ \frac{1-\sqrt{3}}{3} & \frac{1+\sqrt{3}}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix}.$$

We acquire the Lorentzian umbrella matrix A_L under the f dual transformation as follows

$$A_L = \begin{bmatrix} 1 & -1 - \sqrt{3} & 1 + \sqrt{3} \\ -1 + \sqrt{3} & 1 & 1 - \sqrt{3} \\ -1 + \sqrt{3} & -1 - \sqrt{3} & 1 \end{bmatrix}.$$

Now, let us verify that f dual transformation leaves invariant the axis of the matrix A , which is $\vec{x} = (1, 1, \dots, 1)$, as given in Theorem 3.3.

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1 - \sqrt{3}}{3} & \frac{1 + \sqrt{3}}{3} \\ \frac{1 + \sqrt{3}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1 - \sqrt{3}}{3} \\ \frac{1 - \sqrt{3}}{3} & \frac{1 + \sqrt{3}}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 - \sqrt{3} & 1 + \sqrt{3} \\ -1 + \sqrt{3} & 1 & 1 - \sqrt{3} \\ -1 + \sqrt{3} & -1 - \sqrt{3} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Example 5 Let A be an umbrella matrix is given by

$$A = \begin{bmatrix} \frac{1 - \theta^2}{1 + 3\theta^2} & \frac{2(\theta^2 - \theta)}{1 + 3\theta^2} & \frac{2(\theta^2 + \theta)}{1 + 3\theta^2} \\ \frac{2(\theta^2 + \theta)}{1 + 3\theta^2} & \frac{1 - \theta^2}{1 + 3\theta^2} & \frac{2(\theta^2 - \theta)}{1 + 3\theta^2} \\ \frac{2(\theta^2 - \theta)}{1 + 3\theta^2} & \frac{2(\theta^2 + \theta)}{1 + 3\theta^2} & \frac{1 - \theta^2}{1 + 3\theta^2} \end{bmatrix}.$$

If we multiply the matrix A with the curve $\phi(\alpha) = (\sin(\alpha), \cos(\alpha), \alpha^3)$, then we obtain the matrix $A \cdot \phi(\alpha)$. The elements of the matrix $A \cdot \phi(\alpha)$ can be represented by a surface $S_3 = \Psi(\theta, \alpha) = (\frac{2\alpha^3(\theta^2 + \theta)}{3\theta^2 + 1} + \frac{\sin(\alpha)(1 - \theta^2)}{3\theta^2 + 1} + \frac{2\cos(\alpha)(\theta^2 - \theta)}{3\theta^2 + 1}, \frac{2\alpha^3(\theta^2 - \theta)}{3\theta^2 + 1} + \frac{2\sin(\alpha)(\theta^2 + \theta)}{3\theta^2 + 1} + \frac{\cos(\alpha)(1 - \theta^2)}{3\theta^2 + 1}, \frac{\alpha^3(1 - \theta^2)}{3\theta^2 + 1} + \frac{2\sin(\alpha)(\theta^2 - \theta)}{3\theta^2 + 1} + \frac{2\cos(\alpha)(\theta^2 + \theta)}{3\theta^2 + 1})$. See Fig. (3).

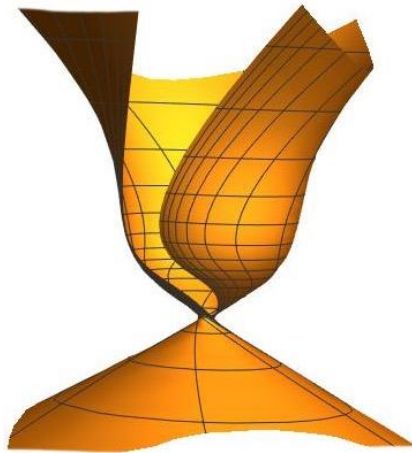


Figure 3. The surface $S_3 \in E^3$

With the help of f dual transformation, we can get the Lorentzian matrix A_L as below

$$A_L = \begin{bmatrix} 1 & \frac{-2(\theta^2 + \theta)}{1 - \theta^2} & \frac{2(\theta^2 + \theta)}{1 - \theta^2} \\ \frac{-2(\theta^2 - \theta)}{1 - \theta^2} & 1 & \frac{2(\theta^2 - \theta)}{1 - \theta^2} \\ \frac{-2(\theta^2 - \theta)}{1 - \theta^2} & \frac{-2(\theta^2 + \theta)}{1 - \theta^2} & 1 \end{bmatrix}.$$

By multiplying the matrix A_L with $\phi(\alpha)$, we acquire the matrix $A_L \cdot \phi(\alpha)$. The elements of the matrix $A_L \cdot \phi(\alpha)$ can be expressed as a surface $S_4 = \Psi(\theta, \alpha) = \left(\frac{2\alpha^3(\theta^2 + \theta)}{1 - \theta^2} - \frac{2\cos(\alpha)(\theta^2 + \theta)}{1 - \theta^2} + \sin(\alpha), \frac{2\alpha^3(\theta^2 - \theta)}{1 - \theta^2} + \frac{-2\sin(\alpha)(\theta^2 - \theta)}{1 - \theta^2} + \cos(\alpha), \alpha^3 + \frac{-2\sin(\alpha)(\theta^2 - \theta)}{1 - \theta^2} - \frac{2\cos(\alpha)(\theta^2 + \theta)}{1 - \theta^2} \right)$. See Fig. (4).

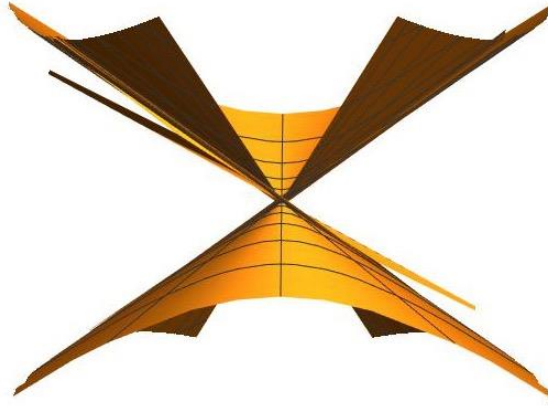


Figure 4. The surface $S_4 \in E_1^3$

3.4. Dual homothetic motions and dual transformations

In this section, we examine homothetic motions in n-dimensional dual space \mathbb{D}^n . We give a transition from a dual homothetic motion matrix in \hat{E}^n to a dual homothetic motion matrix in \hat{E}_1^n by means of dual transformations.

Theorem 3.4 Let $\hat{H} \in \hat{E}^n$ given by

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} h \cdot \hat{A} & \hat{a} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (12)$$

where $h = h \cdot I_n$ is a scalar matrix, $\hat{A} \in \widehat{SO}(n - 1)$ and $\hat{a} \in \mathbb{D}_1^{n-1}$. f_h defines a dual transformation,

$$f_h: \hat{E}^n \rightarrow \hat{E}_1^n$$

$$\hat{H} \mapsto f_h(\hat{H}) = \hat{H}_L = \begin{bmatrix} h \cdot f(\hat{A}) & \hat{a} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

where f is the dual transformation given in (5), thus $f(\hat{A}) \in \widehat{SO}(n - 2, 1)$. The dual semi-orthogonal matrix $\hat{H}_L \in \hat{E}_1^n$ represents the homothetic motion in n-dimensional dual Lorentzian space.

Proof We show that

$$\begin{aligned} f_h^2(\hat{H}) &= f_h(f_h(\hat{H})) \\ &= f_h(\hat{H}_L), \quad f^2 = id. \\ &= \hat{H} \\ f_h^2 &= id. \end{aligned}$$

Therefore, f_h is a dual transformation.

Example 6 Let $\widehat{H} \in \widehat{E}^4$ be a dual homothetic matrix for $\widehat{\theta} = \theta + \epsilon$ is given by

$$\widehat{H} = \begin{bmatrix} \frac{\cos^2 \widehat{\theta} - \sin^2 \widehat{\theta}}{3} & \frac{2\cos \widehat{\theta} \sin \widehat{\theta} - 2}{3} & \frac{2\cos \widehat{\theta} + 2\sin \widehat{\theta}}{3} & \widehat{\theta}^2 \\ \frac{2\cos \widehat{\theta} \sin \widehat{\theta} + 2}{3} & \frac{-\cos^2 \widehat{\theta} + \sin^2 \widehat{\theta}}{3} & \frac{2\sin \widehat{\theta} - 2\cos \widehat{\theta}}{3} & 2\cos \widehat{\theta} \\ \frac{2\cos \widehat{\theta} - 2\sin \widehat{\theta}}{3} & \frac{2\sin \widehat{\theta} + 2\cos \widehat{\theta}}{3} & \frac{1}{3} & 2\sin \widehat{\theta} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Thus, we can obtain the dual homothetic matrix \widehat{H}_L with the help of f_h dual transformation is given in (13).

$$\widehat{H}_L = \begin{bmatrix} \sin^2 \widehat{\theta} - \cos^2 \widehat{\theta} & -2 - 2\cos \widehat{\theta} \sin \widehat{\theta} & 2\cos \widehat{\theta} + 2\sin \widehat{\theta} & \widehat{\theta}^2 \\ 2 - 2\sin \widehat{\theta} \cos \widehat{\theta} & -\sin^2 \widehat{\theta} + \cos^2 \widehat{\theta} & -2\cos \widehat{\theta} + 2\sin \widehat{\theta} & 2\cos \widehat{\theta} \\ -2\cos \widehat{\theta} + 2\sin \widehat{\theta} & -2\cos \widehat{\theta} - 2\sin \widehat{\theta} & 3 & 2\sin \widehat{\theta} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

3.5 Dual umbrella motions and dual transformations

In this section, we carry our work in umbrella motions from n -dimensional real space to dual space \mathbb{D}^n . We give a transition from a dual Euclidean umbrella motion to a dual Lorentzian umbrella motion by using the dual transformation. Thence, we acquire a dual umbrella matrix in \widehat{E}_1^n from a dual umbrella matrix in \widehat{E}^n .

Theorem 3.5 Let $\widehat{U} \in \widehat{E}^n$ given by

$$\widehat{U} = \begin{bmatrix} \widehat{A} & \widehat{C} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (14)$$

where \widehat{A} is an $(n-1) \times (n-1)$ dual umbrella matrix. f_u defines a dual transformation,

$$\begin{aligned} f_u: \widehat{E}^n &\rightarrow \widehat{E}_1^n \\ \widehat{U} &\mapsto f_u(\widehat{U}) = \widehat{U}_L = \begin{bmatrix} f(\widehat{A}) & \widehat{C} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (15)$$

where f is the dual transformation given in (5), thus $f(\widehat{A}) \in \widehat{SO}(n-2, 1)$. The dual semi-orthogonal matrix $\widehat{U}_L \in \widehat{E}_1^n$ represents the umbrella motion in n -dimensional dual Lorentzian space.

Proof Since f_u is a dual transformation, it satisfies

$$\begin{aligned} f_u^2(\widehat{U}) &= f_u(f_u(\widehat{U})) \\ &= f_u(\widehat{U}_L), \quad f^2 = id. \\ &= \widehat{U} \\ f_u^2 &= id. \end{aligned}$$

4. Discussion and Conclusion

The geometry of the motion is important in the study of spatial mechanisms. It has a number of applications in geometric modeling of mechanical products or in the design of robotic motion. In this study, homothetic motions of a rigid body are examined. The new and the exciting part of this study is to define the dual transformation as a handy tool for obtaining one homothetic motion from another. We define a transition from Euclidean homothetic motion matrices to Lorentzian homothetic motion matrices. We give this transition by using dual transformations. With a similar method, we acquire umbrella motions in Lorentzian spaces. We also investigate the invariance of

the axis of the umbrella motion that is $\vec{x} = (1,1, \dots, 1)$ in both spaces. Additionally, related examples of matrices are provided. Furthermore, we draw their figures to investigate visual representations. Finally, because of the importance of the dual space in kinematics, robotics, and other areas related, we carry this work into dual spaces. Our paper is expected to contribute to the existing literature on kinematics.

References

- [1] Hacısalihoğlu, H.H., 1971. On The Rolling of one curve or surface upon another. *Mathematical Proceeding of the R. Irish Academy*, 71(A)-2, 13-17.
- [2] Yaylı, Y., 1988. *Hamilton Motions and Lie Groups*, Phd. Thesis, Gazi University Graduate School of Natural and Applied Sciences, 78p, Ankara.
- [3] Kula, L. and Yaylı, Y., 2005. Homothetic Motions in semi-Euclidean space E_2^4 . *Mathematical Proceeding of the R. Irish Academy*, 105(A)-1, 9-15.
- [4] Yaylı, Y., 1992. Homothetic Motions at E^4 . *Mech. Mach. Theory*, 27-3, 303-305.
- [5] Bottema, O. and Roth, B., 1979. *Theoretical kinematics*, Oxford, New York, 558p.
- [6] Müller, H.R., 1963. *Kinematik dersleri*, Ankara Üniversitesi Fen Fak. Yayınları, Um. 96 Mat No.2, Ankara, 292s.
- [7] Dohi, R., Maeda, Y., Mori, M. and Yoshida, H., 2010. A dual transformation between $SO(n + 1)$ and $SO(n, 1)$ and its geometric applications and its geometric applications, *Linear Algebra and its Applications*, 432, 770-776.
- [8] Yüca, G. and Yaylı, Y., 2018. A dual transformation between $S\hat{O}(3)$ and $S\hat{O}(2,1)$ and its geometric applications, *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A. Phys. Sci.*, 88-2, 267-273.
- [9] Yüca, G. and Yaylı, Y., 2020. Dual transformations in Galilean Spaces, *International Electronic Journal of Geometry*, 13-(2), 52-61.
- [10] Yüca, G., 2021. Kinematics Applications of Dual Transformations, *Journal of Geometry and Physics*, Vol.163-104139. <https://doi.org/10.1016/j.geomphys.2021.104139>
- [11] Karger, A. and Novak, J., 1978. *Space Kinematics and Lie Groups*, Gordon and Breach Science Publishers, 422p.
- [12] Karakuş, S.Ö., 2019. Screw Theory in Lorentzian Space. *Adv. Appl. Clifford Algebras*, 29, 3.
- [13] Alluhaibi, N. and Abdel-Baky, R. A., 2019. On the one-parameter Lorentzian spatial motions, *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics*. 16-12, 1950197.
- [14] Chevallier, D. and Lerbet J., 2017. *Multi-Body Kinematics and Dynamics with Lie Groups*, ISTE Press-Elsevier, 334p.
- [15] Bekar, M. and Yaylı, Y., 2016. Kinematics of Dual Quaternion Involution Matrices, *SDU Journal of Science*, 11(2),121-132.
- [16] Ungar, A., 2018. *Beyond Pseudo-Rotations in Pseudo-Euclidean Spaces*, Academic Press, 418p.
- [17] Macagno, E. O., 1991, *History of kinematics: inception of modern kinematics*. Iowa City: Iowa Institute of Hydraulic Research, the University of Iowa, 137p.
- [18] Selig, J. M., 2005. *Geometric Fundamentals of Robotics*, Springer-Verlag New York, 416p.
- [19] Yaylı, Y., Çalışkan, A. and Uğurlu, H.H., 2002. The E. Study maps of circles on dual hyperbolic and Lorentzian unit spheres H_0^2 and S_1^2 . *Math. Proc. R. Ir. Acad.*, 102A(1), 37-47.
- [20] López, R., 2014. Differential geometry of curves and surfaces in Lorentz-Minkowski space. *International Electronic Journal of Geometry*, 7(1), 44-107.
- [21] O'Neill, B., 1983. *Semi-Riemannian Geometry*, Pure and Applied Mathematics, 103, Academic Press, Inc. [Harcourt Brace Jovanovich, Publishers], New York, 488p.
- [22] Bekar, M., 2019. Lie Algebra of Unit Tangent Bundle in Minkowski 3-Space, *International Electronic Journal of Geometry*, 12(1), 1-8.
- [23] Erdoğan, M. and Yavuz, A., 2019. Minkowski Uzayında Sabit Eğrilikli İvolüt-Evolüt Eğri Çiftleri için Bazı Karakterizasyonlar. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19-3, 605-614.
- [24] Yavuz, A. and Yaylı Y., 2020. Ruled surfaces with constant slope ruling according to Darboux frame in Minkowski Space. *International Journal of Analysis and Applications*, 18-6, 900-919.
- [25] Babaarslan, M. and Yaylı, Y., 2014. Space-like loxodromes on rotational surfaces in Minkowski 3-space, *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 409(1), 288-298.
- [26] Babaarslan, M. and Gümüş, M., 2020. On Parametrizations of Loxodromes on Time-like Rotational Surfaces in Minkowski Space-time, *Asian-European Journal of Mathematics*. doi.org/10.1142/S1793557121500807.