



**DÜZCE  
ÜNİVERSİTESİ**

**BİLİM ve TEKNOLOJİ  
DERGİSİ**

Düzce University  
Journal of  
Science & Technology

e-ISSN: 2148-2446

---

Cilt  
Volume

**11**

Sayı  
Issue

**2**

Nisan/April  
**2023**

---

**Düzce Üniversitesi**  
**BİLİM ve TEKNOLOJİ DERGİSİ**  
**DÜBİTED**

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



**Düzce University**  
**JOURNAL of SCIENCE & TECHNOLOGY**  
**DUBITED**

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

**Sahibi**

*Owner*

Ali ÖZTÜRK (Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü)

(D. Ü. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü adına)

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

**Editör**

*Editor*

Uğur GÜVENÇ

Resul KARA

Pınar GÜLTEKİN

Ahmet DEMİR

Suat SARIDEMİR

Ümit AĞBULUT

**Yardımcı Editörler**

*Assistant Editors*

Berfin ŞENİK

Mertkan TEKİNALP

Özlem ÖZKAN ÖNÜR

Vesile YALÇIN

Ahmet AYTEĞİN

Nisa KAPLAN ERGÜL

Anıl DEMİRCAN

**Sorumlu Yazı İşleri Müdürü**

*Publishing Manager*

Ali ÖZTÜRK

**Yayın Kurulu**

*Editorial Board*

Ahmet Bora KIRKLIKÇI, Karamanoğlu Mehmet Bey  
Üniversitesi, Türkiye

Ahmet DEMİR, Düzce Üniversitesi, Türkiye

Ali ÇALHAN, Düzce Üniversitesi, Türkiye

Ali Etem GÜREL, Düzce Üniversitesi, Türkiye

Alper ERGÜN, Karabük Üniversitesi Teknoloji  
Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği, Türkiye

Arif ÖZKAN, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye

Aytaç AYDIN, Karadeniz Teknik Üniversitesi,  
Türkiye

Emre ÇELİK, Düzce Üniversitesi, Türkiye

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

---

**Ulusal Danışma Kurulu**  
*National Advisory Board*

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

---

**Uluslararası Danışma Kurulu**  
*International Advisory Board*

Abdelilah SLAOUİ, Université de Strasbourg, France  
Clay S. GLOSTER, North Carolina A&T University,  
USA  
Daniel BREAZ, University of Alba Lulia, Romania  
Luis ROSEIRO, Coimbra Institute of Engineering,  
Portugal

Marwan BIKDASH, North Carolina A & T State  
University, USA  
Sadık ARTUNÇ, Mississippi State University, USA  
Salim HIZIROĞLU, Oklahoma State University, USA  
Thomas C. CULBRETH, North Carolina State  
University, USA

**Cilt**  
*Volume*

**11**

**Sayı**  
*Issue*

**2**

**Nisan / April**  
**2023**

## Ürün Bilgisi

### *Product Information*

**Yayıncı**

*Publisher*

Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

*Düzce University Institute of Graduate Programs*

**Sahibi**

*Owner*

Ali ÖZTÜRK (Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü)

(D. Ü. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü adına)

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

**Sorumlu Yazı İşleri Müdürü**

*Publishing Manager*

Ali ÖZTÜRK

**Web Sayfası**

*Web Page*

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

**Basım Tarihi**

*Date of Publication*

Nisan 2023

*April 2023*

**Yayın Dili**

*Language*

Türkçe / İngilizce

*Turkish / English*

**Yayın Aralığı**

*Frequency*

Yılda dört kez yayınlanır

*Published four times in a year*

**Yayın Türü**

*Type of Publication*

Sürelî yayın

*Periodical*

**e-ISSN Numarası**

*e-ISSN Number*

2148-2446

---

**Yazışma Adresi**

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

Telefon: +90 380 542 12 08

Fax: +90 380 542 12 38

E-posta: [dubitedyayin@duzce.edu.tr](mailto:dubitedyayin@duzce.edu.tr)

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

***Correspondence Address***

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

*Phone: +90 380 542 12 08*

*Fax: +90 380 542 12 38*

*E-mail: [dubitedyayin@duzce.edu.tr](mailto:dubitedyayin@duzce.edu.tr)*

*Instructions for authors and all  
articles in this journal can be  
reached at  
<http://dergipark.org.tr/dubited>*

---

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

## Makale

### *BİYOLOJİ/BİYOKİMYA/MOLEKÜLER BİYOLOJİ VE GENETİK/SU ÜRÜNLERİ*

#### *Araştırma Makalesi/ Research Article*

- 638-643 Kilis Yüzeysel Su Kaynaklarından İzole Edilen Fekal Streptokokların Antibiyotik Hassasiyet Profilleri  
Antibiotic Susceptibility Pattern of Fecal Streptococci Isolated From Kilis Surface Water Bodies  
**Hatice Aysun MERCİMEK TAKCI, Sevil TOPLAR**
- 829-844 Erzincan Karaerik Üzümü (Vitis vinifera L. 'Karaerik')'nün Fenolik Asit İçeriğinin Belirlenmesi  
Determination of Phenolic Acid Content of Different Populations of Erzincan Karaerik Grape Berry (Vitis vinifera L. 'Karaerik')  
**Nesrin ÇOLAK**
- 990-997 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Evaporatif Işık Saçılım Dedektörü (HPLC-ELSD) Aracılığı ile Bazı Çiçeklerde Bulunan Glukoz, Fruktoz ve Sukroz'un Eş Zamanlı Olarak Miktarlarının Belirlenmesi  
Simultaneous Quantification of Glucose, Fructose and Sucrose in various Flowers using High-Performance Liquid Chromatography-Evaporative Light Scattering Detector (HPLC-ELSD)  
**Murat SOYSEVEN, Burcu SEZGİN, Göksel ARLI**

### *BİLGİSAYAR / YAZILIM MÜHENDİSLİĞİ/BİLİŞİM SİSTEMLERİ VE TEKNOLOJİLERİ*

#### *Araştırma Makalesi/ Research Article*

- 563-573 Probabilistic-Based Forecasting Method For Time Series Datasets  
Zaman Serisi Veri Kümeleri İçin Olasılığa Dayalı Tahmin Yöntemi  
**Abdullatif BABA**
- 729-742 Skin Type Detection with Deep Learning: A Comparative Analysis  
Derin Öğrenme ile Cilt Tipi Tespiti: Karşılaştırmalı Bir Analiz  
**Fatma Betül KARA ARDAÇ, Resul KARA, Seda Sakacı ÇELİK**
- 799-811 Cauchy Dağılım ile Güçlendirilmiş Salp Sürü Algoritması  
Salp Swarm Algorithm Enhanced by Cauchy Distribution  
**Gürcan YAVUZ**

- 868-907 A Novel Hybrid Algorithm Based on Stochastic Fractal Search Algorithm and CMA-ES  
Stokastik Fraktal Arama Algoritması ve CMA-ES Tabanlı Yeni Bir Hibrit Algoritma  
**Serdar PAÇACI, Okan BİNGÖL, Uğur GÜVENÇ**
- 1037-1047 Implementation of Real-Time Image Encryption Using Chaotic Maps in Embedded Systems  
Gömülü Sistemlerde Kaotik Haritalar Kullanılarak Gerçek Zamanlı Görüntü Şifreleme Uygulaması  
**Çağrı CANDAN, M. Emin SAHİN**
- 1121-1135 Müfredat Tabanlı Ders Çizelgeleme Problemi için Yeni Bir Açgözlü Algoritma  
A New Greedy Algorithm for the Curriculum-based Course Timetabling Problem  
**Batuhan COŞAR, Bilge SAY, Tansel DÖKEROĞLU**

**ELEKTRİK/ELEKTRONİK / ELEKTRİK ELEKTRONİK/ MEKATRONİK/ENERJİ MÜHENDİSLİĞİ**

**Araştırma Makalesi/ Research Article**

- 588-606 Yüz Tanıma Sistemleri İçin Geliştirilmiş Veri Artırma Temelli Adaptif Yüz Tanıma Modeli  
Data Augmentation Based Adaptive Face Recognition Model Developed for Face Recognition Systems  
**Mustafa TAN, Cem EMEKSİZ**
- 625-637 Stereo Görüntüleme ile Araçların Şasi Eğriliklerinin Tespiti  
The Detection of Vehicle Chassis Curvatures with Stereo Vision  
**Uğur Can BOZ, İdris SANCAKTAR**
- 644-653 Kuzeybatı Anadolu Güç Sisteminde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Optimal Boyutlandırılması ve Yerleşimi  
Optimal Sizing and Allocation of Renewable Sources in Northwest Anatolia Power System  
**Rukiye B.AYMAZ, Mehmet Ali YALÇIN, Talha Enes GÜMÜŞ**
- 654-668 Modeling of the Thermodynamic and Environmental Impact Assessment of a Geothermal Energy-Based Power and Hydrogen Generation Plant  
Jeotermal Enerji Destekli Güç ve Hidrojen Üretim Tesisinin Termodinamik ve Çevresel Etki Değerlendirmesinin Modellenmesi  
**Fatih YILMAZ**



- 669-681 DA Makinesi Hız Kontrolünün Q-Öğrenme Tabanlı PID Kontrolör ile Gerçek-Zamanlı Uygulaması  
Real-Time Application of DC Machine Speed Control with Q-Learning Based PID Controller  
**Bekir Murat AYDIN, Burhan BARAKLI**
- 922-935 IE1 Verimlilik Sınıfında Rotoru Sincap Kafesli Bir Asenkron Motorun Soğutulmasında Karşıt Akışlı Ranque-Hilsch Vorteks Tüp Kullanımı  
The Use of Counter Flow RHVT for Cooling an IE1 Efficiency Class Squirrel Cage Induction Motor  
**İsmail CEBECİ, Serkan GÜRKAN, Seydi DOĞAN, Volkan KIRMACI**
- 1025-1036 Person Recognition from Gait Analysis for Smart Spaces by using MLP-based DNN model  
MLP Tabanlı DNN Modeli Kullanılarak Akıllı Alanlar İçin Yürüyüş Analizinden Kişi Tanıma  
**Cüneyt YÜCELBAŞ**
- 1094-1104 X ve Ku Bandı İçin Dikdörtgen Ve Simetrik L-Şekilli Yarıklara Sahip Çoklu Bant Yama Antenlerde Malzeme Etkileri  
Material Effects for Multiband Patch Antennas With Rectangular and Symmetrical L-Shaped Slots For X And Ku Bands  
**Kübra SARIKAYA, Barış Gürcan HAKANOĞLU, Serkan KESER**

### **İNŞAAT / METALURJİ ve MALZEME / ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

#### **Araştırma Makalesi/ Research Article**

- 682-698 Kademeli İleri Geri Yayılım ve Gauss Fonksiyon Modelleri ile Pomza ve Diatomit İçeren Çimento Harçlarının Basınç Dayanımlarının Tahmini  
Estimation of Compressive Strength of Pumice-and Diatomite-Containing Cement Mortars with Cascade Forward-Back Propagation ANN and Gaussian Membership Function Typed ANFIS Models  
**Uğur GÜVENÇ, Burak KOÇAK**
- 743-758 Betonda Agregaya İle Yer Değiştirilen Atık Döküm Kumunun Sertleşmiş Betonun Kimyasal ve Mineralojik Yapısına ve Mekanik Dayanımına Olan Etkisi  
The Effect of Using Waste Foundry Sand in Concrete on the Chemical and Mineralogical Structure and Mechanical Strength of Hardened Concrete  
**Fatmanur KARAKAYA HARMANCI, Merve SOĞANCIOĞLU KALEM**
- 1048-1058 Prediction Thermal Conductivity of The Novel Developed Light Weight Concrete with Artificial Neural Networks

Yeni Geliştirilmiş Hafif Betonun Yapay Sinir Ağlarıyla Isıl İletkenliğinin Tahmini  
**Şermin KOÇYİĞİT**

1075-1093 Elyaf Takviyeli Çimentolu Levhaların Derzli-Delikli Akustik Panel Olarak Kullanımında Perforasyon Özelliklerinin Etkisi  
The Effect of Perforation Properties on the Use of Fiber Reinforced Cementitious Panels as Grooved Acoustic Panels  
**Lütfullah GÜNDÜZ, Şevket Onur KALKAN**

**MAKİNE / MEKATRONİK / MALZEME / ENDÜSTRİ / İMALAT / OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ**

**Araştırma Makalesi/ Research Article**

845-858 A manufacturing imperfection: fiber distortion and its effect on thermomechanical properties of polymer composites  
Bir üretim kusuru: fiber distorsiyonu ve polimer kompozitlerin termomekanik özellikleri üzerindeki etkisi  
**Fatih Ertuğrul ÖZ**

908-921 Numerical Modeling of the Sound Generated on an Intracranial Aneurysm Using Computational Fluid Dynamics  
İntrakraniyal Anevrizma Üzerinde Oluşan Sesin Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği Kullanılarak Sayısal Modellenmesi  
**Hüseyin Enes SALMAN**

958-976 Stock Closing Price Prediction with Machine Learning Algorithms: PETKM Stock Example In BIST  
Makine Öğrenmesi Algoritmalarıyla Hisse Senedi Kapanış Fiyat Tahmini: BIST’te Yer Alan PETKM Hisse Senedi Örneği  
**Şevval TOPRAK, Gültekin ÇAĞIL, Abdullah Hulusi KÖKÇAM**

977-989 Numerical Determination Of Cooling Performance On Heat Sink Using Impingement Jet  
Isı Alıcı Üzerinde Çarpan Jetle Soğutma Performansının Sayısal Olarak Belirlenmesi  
**Altuğ KARABEY, Rami Abdulraheem Abdulrazzaq AL-ANI**

998-1013 An Experimental Effort on Impact Properties of Poly(lactic acid) Produced by Additive Manufacturing  
Eklemeli İmalat ile Üretilen Poli(laktik asit)in Darbe Özellikleri Üzerine Deneysel Bir Çalışma  
**Çağın BOLAT , Berkay ERGENE**

**ORMAN/ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ/ZİRAAT MÜHENDİSLİĞİ**

**Araştırma Makalesi/ Research Article**

- 859-867 Düzce İli Fındık Bahçelerinde Fındık Kozalak Akar Türleri ve Bulaşma Oranının Belirlenmesi  
Determination of Hazelnut Bud Mite Species and Contamination Rate in Hazelnut Orchards in Duzce Province  
**Dicle KAYA , Sevcan ÖZTEMİZ, İbrahim CİNER**
- 936-957 Geri Dönüştürülmüş Polipropilen Kompozitlerde Bitkisel Atık Yağ ve Atık Gazete Kağıdı Liflerinin Değerlendirilmesi  
Evaluation of Vegetable Waste Oil and Old Newspaper Fibers in Waste Polypropylene Composites  
**Sevda BORAN TORUN , Mevlüt ÖZDEMİR, Emrah PEŞMAN, Ayfer DÖNMEZ**
- ÇAVDAR**

**MİMARLIK/ PEYZAJ MİMARLIĞI**

**Araştırma Makalesi/ Research Article**

- 574-587 Dijital Oyun İçerikli Tezlerin Bibliyometrik Analizi  
Bibliometric Analysis of Dissertations Containing Digital Game Processes  
**Hicran Hanım HALAÇ, Veli ÖĞÜLMÜŞ**
- 1059-1074 Makine Öğrenimi Yöntemleriyle Bazaltlarda Tek Eksenli Sıkışma Dayanımının Değerlendirilmesi ve Performanslarının Karşılaştırılması  
Evaluation of Uniaxial Compressive Strength of Basalts using Machine Learning Methods and Comparison of Their Performances  
**Nurgül YEŞİLOĞLU-GÜLTEKİN, Ayhan DOĞAN**

**FİZİK/ KİMYA/ MATEMATİK**

**Araştırma Makalesi/ Research Article**

- 551-562 *Agaricus bisporus* Ekstraktı Kullanılarak ZnO Nanopartiküllerinin Yeşil Sentezi: Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi  
Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using *Agaricus bisporus* Extract: Structural Characterization and Investigation of Their Biological Activities  
**Ravza BEKEM, Sefa DURMUS, Aslihan DALMAZ, Gorkem DULGER**

- 699-716 Optimal Control for A SEIR Epidemiological Model Under the Effect of Different Incidence Rates  
Farklı İnsidans Oranlarının Etkisi Altında Bir SEIR Epidemiyolojik Modelinin Optimal Kontrolü  
**Derya AVCI**
- 717-728 A Note on Function Spaces with Fractional Fourier Transforms in Wiener-type Spaces  
Kesirli Fourier Dönüşümleri Wiener-tipi Uzaylarda olan Fonksiyon Uzayları Üzerine Bir Not  
**Erdem TOKSOY**
- 759-774 Çift Metal Merkezli Fosfor 1,1-Ditiyolat Cd(II) Komplekslerinin Sentez ve Yapılarının Aydınlatılması  
Synthesis and Structural Characterization of Homo Dinuclear Phosphorus 1,1-Dithiolate Cd(II) Complexes  
**Ertuğrul Gazi SAĞLAM, Elif BULAT, Mustafa SAÇMACI, Servet YILDIZ**
- 775-786 1-(4-Klorobenzil)-2-(piridin-2-yl) benzimidazol Biyoaktif Organik Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu  
Synthesis and Characterization of 1-(4-Chlorobenzyl)-2-(pyridine-2-yl)benzimidazole Bioactive Organic Compound  
**Meltem OĞUZ, Ersin ORHAN**
- 787-798 Graphene Growth in Different Thickness by Chemical Vapor Deposition Method  
Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Farklı Kalınlıklarda Grafen Büyütülmesi  
**Aliye KAHYAOĞLU, Özlem ÜNLÜ**
- 812-828 İki Pozitif Azot Atomu İçeren Di-kasyonik Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi ve 1.0 M HCl Ortamında Korozyon İnhibisyon Etkinliklerinin İncelenmesi  
Synthesis of Di-cationic Surfactants Containing Two Positive Nitrogen Atoms and Investigation Their Corrosion Inhibition Efficiency in 1.0 M HCl Medium  
**Serkan ÖZTÜRK, Emine TELCİ, Gamze BEKTAŞ, Büşra KAYA, Ebru TANER, Kübra KIVRAK**
- 1014-1024 Durağan Olmayan Bir Kinetik Denklem İçin Bazı Düz ve Ters Problemler  
Some Direct and Inverse Problems for a Non-Stationary Kinetic Equation  
**Elif ÖZSOY, Fikret GÖLGELEYEN**
- 1105-1120 Sulu Çözeltilerden Pb<sup>2+</sup> İyonlarının Uzaklaştırılmasında Atık Portakal Kabuklarının Kullanılması: Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar

Kinetic and Thermodynamic Studies on the Use of Waste Orange Peel in the Removal of Pb<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions  
Yalçın ALTUNKAYNAK, Mutlu CANPOLAT, Ömer YAVUZ

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK**

**Derleme Makale / Review Article**

607-624

Derleme: Elektroaktif Polimerler

Review: Electroactive Polymers

**Bahar Şölen AKDEMİR, İhsan Murat KUŞOĞLU**



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Agaricus bisporus Ekstraktı Kullanılarak ZnO Nanopartiküllerinin Yeşil Sentezi: Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi

 Ravza BEKEM <sup>a</sup>,  Sefa DURMUS <sup>b,\*</sup>,  Aslihan DALMAZ <sup>c</sup>,  Gorkem DULGER <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Kimya Bölümü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

<sup>c</sup> Doğal, Bitkisel Ürünler/Kozmetik Ürünler Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

<sup>d</sup> Tıbbi Biyoloji Bölümü, Tıp Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

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

DOI:10.29130/dubited.1082788

### ÖZ

Nanoteknolojinin ilginç yönlerini keşfetmek adına son yıllarda birbirinden farklı birçok çalışma yapılmaktadır. Nanomalzeme üretiminin hızlı gelişimi, çok çeşitli alanlarda metal oksit (ZnO) uygulamalarını da beraberinde getirmiştir. Çinko oksit nanopartikülleri (ZnO NP), ticari kullanım için mekanik veya kimyasal olarak elde edilebilir. Ancak, bu tekniklerin ortaya çıkardığı çevre sorunları bir hayli dikkat çekmiştir. Günümüzde, ZnO NP'nin yeşil sentezi, çevre sorunlarını azaltmayı amaçlayan araştırma alanında özellikle ilgi görmektedir. Bu yeşil yaklaşımda, bitki özü, mikroorganizma, mantar ve alg gibi doğal bazlı malzemeler, biyoaktif fitokimyasallardaki zenginleşmeleri nedeniyle biyo-indirgeyici ve biyo-stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ZnO NP farklı çinko tuzları ile doğal bir ürün olan mantar ekstraktı (*Agaricus bisporus*) kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen ZnO NP farklı çinko tuzları ile doğal bir ürün olan mantar ekstraktı (*Agaricus bisporus*) kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen ZnO NP X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi, Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ile karakterize edildi. Son olarak ZnO NP'nin bakteri ve funguslara karşı antimikrobiyal aktiviteleri kuyu difüzyon yöntemi ile ölçülerek sonuçlar kaydedildi.

**Anahtar Kelimeler:** *Agaricus bisporus*, ZnO NP, Yeşil sentez, Antimikrobiyal aktivite

## Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using *Agaricus bisporus* Extract: Structural Characterization and Investigation of Their Biological Activities

### ABSTRACT

In recent years, many different studies have been carried out to explore the interesting aspects of nanotechnology. The rapid development of nanomaterial production has carried over zinc oxide (ZnO) applications in many fields. Zinc oxide nanoparticles (ZnO NP) can be obtained mechanically or chemically for commercial use. However, the environmental problems caused by these techniques have attracted a great deal of attention. Today, the green synthesis of ZnO NP is of particular interest in the field of research aimed at reducing environmental problems. In this green approach, natural-based materials such as herbal extract, microorganism, fungi and algae are used as bioreducers and biostabilizers due to their enrichment in bioactive phytochemicals. In

this study, ZnO NP were synthesized using different salts of zinc and a natural product, mushroom extract (*Agaricus bisporus*). The obtained ZnO NP were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning electron microscope (SEM) analysis, Energy dispersive X-ray analysis (EDX). Finally, antimicrobial activities of ZnO NP against bacteria and yeasts were measured by well diffusion method and the results were recorded.

*Keywords: Agaricus bisporus, ZnO NP, Green synthesis, Antimicrobial activity*

## I. GİRİŞ

Nano, gözle görülemeyecek boyutlarda yapılan teknolojik çalışmaları kapsayan ve metrenin milyarda birine karşılık gelen bir ölçü birimidir. Nanoteknoloji ise küçük boyuttaki malzemelerin işlenmesi anlamındadır. Nanoteknoloji teorik kavram olarak fizikçi Richard Feynman tarafından tanımlanmıştır [1]. Nanoteknoloji kavramını ise ilk kez Norio Taniguchi kullanmıştır (1974). Ancak bu terimin yaygınlaşması uzun yıllar almıştır. Nanoteknolojiyi farklı kılan unsur, malzemelerin nanoboyutta oldukları zaman büyük ölçekli dünyadan farklı davranmalarındır. Yani maddeler kuantum özelliklerinden dolayı nanoboyutta farklılık göstermektedir. Örneğin, külçe şeklindeki altın başka maddelerle reaksiyon vermezken, nanoboyuttaki altın ise tam tersi bir durum sergilemektedir [2].

Nanoteknolojinin kullanım alanları başlıca ilaç sanayi, tekstil, sağlık, gıda, otomotiv, boya gibi farklı sahalardan örneklendirilebilir. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanan nanopartiküller, sahip oldukları üstün özelliklerle nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [3]. Günlük hayatta nanoteknolojinin öneminin artması ve sıkça kullanılması nanoteknolojinin hızla gelişmesine yol açmıştır. Nanoteknolojinin hızla gelişmesi bu alanın özünü oluşturan nanopartikülleri ilgi odağı haline getirmiştir. Nanopartiküller sahip oldukları bu üstün özellikleri sayesinde enerji, fizik, kimya, biyoloji, biyoteknoloji, tıp, sanayi, teknoloji ve endüstri gibi birçok kullanım alanına sahip olmasının yanı sıra [4] sensör, elektronik, kataliz ve kozmetik uygulamaları içeren farklı alanlarda da kendini göstermektedir [5].

Nanopartiküller yukarıdan-aşağı (top-down) ve aşağıdan-yukarı (bottom-up) olmak üzere iki farklı şekilde sentezlenmektedir. Yukarıdan-aşağı yaklaşımında öğütme, uygun dökme malzeme, termal lazer ablasyon, püskürtme gibi farklı teknikler kullanılarak boyut küçültme yoluyla daha ince ve küçük parçacıklar elde edilirken, aşağıdan-yukarı yaklaşımında nanopartiküller sentezlenmektedir [6]. Nanopartiküllerin eldesinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin sentez işlemlerinde fiziksel metotlar kullanılırken yüksek sıcaklık ve basıncın yanı sıra pahalı ekipmanlar gerektirmekte olup, kimyasal metotlar tercih edildiğinde ise, toksik kimyasallar kullanılmakta bunun sonucu olarak da doğaya geri dönüşümü olmayan zararlar vermektedir.

Yeşil sentez ise nanopartiküllerin kolay, çevre dostu ve düşük maliyetli olarak elde edilmesi için kullanılan pratik bir yöntemdir. Yeşil sentez yönteminde nanopartikül elde edilirken mantarlar, bitkiler, bakteriler, bal veya mayalar kullanılmaktadır. Bu bileşenler metal tuzlarını metal nanopartiküllere indirgeme yeteneğine sahiptir. Çevre dostu, güvenilir, sürdürülebilir ve sentez prosedürlerinin oluşturulması yoluyla istenmeyen veya zararlı yan ürünlerin üretilmesini önlemek için “yeşil sentez” yöntemi daha avantajlıdır.

Mantarlar çeşitli hücre içi enzimlerin mevcudiyeti nedeniyle metal ve metal oksit nanoparçacıklarının hazırlanması için daha iyi biyolojik ajanlar olarak hareket etmektedirler [7]. Yeşil sentez yönteminde indirgeyici ajan olarak kullanılan mantarlar bakterilere kıyasla daha büyük miktarlarda nanopartikül sentezleyebilir. Çünkü mantarlar yüksek verimlilikte nanopartikül üretimi yapan daha büyük miktarlarda protein salgılamaktadırlar. Literatür taramaları doğrultusunda mantarlardan nanopartikül eldesinde daha çok Reishi mantarı, İstiridyeye mantarı gibi yenilebilir mantarın kullanıldığı görülmüştür. Literatür taramaları doğrultusunda nanopartikül eldesinde kullanılan mantarlar çeşitlilik göstermektedir. Aygün ve ark. (2020) tarafından biyokimyasal uygulamalar için gümüş

nanoparçacıkların Reishi mantarı kullanılarak yeşil sentezi ve karakterizasyonunu içeren bir çalışmayı rapor etmiştir [8]. Owaid (2019), yenilebilir bir mantar olan istiridye mantarı kullanarak gümüş nanopartiküllerin yeşil sentezi ve biyoaktiviteleri üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir [9]. Sen ve ark. (2013) ise bir başka çalışmada yenilebilir bir mantar glukani kullanarak altın nanopartiküllerin yeşil sentezi ve katalitik aktivitesi konulu bir çalışma sunmuştur [10].

Bu çalışmada, çinkonun farklı tuzlarından yararlanarak ZnO NP'lerinin yeşil sentezi yerel mantar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ZnO NP'in yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. ZnO NP's'in morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile tanımlanmış olup elementel bileşimleri ise, enerji dağılımlı X-Işını Analizi (EDX) ile belirlenmiştir. Ayrıca ZnO NP'in antimikrobiyal aktiviteleri incelenerek kuyu difüzyon yöntemi ile insan patojenlerine karşı *in vitro* olarak taranmıştır.

## **II. MATERYAL ve METOT**

### **A. MATERYAL**

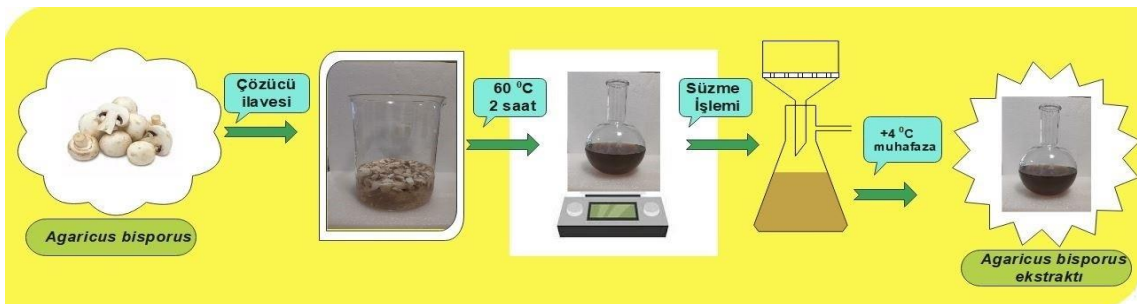
Çalışmada kullanılan kimyasalların tamamı ek bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanılmıştır. Çinko asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Merck), çinko sülfat heptahidrat ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , Merck), çinko nitrat heksahidrat ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Fisher Chemical) ve çinko klorür ( $ZnCl_2$ , Merck) çeşitli firmalardan temin edildi. Bu çalışmada, indirgeyici ajan olarak kullanılan kültür mantarı (*Agaricus bisporus*) Düzce ilindeki yerel marketlerden alındı.

Sentezlenen ZnO nanopartiküllerin, kristal faz bileşimleri [Bruker D8 Discover difraktometre ve Cu  $K\alpha$  radyasyon kaynağı kullanılarak] X-ışını kırınımı ile belirlendi. ZnO nanopartiküllerinin boyutları, morfolojileri ve elementel bileşimleri, FEI Quanta FEG 250 kullanılarak gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X ışını analizi ile doğrulandı. Numunelerin kızılötesi spektrumları ise, 4000-400  $cm^{-1}$  aralığında Perkin Elmer Spectra Two UATR marka cihaz kullanılarak belirlendi. Kalsinasyon işlemi için Nabertherm marka B180 model kül fırını kullanıldı. Ayrıca deneyler sırasında Water Story marka Dream Plus I Finesta model deiyonize su cihazı kullanıldı.

### **B. METOT**

#### **B.1. Mantar Ekstraktının Hazırlanması**

Düzce ilindeki yerel marketlerden temin edilen mantar (*Agaricus bisporus*), organik safsızlıklardan temizlenene kadar birkaç kez deiyonize su ile yıkandı. 100 g mantar, steril bıçakla küçük parçalara ayrıldıktan sonra 1000 mL'lik behere alındı ve üzerine 500 mL deiyonize su ilave edilerek 60 °C'de 2 saat manyetik karıştırıcıda ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve oluşan açık kahve renkli çözelti Whatmann filtre kâğıdı ile süzülde. Elde edilen mantar ekstraktı koyu renkli şişede toplandı ve nanopartikül eldesinde kullanılmak üzere 4 °C'de muhafaza edildi (Şekil 1).

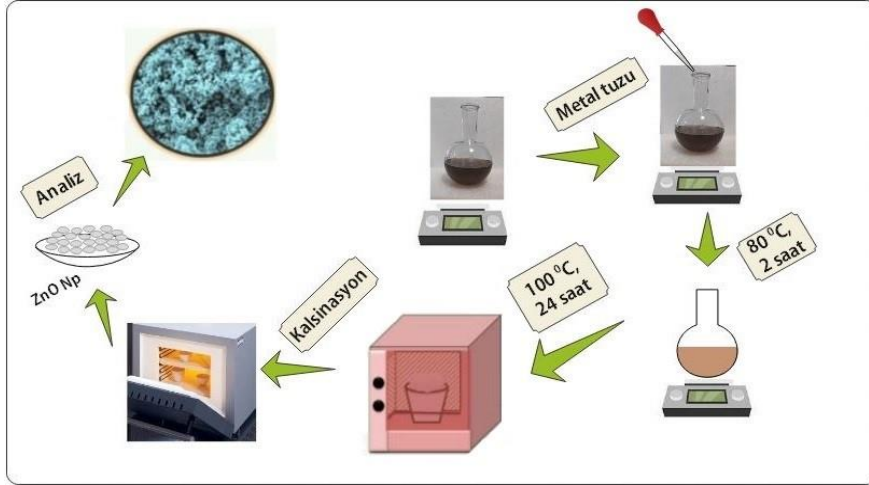


Şekil 1. *Agaricus bisporus* ekstraktının hazırlanması.



## B.2. ZnO-NP'lerin Yeşil Sentezi

ZnO NP sentezi için, 60 °C'ye ısıtılan mantar ekstraktı (50 mL) üzerine 5 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ilave edildi. Çözelti, renk değişimi görülene kadar 80 °C'de 2 saat manyetik karıştırıcıda ısıtılarak karıştırıldı. Elde edilen ürün 100 °C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakıldı ve daha sonra 500 °C'de 2 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Oluşan beyaz renkli ZnO NP oda sıcaklığında muhafaza edildi (Şekil 2). Aynı deneysel prosedür  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  ve  $ZnCl_2$  tuzları için de uygulandı.



Şekil 2. ZnO NP'nin sentezi.

## C. TEST MİROORGANİZMALARI

Çalışmada kullanılan izolatlar, Düzce Üniversitesi Tıbbi Biyoloji Anabilim Dalı'ndan temin edilmiştir. Antimikrobiyal aktiviteler kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis* bakterileri ile *Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Debaryomyces hansenii* ve *Cryptococcus neoformans* funguslarına karşı değerlendirildi.

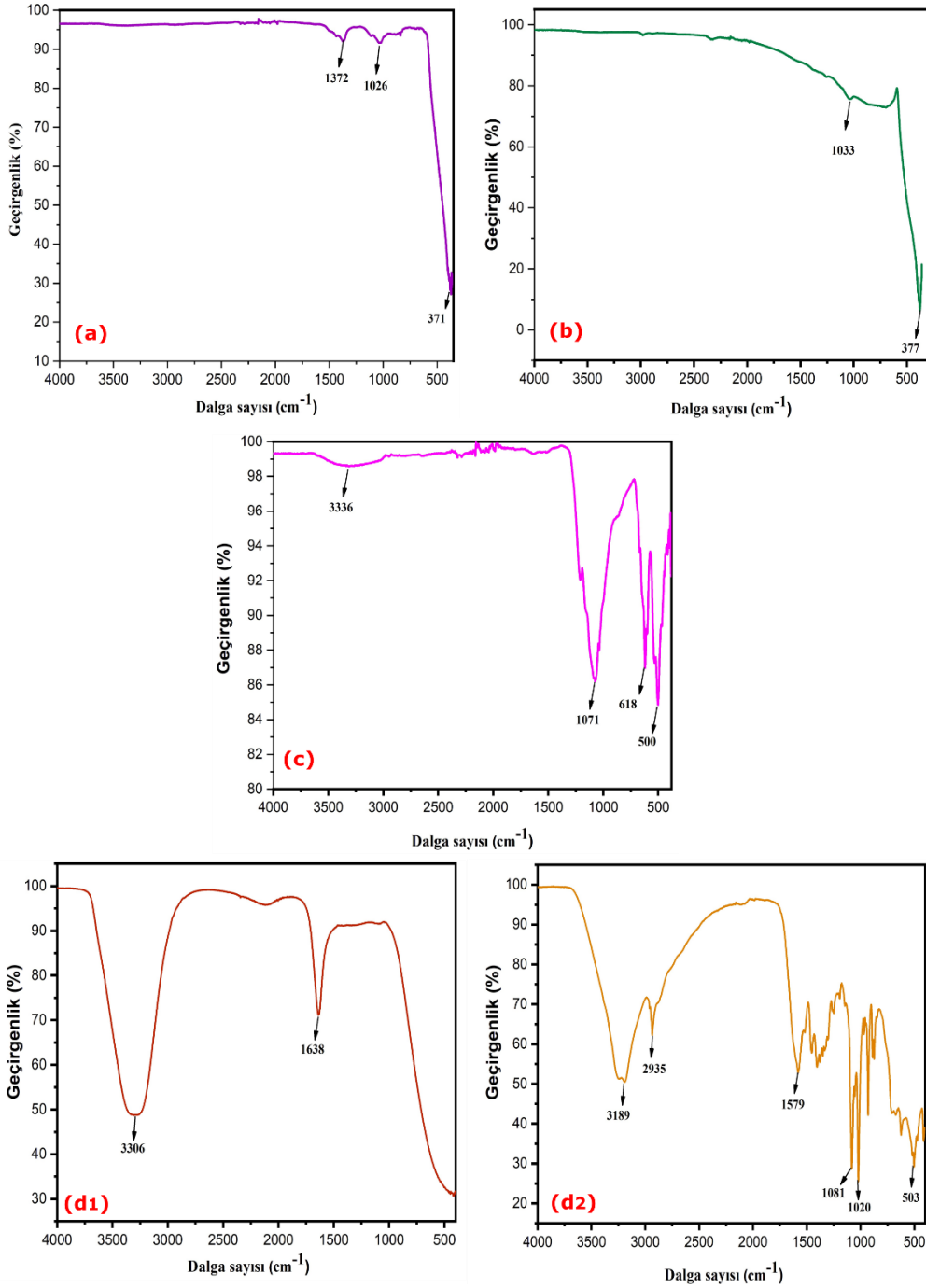
## D. KUYU DİFÜZYON YÖNTEMİ

Mantar ekstraktı ve ZnO NP'nin antimikrobiyal aktivite düzeylerini belirlemek için kuyu difüzyon yöntemi kullanıldı [11]. Mikroorganizmaların 24 saatlik genç kültürlerini hazırlamak amacı ile test bakterileri Nutrient Broth, test fungusları ise Malt Ekstakt Broth' a aşılandı ve bulanıklık 0.5 McFarland standardizasyonuna göre hazırlanarak 24-48 saat süresince bakteriler 35-37 °C'de, funguslar ise 25-27 °C'de inkübe edildi. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktivite düzeyini belirlemek için steril Mueller Hinton Agar besiyeri hazırlandı. Besiyeri 40-45 °C'ye soğutulduktan sonra daha önceden aktif hale getirilen ve standart yoğunluğu ayarlanmış olan mikroorganizmaların besiyerine inokülasyonu yapıldı. Besiyeri ile test mikroorganizmaların homojenizasyonu sağlandıktan sonra steril petri kaplarına döküldü. Soğuyan besiyerine steril delgeç ile 6 mm çapında kuyucu açıldı. Besiyerinde açılan kuyucuğun içerisine steril agar konularak üzeri 100 µL ekstrakt ile dolduruldu. Bakterilerin bulunduğu petri kapları 24-48 saat süresince 35-37 °C'de, fungusların bulunduğu petri kapları ise 25-27 °C'de 24-48 saat boyunca inkübe edildi. Ertesi gün oluşan zonların çapları kumpas yardımı ile milimetrik olarak ölçüldü. Ampisilin, Amikasin (BIOANALYSE) antibiyotikleri bakteriler için, Nistatin (BIOANALYSE) antibiyotiği ise funguslar için mukayese antibiyotiği olarak kullanıldı [12]. Tüm çalışma üç tekrarlı olarak gerçekleştirilerek istatistiksel olarak hesaplamaları yapıldı.

### **III. BULGULAR VE TARTIŞMA**

#### **A. FT-IR ANALİZİ**

İndirgeme ve disperse ajanı olarak kullanılan *Agaricus bisporus*'un yapısındaki biyomoleküller aracılığı ile farklı çinko tuzlarından yola çıkılarak sentezleri gerçekleştirilen ZnO NP'nin yapılarını aydınlatmak için FT-IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Şekil 3, ZnO NP'nin ve *Agaricus bisporus* ekstraktının 370-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Elde edilen ZnO NP'nin FT-IR spektral sonuçlarının, XRD analiz verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bileşik a ve b'nin FT-IR spektrumlarında sırasıyla 371  $\text{cm}^{-1}$  ve 377  $\text{cm}^{-1}$ 'de ZnO NP'e ait Zn-O bağlarına ait bandlar gözlenirken, c bileşiğinde bu bandın 500  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca mantarın yapısında bulunan organik bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülen C-O gerilmesine ait titreşim pikleri sırasıyla 1026, 1033 ve 1071  $\text{cm}^{-1}$ 'de kaydedilmiştir. Bileşik a ve b'nin FT-IR spektrumlarında *Agaricus bisporus*' un yapısında bulunan flavanoidler, terpenoidler ve polifenoller gibi -OH grubu açısından zengin bileşiklerin varlığının gözlenmemesinin nedeni, metal iyonu ile kompleks oluşumudur [13]. *Agaricus bisporus* destekli ZnO NP sentezi sırasında indirgeyici ajan ve stabilizatör olarak görev alan biyomolekülleri tespit edebilmek için mantar ekstraktının sulu ve susuz ortamdaki FT-IR spektrumları alınmıştır. Bileşik d2'nin FT-IR spektrumunda 3189  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen band, mantarın yapısında bulunan proteinlerden ve karbonhidratlardan kaynaklı -OH ve -NH fonksiyonel gruplarına karşılık gelmektedir. 2935  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim ise, lipidlerin ve karbonhidratların yapısında var olan alifatik -CH gerilmesine ait olup, 1579  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki absorpsiyon bandı, protein yapısında bulunan amid gruplarına karşılık gelmektedir. Ayrıca polisakkaritlerdeki (C-O) karakteristik gerilme titreşimine ait band ise 1020  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

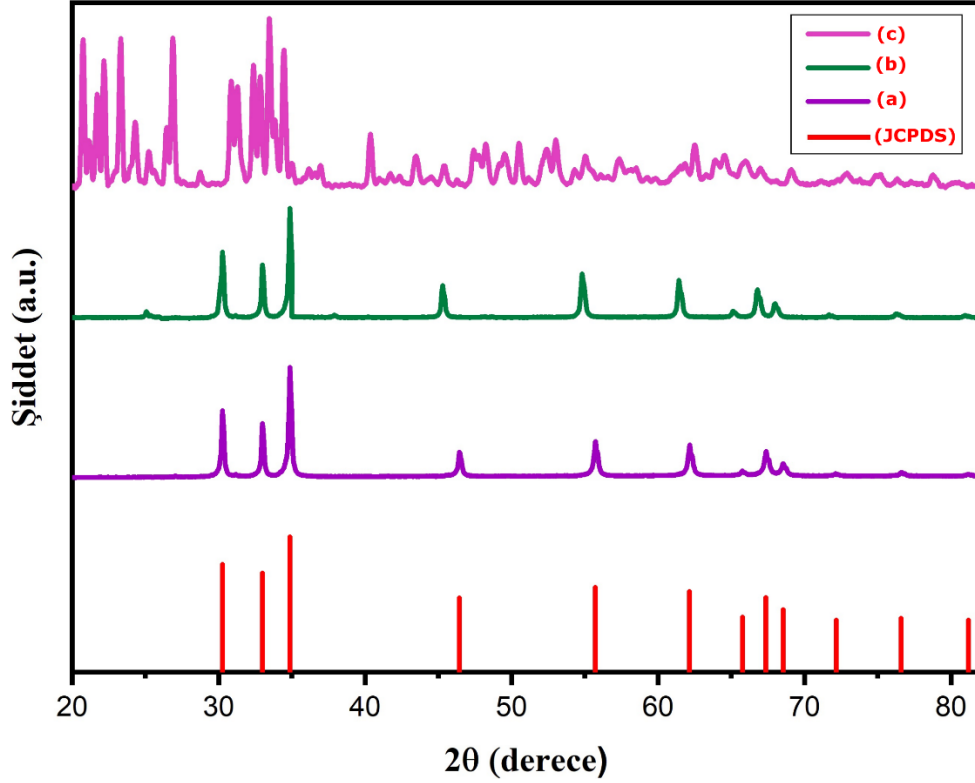


**Şekil 3.** (a)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , (b)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , (c)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  tuzlarından elde edilen ZnO NP'nin, (d1) *Agaricus bisporus* sulu ekstraktının, (d2) *Agaricus bisporus* konsantre ekstraktının FT-IR spektrumları.

## B. XRD ANALİZİ

Farklı çinko tuzları kullanılarak yeşil sentezleri gerçekleştirilen ZnO NP'lerin içerdiği faz ve kristal yapılarını belirlemek için XRD analizleri yapılarak faz yapıları incelenmiştir. Şekil 4'te kalsine edilmiş ZnO NP'nin XRD analiz sonuçları gösterilmiştir. Bileşik a ve b'ye ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde, ZnO NP'nin hekzagonal wurtzit kristal yapısında olduğu ve JCPDS 36-standart kart değerleriyle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. ZnO fazına ait  $30.27^\circ$ ,  $32.99^\circ$ ,  $34.87^\circ$ ,  $46.44^\circ$ ,  $55.72^\circ$ ,  $62.15^\circ$ ,  $65.75^\circ$ ,  $67.36^\circ$ ,  $68.53^\circ$ ,  $72.17^\circ$ ,  $76.59^\circ$   $2\theta$  karakteristik difraksiyon piklerinin sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) düzlemlerine karşılık geldiği

belirlenmiştir. ZnO NP'e ait örgü parametreleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Bileşik a ve b'nin XRD analiz sonuçlarına göre, ZnO NP'e ait fazlar tespit edilmiş olup, safsızlık içeren herhangi bir faza rastlanmamıştır. Bileşik c'de ise a ve b bileşiklerine kıyasla, ZnO NP'lerin varlığına ilaveten gerek mantarın yapısında bulunan kimyasal bileşenler gerekse çıkış bileşiğinden kaynaklı çinkonun kükürtlü bileşiklerine ait fazlar barındırdığı tespit edilmiştir [14].



Şekil 4. (a)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (b)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (c)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  tuzlarından elde edilen ZnO NP'nin XRD deseni.

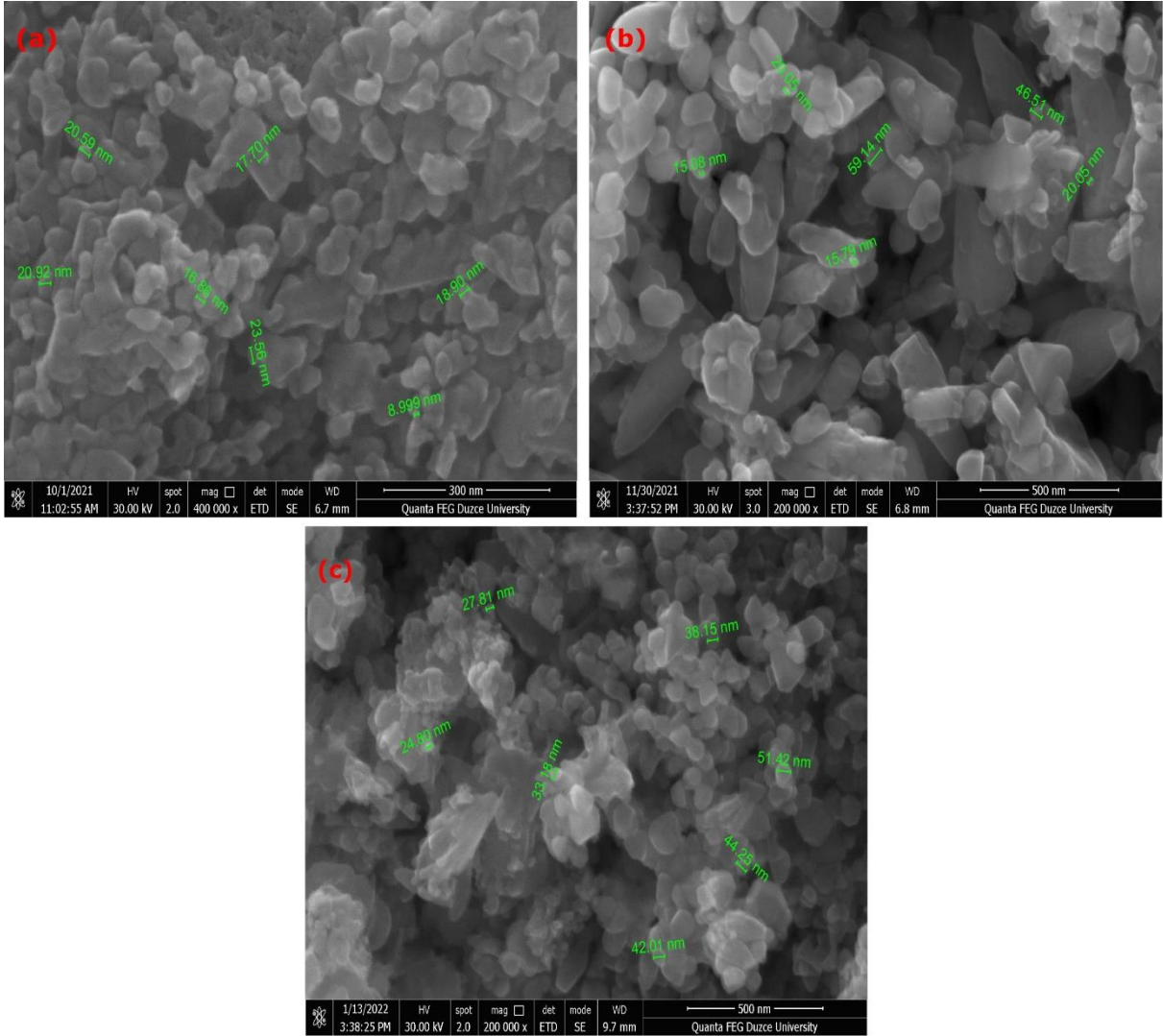
Tablo 1. XRD analizi sonucu, elde edilen nanopartiküllere ait örgü parametreleri

Örgü parametreleri						Uzay grubu	Kristal sistemi	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$			
ZnO NP	3.3510	3.3510	5.2260	90	90	120	P6 <sub>3</sub> mc	Hekzagonal

### C. SEM ve EDX ANALİZİ

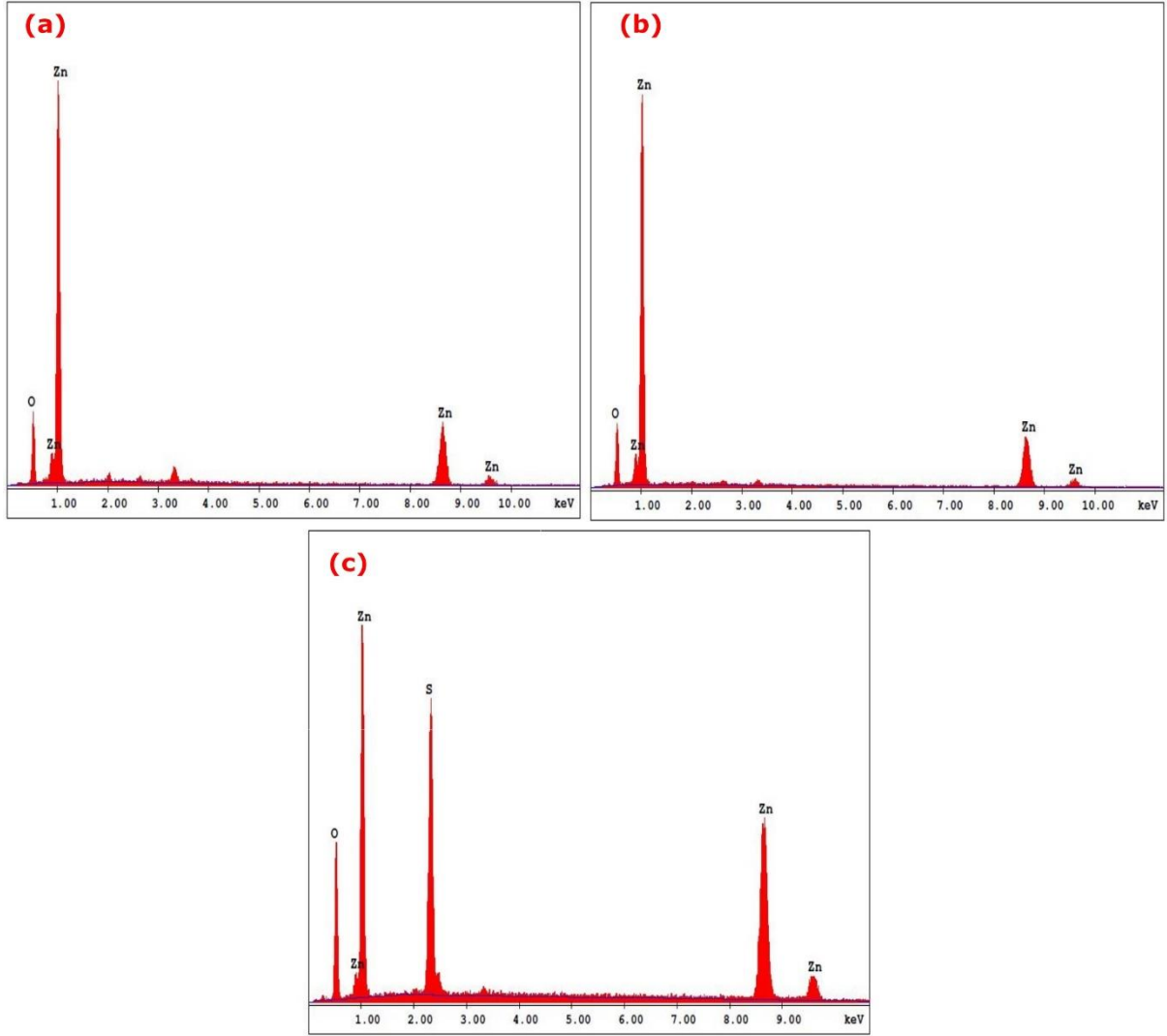
*Agaricus bisporus* ekstraktı kullanılarak yeşil sentezlenen ZnO NP'lerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5'te görülmektedir. SEM görüntüleri, *Agaricus bisporus* ekstraktının çinkonun farklı tuzları kullanılarak sentezlenen ZnO NP'nin şekil ve boyutlarında farklılıklar meydana getirdiğini göstermektedir. Şekil 5 ZnO NP'nin hekzagonal morfolojiye sahip olduğunu göstermekte olup, XRD analiz sonuçları da bu yapının varlığını desteklemektedir. Sentezlenen ZnO NP'nin SEM görüntüleri incelendiğinde, partikül boyutlarının nanometrelere kadar küçüldüğü görülmektedir. Bu durum ise mantar ekstraktındaki terpenoidler, polifenoller gibi bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Ekstraktın yapısında var olan bileşikler sadece stabilize edici bir ajan olarak değil, aynı zamanda ZnO NP'leri ile etkileşime giren ve boyutunu önemli ölçüde azaltan güçlü bir indirgeyici ajan olarak da hareket etmektedirler. SEM görüntüleri incelendiğinde, en küçük parçacık boyutuna sahip olan bileşiğin 9-24 nm parçacık boyutuna sahip olan a bileşiği olduğu görülmektedir.

Bileşik a ile kıyaslandığında, b bileşiğinde parçacık boyutu 15-60 nm aralığında iken, c bileşiğinde ise 24-52 nm aralığındadır. Aynı zamanda a bileşiğinde partikül boyutları homojen bir dağılım gösterirken, b ve c bileşiklerinde nispeten daha heterojen bir dağılım görülmektedir. Ayrıca b ve c bileşiklerinde a bileşiğine kıyasla daha fazla agregasyon meydana geldiği gözlenmektedir.



**Şekil 5.** (a)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (b)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (c)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  tuzlarından elde edilen ZnO NP'nin SEM görüntüleri.

DeneySEL çalışmalar neticesinde elde edilen ZnO NP'nin element kompozisyonunu belirlemek için EDX analizi yapılmıştır. Şekil 6, elde edilen ZnO NP'nin EDX analizlerini göstermektedir. ZnO NP'nin EDX analizlerine bakıldığında çinko ve oksijenin sırasıyla atom yüzdeleri a bileşiğinde %45.78 ve %54.22 iken, b bileşiğinde %45.83 ve %54.17, c bileşiğinde ise, %47.72 ve %32.94 olarak bulunmuştur. Atom yüzdelerine bakıldığında bu değerlerin stokiyometrik olduğu ve teorik değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 6. (a)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (b)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (c)  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  tuzlarından elde edilen ZnO NP'nin EDX spektrumları.

#### D. BİYOLOJİK AKTİVİTE TESTLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

*Agaricus bisporus* ekstraktı ve yeşil sentezi gerçekleştirilen ZnO NP' nin antibakteriyel ve antifungal etkinlikleri değerlendirildi. Test bakterileri olarak *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis*, test fungusları olarak da *Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Debaryomyces hansenii* ve *Crptococcus neoformans* kullanıldı. Bu, standart prosedürler izlenerek kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal etkileri referans ilaçlarla (Amfisin, Amikasin ve Nistatin) karşılaştırılmıştır ve test edilen tüm bileşikler, mikroorganizmalara karşı değişen inhibisyon bölgeleri göstermiştir. Sonuçlar, bileşik a'nın, diğer bileşiklere kıyasla, *Escherichia coli*'ye (18.6 mm), bileşik b'nin ise diğer bileşiklere kıyasla *Staphylococcus epidermidis*'e (21.0 mm) karşı antibiyotiklere yakın düzeyde aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. Ek olarak a, b ve c bileşikleri *Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Debaryomyces hansenii* mantar izolatlarına karşı maksimum veya maksimuma yakın inhibisyon zonu verirken, *Crptococcus neoformans* mantar izolatına karşı en az aktiviteyi göstermiştir. ZnO NP' lerin bakteriyel patojenlere karşı olan inhibisyon etkisi, *Agaricus bisporus*' ta bulunan ve ZnO NP' ler üzerinde potansiyel biyoaktif indirgeme ve stabilize edici moleküller olarak görev yapan heterojen fenolik bileşikler grubunun etkili rolünden kaynaklanmaktadır [15]. Ayrıca *Agaricus bisporus* ekstraktının antimikrobiyal aktivite sonucu incelendiğinde ise, bakteri ve mantar patojenlerine karşı mukayese antibiyotiklerine kıyasla olumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

**Tablo 2.** *Agaricus bisporus* ekstraktının ve a-c bileşiklerinin antimikrobiyal aktivitesi

Test Mikroorganizmaları	Ekstrakt	İnhibisyon Zonları (mm)*			Mukayese Antibiyotikleri		
		a	b	c	AM 10	AK 30	NY 100
<i>Escherichia coli</i>	19.33±0.65	18.6±0.65	17.63±0.65	15.66±1.15	15.0	19.0	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15.4±0.69	14.4±1.21	11.66±1.15	16.33±0.57	14.0	20.0	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	14.96±0.65	11.5±0.86	12.2±0.34	16.13±0.23	27.0	20.0	-
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	15.43±0,51	15.66±0.57	21.0±1	15.2±0.34	23.0	18.0	-
<i>Candida albicans</i>	16.0±1	15.33±0.41	17.33±0.57	16.0±0	-	-	17.0
<i>Candida glabrata</i>	17.53±0.61	18.73±0.52	20.5±0.5	17.66±0.57	-	-	19.0
<i>Debaryomyces hansenii</i>	14.5±0.86	12.0±0	15.7±0.60	20.5±0.5	-	-	18.0
<i>Crptococcus neoformans</i>	7.33±0.57	9.0±0.57	7.0±0	9.16±0.28	-	-	13.0

AM10: Amfisilin 10 µg; AK30: Amikasin 30 µg; NY100: Nistatin 100 µg. Tüm bileşik dozları: 1 mg. (\*): Tablodaki değerler inhibisyon zonlarını göstermektedir.

## IV. SONUÇ

Düzce ilindeki yerel marketlerden temin edilen mantar ekstraktı aracılığıyla çinkonun farklı tuzları (MX, X: (CH<sub>3</sub>COO)<sup>-</sup>, (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> ve (Cl)<sup>-</sup> kullanılarak ZnO NP'nin yeşil sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez esnasında madde miktarı, sıcaklık ve deney süreleri sabit tutularak elde edilen ZnO NP'in yapılarını aydınlatmak için FT-IR, XRD, SEM ve EDX verileri değerlendirilmiş ve analiz sonuçlarının literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Fakat ZnCl<sub>2</sub> ile yapılan çalışmada ZnO NP elde edilememiştir. Diğer üç metal tuzundan elde edilen analiz sonuçları genel bir değerlendirmeye tabi tutulduğunda ise, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O'dan elde edilen ZnO NP'in analizinde yapıda mantardan ve sülfat anyonundan kaynaklı olmak üzere kükürt tespit edilmiş ve yapıdan arındırılmamıştır. Bu tespit literatür verilerinde de görülmektedir. Fakat çinko nitrat ve çinko asetat tuzlarından elde edilen veriler oldukça kesin sonuçlar vermiştir. Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak ZnO NP elde edilmek istenildiğinde çinko asetat ve çinko nitrat tuzlarının kullanılması önerilmektedir. Farklı anyonların ortamın pH'ı üzerinde etkisinin olduğu görülmektedir. Ayrıca bu çinko tuzlarından elde edilen farklı nano-boyuttaki ZnO'in biyolojik aktiviteleri incelendiğinde ise, test bileşiklerinin antibiyotiklere kıyasla test mikroorganizmalarına karşı benzer şekilde etki ettiğini göstermektedir. *Agaricus bisporus* ekstraktı dahil olmak üzere çalışmadaki tüm bileşikler *Crptococcus neoformans* mantar izolatına karşı çok etki göstermezken, *Candida glabrata* mantar izolatına karşı antibiyotik ile neredeyse eşdeğer düzeyde antimikrobiyal etki göstermiştir.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2021.05.03.1237).

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] V. Yadav, "Nanotechnology, big things from a tiny world: A review," *Research India Publications*, vol. 3, no. 6, pp. 771-778, 2013.
- [2] W.H. Hunt, "Nanomaterials: nomenclature, novelty, and necessity," *The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 56, pp. 13-18, 2004.
- [3] D. Şanoğlu, "Alev sprey pirolizi yöntemiyle alümina nano toz sentezi," Yüksek lisans tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2019.
- [4] A. Aygün, "Yeni nesil nanokompozitlerin/nanoilaçların hazırlanması ve antikanserojen-antimikrobiyal ilaç potansiyellerinin araştırılması," Yüksek lisans tezi, Biyokimya Bölümü, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye, 2019.
- [5] A. Baran, C. Keskin ve M.F. Baran, *Nanomalzeme Sentezi ve Güncel Kullanım Alanları*, 1. baskı, Ankara, Türkiye: İksad Yayınevi, 2020, böl. 3, ss. 47-61.
- [6] A. Gour, and N.K. Jain, "Advances in green synthesis of nanoparticles," *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, vol. 47, pp. 844-851, 2019.
- [7] J. Singh, T. Dutta, K. Kim, M. Rawat, P. Samddar, and P. Kumar, "'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 16, no. 84, pp. 1-24, 2018.
- [8] A. Aygün, S. Özdemir, M. Gülcan, K. Cellat, and F. Şen, "Synthesis and characterization of Reishi mushroom-mediated green synthesis of silver nanoparticles for the biochemical applications," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 178, pp. 112970, 2020.
- [9] M.N. Owaid, "Green synthesis of silver nanoparticles by *Pleurotus* (oyster mushroom) and their bioactivity: Review," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 12, pp. 100256, 2019.
- [10] I.K Sen, K. Maity, and S.S. Islam, "Green synthesis of gold nanoparticles using a glucan of an edible mushroom and study of catalytic activity," *Carbohydrate Polymers*, vol. 91, no. 2, pp. 518-528, 2013.
- [11] S. Gummuluri, V.T. Kavalipurapu, and A.V. Kaligotla, "Antimicrobial efficacy of Novel Ethanolic Extract of *Morinda Citrifolia* Against *Enterococcus Faecalis* by Agar Well Diffusion Method and Minimal Inhibitory Concentration-An *In vitro* Study," *Brazilian Dental Science*, vol. 22, no. 3, pp. 365-370, 2019.
- [12] CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute), *Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Test: Approved Standard, CLSI document M100*, 30th edition, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2020.
- [13] B.Y. Hussein, and A.M. Mohammed, "Green synthesis of ZnO nanoparticles in grape extract: Their application as anti-cancer and anti-bacterial," *Materials Today: Proceedings*, vol. 42, no. 3, pp. A18-A26, 2021.
- [14] Ö. Erdoğan, F. Birtekocak, E. Oryaşın, M. Abbak, G.M. Demirbolat, S. Paşa, and Ö. Çevik, "Enginar yaprağı sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi,



karakterizasyonu, anti-bakteriyel ve sitotoksik etkileri,” *Duzce Medical Journal*, vol. 21, no. 1, pp. 19-26, 2019.


[15] M. Gąsecka, Z. Magdziak, M. Siwulski, and M. Mleczek, “Profile of phenolic and organic acids, antioxidant properties and ergosterol content in cultivated and wild growing species of *Agaricus*,” *European Food Research and Technology*, vol. 24, no. 2, pp. 259-268, 2018.



# Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

## Probabilistic-Based Forecasting Method For Time Series Datasets

 Abdullatif BABA

Computer Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Turkish Aeronautical Association,  
Ankara, TÜRKİYE  
e-mail address: ababa@thk.edu.tr  
DOI:10.29130/dubited.1022265

### ABSTRACT

In this paper, a new probabilistic technique (a variant of Multiple Model Particle Filter-MMPF) will be used to predict time-series datasets. At first, the reliable performance of our method is proved using a virtual random scenario containing sixty successive days; a large difference between the predicted states and the real corresponding values arises on the second, third, and fourth day. The predicted states that are determined by using our method converge rapidly towards the real values while a classical linear model exhibits a large amount of divergence if used alone here. Then, the performance of our approach is compared with some other techniques that were already applied to the same time-series datasets: IEX (Istanbul Stock Exchange Index), TAIEX (Taiwan Stock Exchange), and ABC (The Australian Beer Consumption). The performance evaluation metrics that are utilized here are the correlation coefficient, the mean absolute percentage error, and the root mean squared error.

**Keywords:** Forecasting; Time series dataset; MMPF; Evaluation Metrics

## Zaman Serisi Veri Kümeleri İçin Olasılığa Dayalı Tahmin Yöntemi

### ÖZ

Bu makalede, zaman serisi veri kümelerini tahmin etmek için Çoklu Model Parçacık Filtresinin (ÇMPF) bir çeşidi olarak düşünülebilecek yeni bir olasılık tabanlı teknik kullanılmaktadır. Yöntemimizin güvenilirlik performansı art arda altmış günden oluşan sanal bir rastgele senaryo kullanılarak kanıtlanmıştır. İkinci, üçüncü ve dördüncü günde tahmin edilen durumlar ile gerçekte karşılık gelen değerler arasında büyük bir fark ortaya çıkmaktadır; yöntemimiz kullanılarak tahmin edilen durumlar gerçek değerlere doğru hızla yakınsarken, tek başına klasik bir lineer model kullanıldığında büyük miktarda sapma göstermektedir. Makalede yaklaşımımızın performansı; Kök-Ortalama-Kare Hatası, Ortalama Mutlak Yüzde Hatası ve Korelasyon Katsayısı performans değerlendirme ölçütleri dikkate alınarak; BIST (Borsa İstanbul Endeksi), TAIEX (Tayvan Borsa Endeksi), ve ABC (Avustralya Bira Tüketimi) zaman serisi veri kümelerine halihazırda uygulanmış olan diğer bazı tekniklerle karşılaştırılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Tahmin; Zaman Serisi Veri Kümesi; ÇMPF; Değerlendirme Metrikleri

# **I. INTRODUCTION**

In recent years, time series forecasting has engaged a notable interest, especially in the economic and financial fields. In this context, different predictive approaches were proposed to achieve accurate and successful works; these approaches are divided into two main categories; non-probabilistic techniques including statistical methods, and probabilistic-based techniques which are similar to our method proposed in this paper.

In general, statistical-based methods try to fit a forecasting curve according to all the available historical data; the extension of the created curve represents the future prediction. In contrast, the probabilistic methods represent an adequate alternative that provides probabilistic distributions (densities) in the state space instead of that simple curve (suggested by statistical methods) in order to increase the predictive range at each moment to guarantee the best fit for all given data. Our objective is to find the probabilistic predictive approach that can take all the former data into account and understand the current behavior of the considered state.

Non-probabilistic methods include fuzzy logic-based systems [1], artificial neural networks-based systems [2], and hybrid techniques like adaptive neuro-fuzzy inference systems [3] that handle reasoning at a high level by using the linguistic information acquired from the environment. When they appeared, these lastly-cited methods were able to show some basic promising results. More advanced studies were recently carried out. For example, the Type-1 fuzzy sets were proposed as a classifier as in [4] and later used for dealing with forecasting problems [5]. All these new approaches seem competitive, but they mostly require to be combination with an additional optimization algorithm (Genetic algorithm or Grey wolf algorithm) as in [6] to determine the global solution in the state space. Such combined techniques may provoke some questions about their execution time, especially when they are applied to long-period datasets. Some probabilistic methods [7], [8], [9] already employed the Unscented Kalman Filter (UKF) and Extended Kalman Filter (EKF) to predict daily sales or stock markets. In general, UKF is always able to give more accurate results than (EKF), but unfortunately, it involves so expensive computational burden. Some other probabilistic techniques have also utilized the classical version of Particle Filter (PF) as in [10], [11], and [12]. But, they don't provide all the performance evaluation metrics which are indispensable to judge the efficiency of their approaches. In addition, they don't apply their methods to standard datasets to compare their results with the other existing methods. A Bayesian bilinear neural network was recently developed to predict financial markets and track the dynamism of their prices [13]. While different customized architectures of ANN-based predictors, including an adaptable design, were suggested to forecast the daily consumed electricity by a local industrial region [14]. In this paper, a mathematical model that considers three parameters describing three different effectors (economic, political, and natural) is adopted as a dynamic system of our Multiple Model Particle Filter which is in turn so adequate to give a reliable predictive approximation, i.e. future reading for fluctuated environments like stock markets. The RMSE, MAPE, and correlation coefficient are calculated here as performance metrics. Our approach is applied to some standard datasets and compared with a wide range of available existing techniques.

To the best of our knowledge, this is the first time where the Multiple Model Particle Filter is developed and utilized for handling forecasting problems as presented in this paper. The organization of the paper is as follows; in the next section, we explain in detail the theoretical basis of our probabilistic predictor. A lot of qualitative and quantitative analyses of our results that prove the efficiency of this approach, compared to many other techniques, are depicted in

the third paragraph. Finally, we conclude with a summary describing the main features of our work.

## **II. THE PROBABILISTIC TECHNIQUE (MMPF)**

The Particle Filter is an estimator that belongs to the family of recursive Bayes filters; it considers the current belief of the studied case and renews its state according to its suggested dynamic system and consecutive measurements. A Particle Filter can handle nonlinear functions with any probabilistic distribution by using a huge amount of particles representing all possible conditions of how the system could be represented at each moment in the state space. The PF contains two consecutive steps (Prediction and Correction). The estimated states for an upcoming moment are calculated and attributed to their corresponding particles to perform the prediction step. To satisfy real and practical considerations, this process is always supposed affected by some random noise.

In the correction step, successive readings will be used to calculate and assign weights to their corresponding particles; these weights describe to which extent each particle expresses the real considered state. The observation error of the given process should be considered and accurately modeled. The more the particle weight the more likely it follows the correct path in this estimating scenario.

Hence, a resampling phase that denotes a survival fit law is utilized to retain a predefined rate of the fittest particles that are able to repeat themselves according to their evaluated weights while the other lite particles will be removed. Thus, consecutive generations of the most qualified particles are developed to finally produce the best solution of the given system over all the studied periods.

The dynamic model suggested here is depicted as follows:

$$x_t = (B_1 + B_2 + B_3)x_{t-1} + \varepsilon \tag{1}$$

$x_t$  is a state that is calculated at the current moment (t), while  $\varepsilon$  is the process noise.

The three parameters  $B_1$ ,  $B_2$  and  $B_3$  take their corresponding values in the range [-1, 1]. The first parameter ( $B_1$ ) is an economic factor representing the belief status (optimistic/pessimistic) of the considered stock markets or financial pointers.  $B_2$  and  $B_3$  represent natural and political factors that may impact the predicted state. The three parameters are daily decided depending on former relevant practices or analytic data of markets; these parameters determine if the estimated state  $x_t$  points up or down opposing with the last determined state  $x_{t-1}$  when the three parameters equal zero, the linear model will be converted to a random walk system:

$$x_t = x_{t-1} + \varepsilon \tag{2}$$

When the linear model shown in equation (1) is used alone, it appears as a naive approach that may be broken by improper manipulations. It is often unable to produce predictions that may converge to their real compatible states; like the real daily sales or market prices, as we report in the coming paragraphs. To defeat the poor properties of this linear model, we suggest using it as a dynamic model for an advanced probabilistic method that represents a variant of Multiple Models Particle Filter (MMPF) [15], which is in turn so adequate to be used when the estimated state has a maneuvering or switching behavior [8, 9], which is the case considered here.

Kalman Filter could be more adequate for modeling linear systems. But, its heavy computational burden that is required to deal with the big arrays and their associated calculation time has guided us to prefer the use of the (PF) which is able to model any dynamic system (linear or nonlinear) with any probabilistic distribution suggested in the state space. In this work, the (PF) adopts the dynamic system which is presented in equation (1) to predict a state at moment (t), then it creates and randomly distributes a cloud of (n) particles in its neighborhood. The particle's state is given as  $\mu_t^i$ ;  $i = 1 \dots n$ . Whereas the weight assigned to each particle  $w_t^i$  describes its probability to represent the corresponding real state is determined as follows:

$$w_t^i = p(Z_t | \mu_t^i(m_t)) * p(m_t^i | m_{t-1}) \quad (3)$$

$Z_t$  is a real state, measured at moment (t).

$m_t$  is a regime variable that can take the values {1, 2, 3}; they describe three different behaviors as shown in figure (1). The value 1 is to move straight between two successive moments, the value 2 is to move up, whereas the value 3 is to move down.

$\mu_t^i(m_t)$  is the particle estimated state customized by the regime variable  $m_t$ .

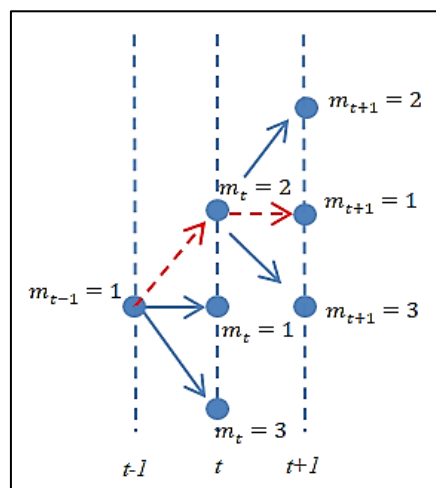
The probabilistic value  $p(Z_t | \mu_t^i(m_t))$  which is determined for each particle (at each iteration) relies on evaluating the gap between the measurement  $Z_t$  and the particle estimated state  $\mu_t^i(m_t)$  in accordance with the probabilistic distribution in equation (4).

$$p(Z_t | \mu_t^i(m_t)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{z_t - \mu_t^i(m_t)}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4)$$

$p(m_t^i | m_{t-1})$  is a particle transition probability that finds its value from the Transition Probability Matrix (TPM) that has the initial value in equation (5). The elements in this array represent the probability to alternate the particle state from one behavior to another, as three behaviors were already considered. The values of these elements are updated for each iteration; some of them could be increased when the others may decrease but the total sum of the elements sharing the same row is always one.

The particle transition probability  $p(m_t^i | m_{t-1})$  as given here retains a trace of all former changes of the predicted state to give an idea about its historic performance if it points to move up, down or retaining the same value.

$$\text{TPM} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{bmatrix} = 0.33 * \text{ones}(3,3) \quad (5)$$



**Figure 1.** The regime variable of the given particle was changed from 1 to 2 (moving up) between two successive moments. At (t+1) its regime variable becomes 1 (to retain its level).

Then, the importance of the produced particles will be evaluated by calculating and assigning a weight to each particle. According to these weights, a phase will be applied to delete particles that have fewer weights. In this experiment, 35% of particles are held (as they are the most weight), and 65% are removed (they are the less weight).

The weights of the retained (k) particles are normalized as follows:

$$w_t^i = \frac{\tilde{w}_t^i}{\sum_{j=1}^k \tilde{w}_t^j} \quad (6)$$

Where;  $w_t^i$  is the normalized weight attributed to each particle.

A resampling phase [16] will be applied as shown in the following pseudocode, Figure (2).

```

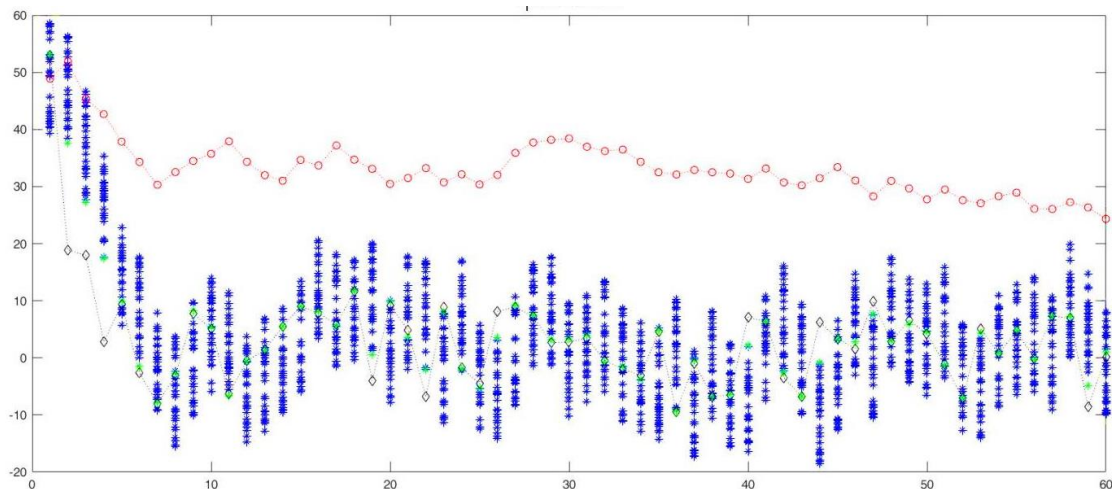
Initialize the Cumulative Sum of Weights:  $c_1 = w_t^1$ 
For  $i = 2 : N$ 
   $c_i = c_{i-1} + w_t^i$ 
End for
For  $j = 1 : N$ 
   $u_j = u_1 + \frac{(j-1)}{N}$ 
  While  $u_j > c_i$ 
     $i = i + 1$ 
  End while
   $w_t^j = \frac{1}{N}$ 
End for

```

**Figure 2.** Pseudocode describing the resampling phase which is used by the Particle Filter.

In this case, and according to its normalized weight, each particle gives its corresponding successors at moment  $(t + 1)$ . Hence, the more the particle weight the more successors it generates. At any iteration, the number of all particles has to meet a predefined constant ( $N$ ). Consequently, a cloud of the fittest particles is created for each new moment, and a new estimation process to be fired.

Before applying the probabilistic method proposed here to some standard datasets in order to evaluate its performance compared with some other existing approaches, let's first prove its robustness when it is used with a randomly generated scenario (including the selection of the three parameters  $B_1$ ,  $B_2$ , and  $B_3$ ), as it is shown in Figure (3). In this case, we suppose for example a prediction scheme for 60 successive days; the starting point was randomly selected. Between the second and fourth day, a sudden and vast change takes place between the predicted states, which are calculated according to the linear model explained in equation (1) and shown as small red circles on Figure (3), and the real values which are shown as small black diamonds on the same figure. The clouds (the blue stars), which are produced using our approach (MMPF) and composed of 30 particles per day, converge rapidly towards the real values while the linear model seems a naïve approach that accumulates a lot of errors over all the considered period. Therefore, it diverges away from the curve of real values.



**Figure 3.** Red circles are the calculated values according to the linear model explained in equation 1. Black small diamonds are assigned to the real values. Blue stars are the particles; the green stars are the most weighted particles, i.e. the nearest particles to their corresponding real values for each day.

### **III. RESULTS AND ANALYSIS**

To compare the performance of our approach, suggested in this paper (MMPF), with the performance of some other existing techniques like Exponential smoothing (ES), Multilayer perceptron ANN (MLP), Fuzzy function (FF), Fuzzy time series network (FTS-N), and Type -1 recurrent intuitionistic fuzzy functions (T1-R-IFF), we have to use the same time-series datasets already used by all of them. These datasets are:

- IEX (Istanbul Stock Exchange Index): Daily observed elements for the first six months between 2009 and 2013.
- TAIEX (Taiwan Stock Exchange): Daily observed elements between 1999 and 2004.
- ABC (The Australian Beer Consumption): Quarterly observed elements between 1956 and 1994.

The evaluation criterions considered here are the Root-Mean-Squared Error (RMSE), the Mean Absolute Percentage Error (MAPE), and the Correlation Coefficient (R).

1. Our probabilistic-based method (MMPF) is first tested with the first group of datasets (IEX). It gives smaller errors (RMSE and MAPE) and a better correlation coefficient (R) compared with the results determined by all the upper-mentioned existing methods which were calculated for only 15 test data from each dataset (these results were quoted from [17]), while in our study we test our approach for the total length of each dataset as it is shown in the three Tables (1, 2, and 3). If we consider just 15 test data, better results could be determined. All operations achieved here are carried out using MATLAB. In order to show an example illustrating how our approach is working, Figure (4) represents the forecasting for the total length of the dataset (IEX - 2009) which includes 103 days. This experiment requires at least 200 distributed particles per day. The same number of particles is considered to calculate the three performance criteria (RMSE, MAPE, and R) for all the other datasets (IEX – 2010, 2011, 2012, and 2013) as it is illustrated in Tables (1, 2, and 3). The bigger the number of particles, the better the performance is. This number should be bounded by an experimental limit to always keep an acceptable balance between reliable performance and minimal running time.
2. For the second dataset (TAIEX) which was daily observed between 1999 and 2004 and composed of six tables, one table per year, our probabilistic approach is compared with the results of a group of the best and newest existing techniques according to the performance criterion (RMSE) as it is illustrated in Table (4), this table was quoted from [17, 1, 3]. This comparison leads us to conclude that the performance of our probabilistic method is much better than all the other existing techniques. The Mean absolute percentage error (MAPE) is provided for our approach (Table 5) while it is unfortunately unavailable for the other techniques. The calculated correlation coefficient according to our approach doesn't break below the value of 0.99. Once again, 200 particles per day were used to give the highly reliable forecasting performance shown in Figure (6).
3. Finally, our probabilistic technique is going to be tested with the third dataset called ABC which is composed of 148 values observed quarterly between 1965 and 1994. Table (6) proves the high forecasting performance of our method when it is compared with some other existing methods. The performance criterions (RMSE, MAPE and R) are calculated for the last 16 elements from the dataset, similarly to the other existing methods, then for the total length of the dataset as it is shown in Table (6). 200 particles per day were used to give the forecasting diagram shown in Figure (7). For all the upper-mentioned tests, the MMPF was applied to each dataset for 100 successive iterations; the corresponding results illustrated in tables are the averages of all attempts.

**Table 1.** For IEX; the RMSE is determined for all existing methods between 2009 and 2013 and compared with the corresponding values which are calculated according to the approach (MMPF).

Year	Length of dataset	ES (15 test)	MLP (15 test)	FF (15 test)	FTS-N (15 test)	T1-R-IFF (15 test)	MMPF (Total length of data)
2009	103	540.21	525.73	534.13	514.56	450.185	207.8767
2010	104	1611.5	1603	1852	1357.4	1314.228	541.7540
2011	105	1129.7	1095.7	1145.6	916.54	872.1253	753.7474
2012	105	620.83	783.35	1037.6	581.71	510.6038	445.3562
2013	105	1268.7	1232.5	1278.6	1207.9	1016.646	747.9867
Mean		1034.19	1048.06	1169.59	915.62	832.76	539.3442

**Table 2.** For IEX; the MAPE is determined for all existing methods between 2009 and 2013 and compared with the corresponding values which are calculated according to the approach (MMPF).

Year	Length of dataset	ES (15 test)	MLP (15 test)	FF (15 test)	FTS-N (15 test)	T1-R-IFF (15 test)	MMPF (Total length of data)
2009	103	0.012	0.0114	0.0438	0.0112	0.0096	0.0044
2010	104	0.022	0.0220	0.0264	0.0202	0.0197	0.0071
2011	105	0.015	0.0146	0.0156	0.0121	0.0116	0.0092
2012	105	0.0088	0.0117	0.0161	0.0087	0.0074	0.0062
2013	105	0.109	0.0107	0.0108	0.0106	0.0091	0.0065
Mean		0.01374	0.014	0.02254	0.01256	0.01148	0.0067

**Table 3.** For IEX; the correlation coefficient (R) is determined for all existing methods between 2009 and 2013. This coefficient doesn't break below 0.99 for all datasets (all years) when it is calculated according to our approach.

Year	ES (15 test)	MLP (15 test)	FF (15 test)	FTS-N (15 test)	R-T1FF (15 test)
2009	0.881914	0.877104	0.885241	0.886303	0.902892
2010	0.493117	0.49661	0.428723	0.510228	0.683963
2011	0.786252	0.800986	0.766808	0.816094	0.81248
2012	0.912444	0.911624	0.904967	0.903832	0.918389
2013	0.779042	0.784258	0.790284	0.805135	0.87873

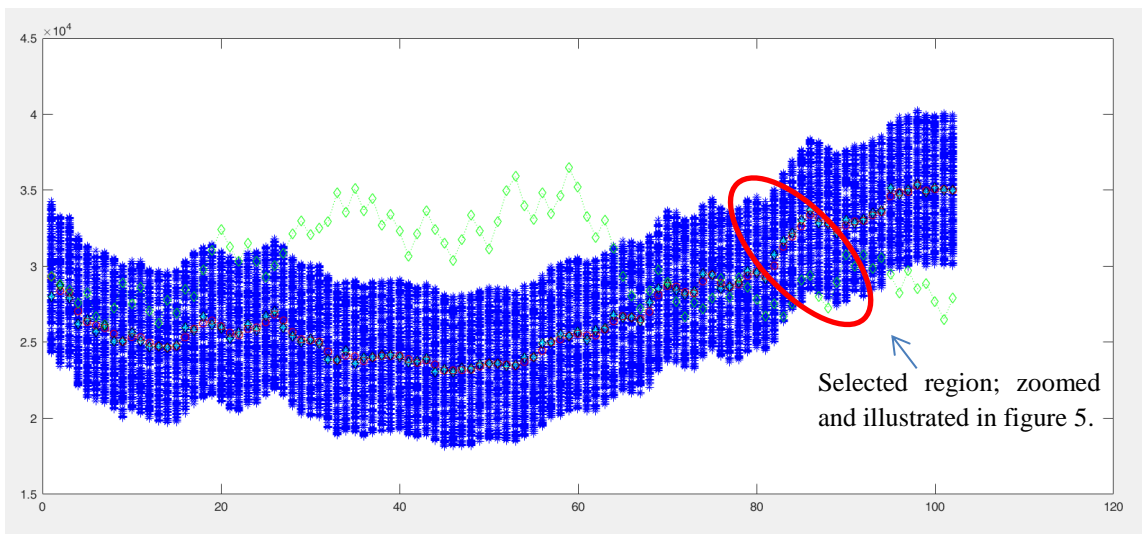
**Table 4.** For TAIEX; the RMSE is determined for all existing methods between 1999 and 2004 and compared with the corresponding values which are calculated according to the approach (MMPF).

Year	Chen et al. (2012)	Chen and Jian (2017)	Chen and Phuong (2017)	Tak et al. (2018)	Tak (2020)	MMPF
1999	99.87	101.82	99.97	98.33	97.81	72.54
2000	119.98	128.95	126.59	128.18	122.23	95.72
2001	114.47	110.66	110.17	106.48	106.81	72.37
2002	67.17	60.41	61.62	65.14	64.24	55.32
2003	52.49	50.65	53.01	52.38	51.5	41.14
2004	52.27	52.86	53.28	53.78	52.79	46.24
Mean	84.37	84.23	84.11	84.05	82.56	63.88

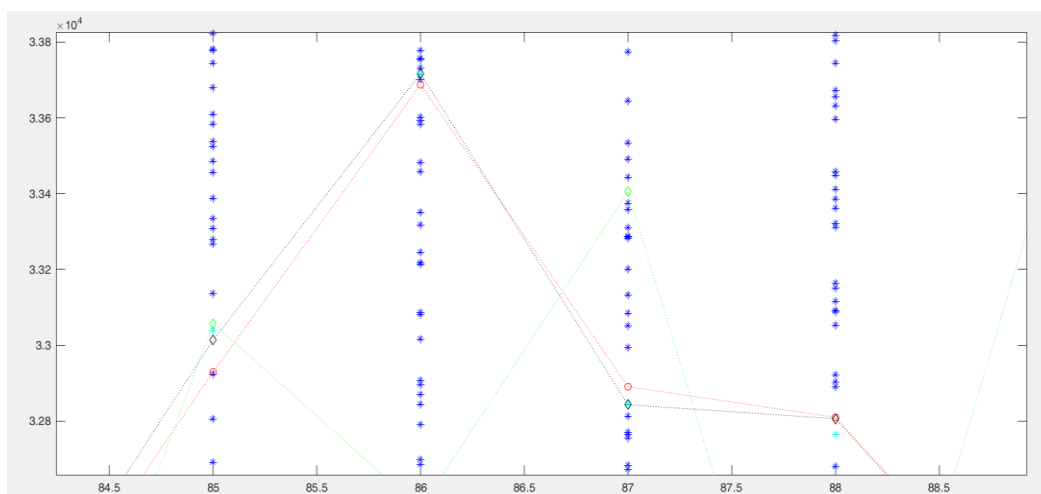


**Table 5.** For TAEIX; the MAPE is calculated according to the approach (MMPF) between 1999 and 2004

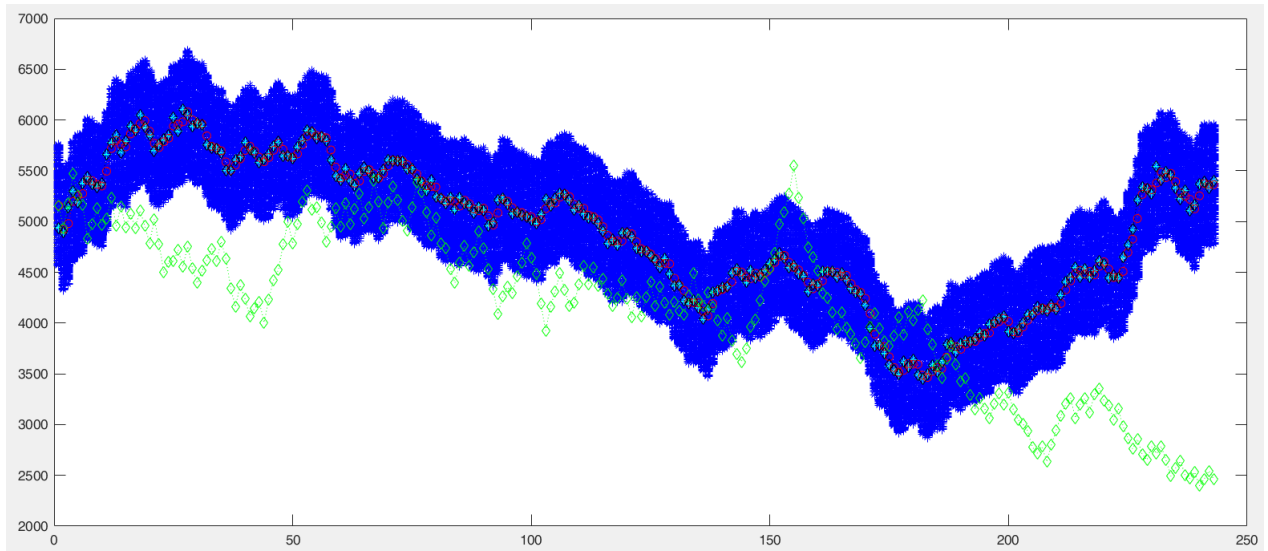
Year	MMPF
1999	0.0072
2000	0.0101
2001	0.0120
2002	0.0080
2003	0.0062
2004	0.0053
Mean	0.0082



**Figure 4.** The forecasting for 103 days for the dataset IEX-2009, 200 particles were used per day.



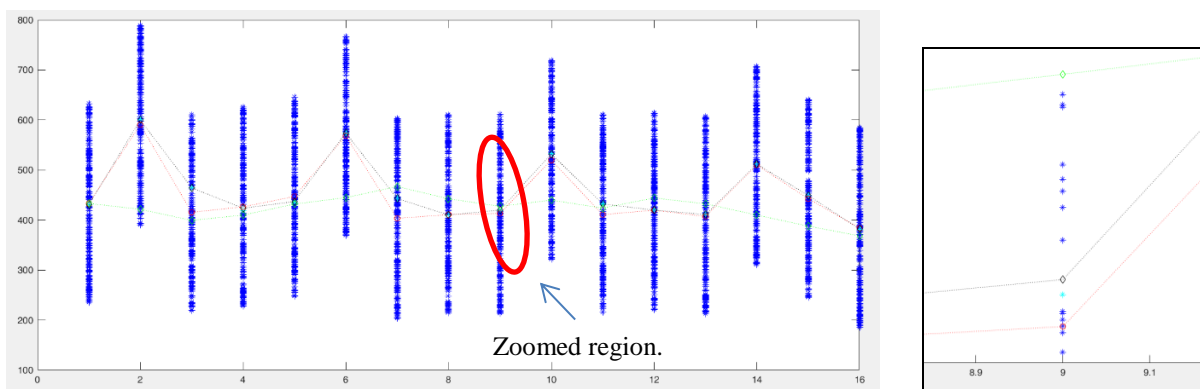
**Figure 5.** A zoomed region from the figure (4), the blue stars are the particles, the small red circle is the main predict particle per day before diffusing the other particles around it. The green star is the most weighted particle per day. The black diamonds are the real values of the dataset. The green diamonds are produced by the simple linear model when used alone.



**Figure6.** Forecasting for the total length of the dataset TAIEX-2001 that includes 245 days. In this experiment 200 particles were also used per day. The blue stars are the particles, the small red circle is the main predict particle per day before diffusing the other particles around it. The green star is the most weighted particle. The black diamonds are the real values of the dataset. The green diamonds are produced by the simple linear model when used alone.

**Table 6.** For ABC; the RMSE and MAPE are calculated for the last 16 elements from the dataset. Then, for the total length of the dataset. The vector of 16 tested elements is:  
 [430.5000, 600.0000, 464.5000, 423.6000, 437.0000, 574.0000, 443.0000, 410.0000, 420.0000, 532.0000, 432.0000, 420.0000, 411.0000, 512.0000, 449.0000, 382.0000]

	ARIMA	FANN	ANFIS	MANFIS	R-T1FF	T1-R-1FFs	MMPF 16 values	MMPF 148 values
RMSE	47.04	24.11	25.05	21.37	19.21	19.84	17.54	14.09
MAPE	0.0949	0.0476	0.0467	0.0401	0.0333	0.036	0.023727	0.026559
R	0.905	0.945	0.939	0.956	0.948	0.951	0.99	0.99



The forecasting diagram for just 16 days of ABC dataset, which is composed of 148 elements

**Fig.7.** In this experiment, 200 particles were used per day. The blue stars are the particles, the small red circle is the main predict particle per day before diffusing the other particles around it. The green star is the most weighted particle. The black diamonds are the real values of the dataset. The green diamonds are produced by the simple linear model when used alone.

## **IV. CONCLUSION**

To predict the fluctuations of stock markets which are mostly regarded as randomly changing environments, a variant of Multiple Model Particle Filter (MMPF) was proposed in this paper. The dynamic model of this filter takes into account three different parameters (economic, political, and natural) that decide the primitive prediction of the next state. Then, (MMPF) produces a cloud of (N) particles randomly distributed around it. To calculate the weights assigned at each moment to all particles we include a probabilistic value that considers all the historical story of the addressed state (whether it tends to move up, down, or keep its value), taking this historical behavior of the studied state into account makes our predictor more stable and always converging towards the real values. Our method was at first tested with a randomly generated virtual scenario that contains a sudden and wide deviation between supposed real values and their corresponding predicted values for some successive moments to prove the reliable performance of this probabilistic-based approach in such cases. Later, it was compared with different existing methods using the same datasets which were already used by all of them. In all cases, our probabilistic method has shown better performance according to the calculated evaluation metrics (RMSE, MAPE, and the Correlation Coefficient).

Even though the probabilistic approach presented here is able to model the uncertainty margin for a cloud of predicted values at the next given moment, more than predicting a single value, which is one of its main advantages, it could be considered a time-consuming method compared to statistical-based techniques. Performing this type of probabilistic-based forecasting in real-time requires utilizing more advanced parallel programming techniques; in this context, FPGA-based embedded systems may represent a good environment to develop many practical implementations in the near future.

## **V. REFERENCES**

- [1] Q. Song and B. S. Chissom, "Forecasting enrollments with fuzzy time series—part ii," *Fuzzy Sets and Systems*, vol. 54, pp. 1–9, 1993.
- [2] F. B. Fitch, "Mcculloch warren s. and pitts walter. a logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. bulletin of mathematical biophysics , vol. 5 (1943), pp. 115–133." *Journal of Symbolic Logic*, vol. 9, pp. 49–50, 1944.
- [3] J.-T. Tsai, P.-Y. Chou, and J.-H. Chou, "Color filter polishing optimization using anfis with sliding-level particle swarm optimizer," *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, vol. 50, pp. 1193–1207, 2020.
- [4] I. B. Türksen, "Fuzzy functions with lse," *Appl. Soft Comput.*, vol. 8, pp. 1178–1188, 2008.
- [5] S. Beyhan and M. Alci, "Fuzzy functions based arx model and new fuzzy basis function models for nonlinear system identification," *Appl. Soft Comput.*, vol. 10, pp. 439–444, 2010.
- [6] N. Tak, "Type-1 recurrent intuitionistic fuzzy functions for forecasting," *Expert Syst. Appl.*, vol. 140, 2020.
- [7] B. Ristic, S. Arulampalam, and N. J. Gordon, "Beyond the kalman filter: Particle filters for tracking applications," 2004.
- [8] J. Wu, Q. Fang, Y. Xu, J. Su, and F. Ma, "Kalman filter based time series prediction of cake factory daily sale," 2017 10th International Congress on Image and Signal Processing, BioMedical Engineering and Informatics (CISP-BMEI), pp. 1–7, 2017.



- [9] C. Yang, W. Shi, and W. Chen, "Comparison of unscented and extended kalman filters with application in vehicle navigation," *Journal of Navigation*, vol. 70, pp. 411 – 431, 2016.
- [10] C. Pan, A. rong Huang, Z. He, C. Lin, Y. Sun, S. Zhao, and L. Wang, "Prediction of remaining useful life for lithium-ion battery based on particle filter with residual resampling," *Energy Science & Engineering*, vol. 9, pp. 1115 – 1133, 2021.
- [11] M. S. Arulampalam, S. Maskell, N. J. Gordon, and T. Clapp, "A tutorial on particle filters for online nonlinear/non-gaussian bayesian tracking," *IEEE Trans. Signal Process.*, vol. 50, pp. 174–188, 2002.
- [12] X. Ping, Q. Chen, G. Liu, J. Su, and F. Ma, "Particle filter based time series prediction of daily sales of an online retailer," 2018 11th International Congress on Image and Signal Processing, BioMedical Engineering and Informatics (CISP-BMEI), pp. 1–6, 2018.
- [13] M. Magris, M. Shabani, and A. Iosifidis, "Bayesian bilinear neural network for predicting the mid-price dynamics in limit-order book markets," *arXiv:2203.03613v1 [econ.EM]*, 7 2022.
- [14] A. Baba, "Advanced ai-based techniques to predict daily energy consumption: A case study," *Expert Syst. Appl.*, vol. 184, p. 115508, 2021.
- [15] S.-M. Chen and B. D. H. Phuong, "Fuzzy time series forecasting based on optimal partitions of intervals and optimal weighting vectors," *Knowl. Based Syst.*, vol. 118, pp. 204–216, 2017.
- [16] S. A. Alam and O. Gustafsson, "Improved particle filter resampling architectures," *Journal of Signal Processing Systems*, vol. 92, pp. 555–568, 2020.
- [17] S.-M. Chen and W.-S. Jian, "Fuzzy forecasting based on two-factors second-order fuzzy-trend logical relationship groups, similarity measures and pso techniques," *Inf. Sci.*, vol. 391, pp. 65–79, 2017.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Dijital Oyun İçerikli Tezlerin Bibliyometrik Analizi

 Hicran Hanım HALAÇ<sup>1</sup>  Veli ÖĞÜLMÜŞ<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Mimarlık Bölümü, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, TÜRKİYE

<sup>2</sup> Mimarlık Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ogulmus@itu.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.1026672

### Öz

Dijital oyunların her yaşta kullanıcıya hitap edebilmeleri nedeniyle toplum üzerinde önemli etkileri vardır. Dijital oyun süreçleri, sadece oyun tasarımcıları veya bu süreçte yer alan kişileri değil akademik çevreyi de etkisi altına almaktadır. Dijital oyunları konu edinen akademik çalışmalar son dönemde oldukça popüler bir hale gelmiştir. Türkiye’de dijital oyun ve etkileşim teknolojileri gibi konularda genişleyen lisans programlarının açılması sonucu olarak lisansüstü tez çalışmalarında da oyun içerikli tezlerin nicelikleri artmaktadır. Bu çalışmanın ana amacı, dijital oyun içerikli tez çalışmalarının bibliyometrik analizini yapmaktır. Bunun için Yöktez Ulusal Tez Arşivi’ndeki “Oyun Tabanlı Öğrenme”, “Ciddi Oyunlar”, “Mobil Oyunlar” ve “Video Oyunlar” anahtar kelimeleriyle doğrudan bulunan 168 tez incelenmiştir. Elde edilen tezlerin künyeleri veri toplama tablosunda bir araya getirilmiştir. Uygulamalı pratiğe sahip oyun süreçlerinin bulunduğu 24 tez daraltılmış örneklem olarak belirlenmiştir. Bu tezlerin öncelikle künye analizleri, devamında örneklem analizleri yapılmış ve son olarak tezlerin veri toplama yöntemleri ve veri analiz yöntemleri çözümlenmiştir. Analizler sonucunda, var olan lisansüstü akademik çalışmalar üzerinden bir takım tespitler yapılmış ve gelecekteki çalışmalar için öneriler sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Mobil oyunlar, Oyun tabanlı öğrenme, Video oyunlar, Ciddi oyunlar, Bibliyometrik analiz

## Bibliometric Analysis of Dissertations Containing Digital Game Processes

### ABSTRACT

Because digital games can appeal to users of all ages, they have a significant impact on society. Digital game processes affect not only game designers or the people involved in this process, but also the academic environment. Academic studies on digital games have become very popular recently. As a result of expanding undergraduate programs on subjects such as digital games and interaction technologies in Turkey, the quantity of theses with game content increases in postgraduate thesis studies. The main purpose of this study is to make a bibliometric analysis of digital game thesis studies. For this, 168 theses found directly on the Yöktez National Thesis Archive with the keywords "Game Based Learning", "Serious Games", "Mobile Games" and "Video Games" were examined. The tags of the obtained theses were brought together in the data collection table. Twenty-four theses, in which there are game processes with applied practice, were determined as a narrowed sample. First of all, the imprint analysis of these theses, followed by sample analysis, and finally, the data collection methods and data analysis methods of the theses were analyzed. As a result of the analysis, some determinations were made on the existing postgraduate academic studies and suggestions for future studies were made.

**Keywords:** Mobile games, Game-based learning, Video games, Serious games, Bibliometric analysis

# I. GİRİŞ

Dijital oyunları inceleme sürecinde öncelikle oyunların öğretilerinden ve deneyimlerinden bahsetmek gerekir. Oyunun bir takım karakteristik özellikleri bu kavramı daha ilgi çekici hale getirebilmektedir. Oyun keyfi olarak tercih edilmekte, bu keyfi tercih sonucu alınan zevk ihtiyaca dönüştüğünde oyun emredici role bürünebilmektedir [1]. Oyuna kullanıcı tarafından isteğe bağlı olarak katılım sağlanır ve bu aşamadan sonra oyunun kuralları devreye girmektedir. Oyunun sorumluluk duyması ve sağduyu beslemesi gereken olgu insan ihtiyaçlarıdır. Homo Ludens isimli eserde Huizinga yeryüzünde insana dair her şeyin başlangıcında oyunun olduğunu savunmaktadır. Oyun kurgusal olan, gündelik hayattan ayrılan ve böylelikle oyuncuyu kendine çeken bir eylemdir. Belirli bir zaman ve mekân ölçüğünde gerçekleşen, her türlü maddi çıkardan uzak, keyfi ve özgür bir eylemdir. Belirli kurallar dahilinde oynanır, oyuncuyu bazen coşturur bazen kendinden geçirir [1].

Oyun tasarımcıları net bir sınırı olmayan rahatlıkla yapılabilen sanal bir uzayı bağlam olarak ele alırlar ve bu bağlam yerçekimi gibi bir fenomene bağlı kalmadan müdahaleye açık durumdadır [2]. Yani oyun mekanları sınırları olmayan bir bağlamda daha özgür şartlarda tasarım sürecine açık bir alandır. Fakat oyun tasarım süreçlerinde yer alan unsurlardan olan konu, senaryo, görsel tasarım, yazılım, ses ve müzik gibi birçok farklı disiplinden uzmanlık gerektiren bir arka plana ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da oyun tasarım süreçlerinde birden çok disiplinin uğraşının olduğunu göstermektedir. Ele alınan bu disiplinlerin birbirinden karakteristik olarak ayrılan değerlerine, literatürleri ve kültürel özelliklerine dair anlaşmazlıkları oyun tasarım dahilinde çözümlenmelidir [3]. Oyun tasarım süreçlerinde genel kapsamda sanal evrenler ortaya çıkarılmaktadır. Mimari dünyaya hakimiyet, insan mekân ilişkilerini anlamlandırabilmek bu süreçte tasarımcılara muazzam destek sağlamaktadır [4].

Video oyunlar terminolojisinde 'level tasarımı' olarak adlandırılan konsept tasarım sürecinde ise senaryonun oluşumu, görevlerin belirlenmesi, diğer oyun mekanizmalarının oturtulması gereken, eskizlerin ve fiziksel modellerin gerçekleştirilmesi sağlanan oyun temelleri atılmaktadır [5]. Bilhassa üçboyutlu oyunlarla birlikte mekânın hacim kazanmasıyla, oyun tasarımlarında mekân dinamikleri önem kazanmaktadır. İster ikiboyutlu düzlemdeki mekânın temsiliyeti olsun, isterse metin bazlı oyunlardaki metin-içerik ilişkisi olsun mekânın bulunduğu tüm oyunlarda mekana dair niyet, algı ve kullanım oyun tasarım problemi içerisinde yer alan konulardır. Dijital oyun çerçevesinde mekânsal algının önemi oldukça fazladır. Kullanıcılar oyun içerisinde tasarlanan mekân ölçüsünde yer alabilirler ve yine bu ölçüde oyuna anlamlar yükleyebilirler. Dijital oyunlar aynı zamanda geçmiş dönemler ait belge görevi de taşımaktadırlar. Yansıttıkları kültürel değerlerle, barındırdıkları kültürel miras mekanlarıyla, aktardıkları hikayelerle ve taşıdıkları diğer unsurlarla kültürel bir bakış açısı da getirmektedirler.

Mekân tasarım süreçlerini içeren dijital oyunlar, son dönemde bir çok çevreyi etkilemektedir. Her yaş kesiminden kullanıcıya sahip oyunların dijital dünyada farkındalık oluşturma, toplumu bilinçlendirme gibi görevleri de mevcuttur. Bu gibi konularda akademik çevrenin de ilgisini çekmeyi başarmış dijital oyun çalışmaları, Türkiye'de lisans ve lisansüstü çalışmalar için de bir kaynak olmayı başarmıştır. Özellikle birçok disipline ait bu konudaki lisansüstü tezlerin sayısı her geçen gün artmaktadır.

Bu çalışmanın ana amacı YÖKTEZ ulusal tez arşivi üzerinden bu temayı karşılayan dört temel anahtar kelimeyle doğrudan yapılan arama sonucu elde edilen tezlerin bibliyometrik analizini yapmaktır. Çalışmada cevap aranan sorular şunlardır:

- Dijital tez konulu çalışmalar en çok hangi üniversitelerde yapılmaktadır?
- Bu tezlerin sayıları yıllara göre nasıl değişim göstermektedir?
- Tezlerin enstitülere göre dağılımı nasıldır?
- Tezlerin yazın dillerine, danışman unvanlarına, çalışma tiplerine ve sayfa sayılarına göre dağılımları nasıldır?

- Tezlerin araştırma desenleri ve dijitallik süreçlerine göre dağılımları nasıldır?
- Tezlerin anahtar kelime dağılımları nasıldır?
- Tezlerin örneklem analizleri neleri ortaya çıkarmaktadır?
- Tezlerin veri toplama yöntemleri ve veri analiz yöntemleri çözümlenmeleri neleri ortaya çıkarmaktadır?

Bibliyometrik analizi anlayabilmek için öncelikle bibliyometri kavramını çözümlenmek gerekmektedir. Bibliyometri kavramı, belirlenmiş bir dönemde ve bölgede, belirli bir alana ait, bu bölgedeki kişiler ve kurumlar tarafından üretilen, yayın modellerini ve bu modeller arasındaki ilişkileri matematiksel ve istatistiksel olarak analiz etmeyi karşılamaktadır [6]. Bir başka deyişle, matematiksel ve istatistiksel metodların iletişim, medya kanalları, kitaplar ve yayınlara uygulanmasıdır [7]. Bibliyometrik analiz, özellikle belirli veri tabanlarına ait makale ve tezlerin matematiksel ve istatistiksel olarak çözümlenmesinde kullanılmaktadır.

Türkiye’de dijital oyunlar üzerine hazırlanan lisansüstü tezlerin ele alınarak incelendiği bibliyometrik ve sistematik araştırmalara bakıldığında Köse ve Çilingir Ük’ün (2019) çalışmasına rastlanmaktadır. “Oyunlaştırma Üzerine Yapılan Sosyal Bilimler Alanındaki Tezlerin Bibliyometrik Analizi” isimli çalışmada süreç sadece Sosyal Bilimler tezleri ile sınırlandırılmıştır. Analiz aşamasında ele alınan 15 adet tezin analizleri uygulama ve araştırma alanları, değişkenler, yöntem ve sonuç başlıkları altında tablolastırılarak yapılmıştır [8].

Türkiye dışı yayınlara bakıldığında ise genellikle konunun ‘oyunlaştırma’ başlığı altında incelemeye alındığı görülmektedir. ‘Gamification and e-learning for young learners: A systematic literature review, bibliometric analysis, and future research agenda’ isimli çalışmada öğrenciler için ortaya çıkan oyunlaştırma ve e-öğrenme eğilimlerinin bir incelemesini sunulmaktadır. Çalışma sistematik literatür taramasını ve bibliyometrik analiz kısımlarını iki ayrı parçada ele almaktadır [9]. ‘The use of gamification in education: a bibliometric and text mining analysis’ isimli çalışmada ise eğitimde oyunların kullanılması konusunda konunun güncel araştırmalarını ve evrimi hakkında en son durumu resmetmek istenmiştir. Bunun için yararlı güncel bilgiler sağlamak amacıyla bibliyometrik, sosyal ağ ve metin madenciliği analizleri kullanılmıştır [10]. ‘State of Research on Gamification in Education: A Bibliometric Survey’ isimli çalışma ise son yıllarda, eğitimde oyunlaştırma alanında hızlı bir bilimsel çıktı artışının ortaya çıkmasından ötürü bibliyometrik bir yaklaşım kullanarak bu çıktıların temel özelliklerini belirlemeye çalışmıştır. Veri kaynağı olarak Google Scholar, Scopus ve Web of Science kullanılmıştır [11]. ‘Educational Gamification from 1995 to 2020: A bibliometric analysis’ isimli çalışma 1995’ten 2020’ye kadar Web of Science’da yayınlanan 4059 akademik çalışmaya dayanan mevcut çalışma, yayınların yıllık çıktısı, en iyi 15 kurum ve alt bölüm, en etkili 10 ülke, önde gelen 15 dergi ve 20 etkili bilim insanı dahil olmak üzere ilgili bilgileri bildirmektedir [12].

Araştırmada kaynak taraması için dört farklı anahtar kelimedenden yararlanılmıştır. Bunlar “Oyun Tabanlı Öğrenme (Game Based Learning)”, “Mobil Oyunlar (Mobile Games)”, Ciddi Oyunlar (Serious Games)” ve Video Oyunlar (Video Games)” olarak belirlenmiştir. Bu anahtar kelimelerin tez adlarında doğrudan aratılmasıyla elde edilen 168 adet tez incelenmiştir Bu inceleme öncelikle tez künyelerine odaklanmış ardından tezlerin örneklemelerine göre, yöntemlerine göre analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre birtakım değerlendirmeler ve öneriler dile getirilmiştir.

## **II. KAVRAMSAL ÇERÇEVE**

### **A. MEKAN ALGISI VE DİJİTAL OYUNLAR**

Bilgisayar oyunlarının 2D ve metin tabanlı dönemlerden itibaren 3D görüntülü süreçlere dek gelişim ve tarihi süreci incelendiğinde içerisinde bir mekan ya da mimari yapının mutlaka bulunduğunu görmekteyiz. Bu durum dijital oyun analizleri esnasında mekanların önemini ortaya koymaktadır.

Oyunların mekansal analizleri yapılırken de literatürde yer alan bazı oyun mekânı yaklaşımları karşımıza çıkmaktadır.

Oyunlar ilk olarak yersel (bağlamsal) olarak mekân değeri taşıyabilmektedirler. Bu nedenle oyun mekanlarına yersel olarak yaklaşımlar mevcuttur. Bunların birincisi olasılık mekânı yaklaşımıdır. Oyun oynayan kişiler oyun mekanları içerisindeki olası eylemlerini gerçekleştirir, bu mekanlardan içsel anlamlar çıkarır. Olasılık mekânı da oyuncunun eylemleri ile anlam oluşturan etkileşimli bir sistemdir. Bu işlevsellik oyuncuya yönelme ve keşif imkânı sağlar [3]. Büyü çemberi yaklaşımı ise özel kurallar dahilinde oluşturulmuş alışıldık dünya içerisindeki kalıcı olmayan dünyalara atfedilir. Ekstra bir eylem performansı gerektiren veya bu eylemlere dayandırılan mekanları tanımlar [1].

Öte yandan oyun mekanlarına getirilen bir diğer yaklaşım ise simgesel (alegorik) bakış açısidir. Dijital oyunlardaki mekanlar, fiziksel mekanların temsiliyetleridir. Yani alegorik(simgesel) bir bakış açısı da geliştirilmiştir. Oyunlarda var olan bütün nesnelere bilgi manipülasyonu sonucu kendisi haricinde başka şeyleri temsil ederler [13]. Bir diğer yaklaşım olan öyküsel yaklaşımda ise oyunların, hikâye anlatımının çevresel şekilde yer aldığı öyküsel mekanlar olduğu savunulmaktadır. Bu yaklaşıma göre oyunlar sıklıkla bir mekânın anlattığından daha geniş öykü sistemlerinin içinde var olmaktadır. Çevresel biçimde anlatılan oyunun hikayesi hem işlevsel hem de strüktürel biçimde içerisinde saklı anlamlar içermektedir [14].

Tipolojik yaklaşımda ise oyun mekanlarındaki kullanımların kullanım biçimlerinden bahsedilmektedir. Bu yaklaşıma göre oyun mekanlarının temsiliyetlerinde farklı özellikler kullanmak mümkündür. Tipolojik olarak, oyunlar mekânın görsel olmadığı metin tabanlıdan, sağa kaydırmalı oyunlar veya üçboyutlu oyunlardan bahsedilebilir. Mekânın niteliğini belirleyen şey de buradaki derinliğin sunuluş biçimidir [15]. Bunun yanında üç boyutlu temsiliyetlerde perspektif de önem kazanmaktadır ve boyutsal da bir yaklaşım ortaya konmaktadır. Gözlerimiz, reel dünyada fiziksel özellik taşıyan mekanları bir görüntüler serisi olarak betimlemektedir. Dolayısıyla ortaya çıkan deneyimden sadece görüntü perspektifinde yaklaşmak mümkün olmaktadır. Oyunun boyutu da oyuncunun mekân içerisindeki dolaşımını doğrultusunda üretilmektedir. Birinci şahıs perspektif, doğrudan oyun karakterinden oyunun oynanma durumunu açıklarken, keyfi perspektif, oyuncunun dışarıdan görülmesini ve hibrit perspektif ise bunların karışımını karşılar. Genel olarak birinci şahıs perspektifi direkt karakterinden bakış açısından gördüğü için fiziksel deneyim; keyfi perspektif sanal deneyim ve hibrit perspektif ise hem fiziksel hem de sanal deneyim olarak nitelenmektedir [16].

Nitelik yaklaşımı mimari oyunların mekansal niteliklerini analiz etmek için bir araç olarak tanımlanmaktadır. Oyun mekânının şekillenmesini, oynanış ve oyun mekânının etkileşimi tanımlamaktadır. Bu bağlamda altı farklı nitelikte oyun mekânı bulunmaktadır. Meydan okuyucu mekân, rekabet mekânı, düğümsel mekân, kodlanmış mekân, yaratım mekânı ve arkaplan. Oyunlarda mimarinin kullanımında iki tip fonksiyon bulunmaktadır. Mimarın oyunlardaki temel fonksiyonu, oyuncuya meydan okuma deneyimini yaşatmak, olası eylemleri biçimlendirmek; kısaca oynanışı desteklemektedir. İkincil fonksiyonu ise, kendi yöntemleri ile oyuncuyu bilgilendirme ve eğlendirmektir.

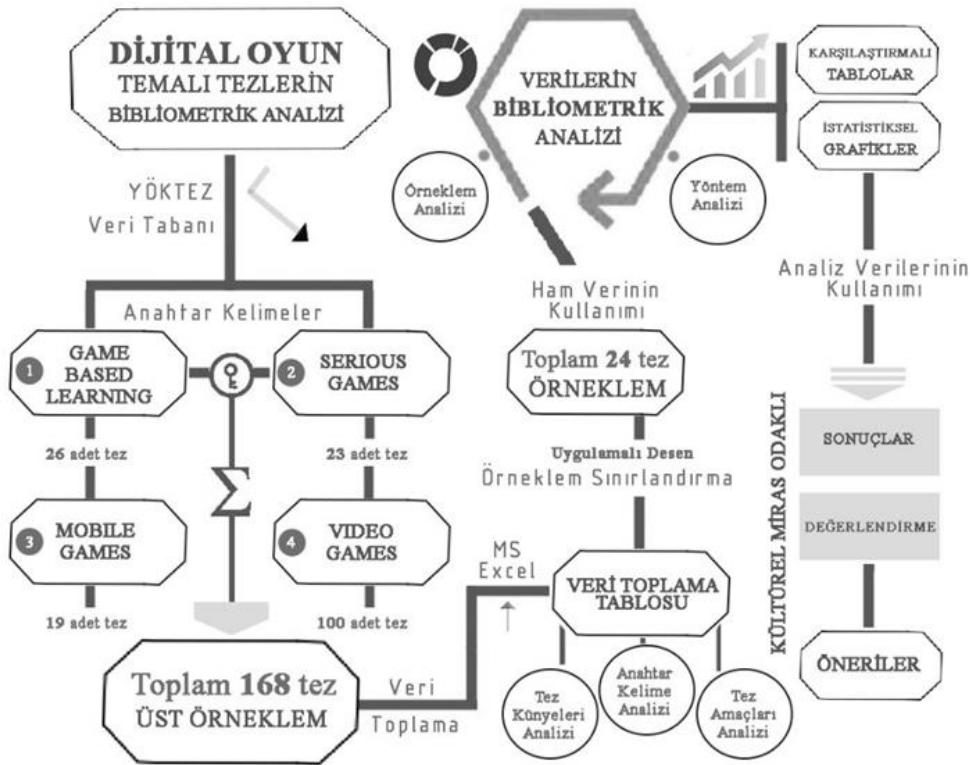
## **B. OYUN VE KÜLTÜREL MİRAS**

Kültürel içerikler çok çeşitlidir. Bir tarafta, değerli olduğu düşünülen tarihi yerler ve binalar, anıtlar, belgeler, sanat eserleri, makineler ve diğer eserler gibi fiziksel veya "somut" kültürel miraslar bulunmaktadır. Bununla beraber doğal çevre de aynı zamanda bir toplum mirasının önemli bir parçasıdır. Doğal miras, peyzaj, flora ve faunanın yanı sıra jeolojik, paleontolojik ve morfolojik unsurları içerir. Bir mekânın mimari ve sanatsal mirasıyla birlikte var olan bu unsurları, giderek artan bir ilgi gören kültür turizminin hedefidir ve kültürel içeriğin ana parçalarıdır. Bununla birlikte, bir kültürü derinlemesine karakterize eden ve fiziksel olmayan bir doğaya sahip olan, "somut olmayan kültürel miras" olarak adlandırılan birçok başka faktör de bulunmaktadır. Bu yönler sosyal değerleri ve gelenekleri, görenekleri, felsefi değerleri ve dini inançları, sanatsal ifadeyi, dili ve folkloru içerir [16]. Somut olmayan mirasın korunması göreceli olarak somut kültürel mirasa göre daha zordur.



Dijital oyunlar kültürel farkındalık oluşturmak amacıyla her yaşta kesimin ilgisini çekebilecek düzeyde kullanılabilir. Kültürel farkındalık, geçmiş olayların o toplum üzerindeki etkisini unutmadan, bir toplumdaki dil, gelenek ve görenekler, manevi inançlar, folklor ve davranış kuralları dahil olmak üzere özellikle somut olmayan mirasa odaklanır [17]. Kültürel farkındalık amaçlı oyunlar dışında tarihi rekonstrüksiyon amacıyla tasarlanan oyunlar da bulunmaktadır. Bu kategorideki oyunlar, geçmişte meydana gelen belirli bir tarihsel dönemin, olayın veya sürecin aslına uygun olarak yeniden inşasına odaklanır; arkeoloji, sanat, sosyoloji ve siyaset kavramları da işin içine alırlar.

### **III. MATERYAL VE METOT**



*Şekil 1. Araştırmanın materyal ve metot diyagramı.*

Bu tezde dijital oyun temalı tezlerin bibliyometrik analizinin yapılırken YÖKTEZ veri tabanı kullanılmış olup, taramalar dört anahtar kelime üzerinde yapılmıştır. Belirlenen anahtar kelimeler hem İngilizce hem de Türkçe olarak taranmıştır. “Game Based Learning” veya “Oyun Tabanlı Öğrenme” ile 26 adet teze, “Serious Game” veya “Ciddi Oyunlar” ile 23 adet teze, “Mobile Games” veya “Mobil Oyunlar” ile 19 adet teze, “Video Games” veya “Video Oyunlar” ile 100 adet teze ulaşılmıştır. Toplamda 168 tez incelenmiştir (Şekil 1).

Detaylı incelemeler sonucu bu tezlerin 24 tanesinin dijital oyun süreçlerini içeren uygulamalı pratiğe sahip oldukları görülmüştür. Bu nedenle daraltılmış örneklem olarak belirlenmiş olan bu 24 tez üzerinden daha detaylı örneklem ve yöntem analizlerinin yapılması amaçlanmıştır. Veri toplama sürecinde doküman inceleme yönteminden yararlanılmış ve veri tabloları oluşturulmuştur. Dört farklı anahtar kelime için oluşturulan dört farklı tablo ve hepsini bir arada toplayan ana veri tablosu oluşturulmuştur. Bu tablolarda her tez için künyelerine ait bilgiler (yayın dili, yazar, tez danışmanı, anahtar kelimeler, sayfa sayıları, üniversiteler, enstitüler, anabilim dalları, çalışma tipleri, yayınlanma yılları, erişim durumları, araştırma desenleri) yer almıştır. Ayrıca örneklem ve yöntem analizleri için de ayrı veri tabloları oluşturulmuştur.

## **IV. BULGULAR**

### **A. TEZLERİN KÜNYE ANALİZLERİ**

İlk olarak Yöktez aracılığıyla dört anahtar kelime taratılarak ulaşılan 168 tezin künyeleri analiz edilmiştir. Bu tez çalışmalarının yapıldığı üniversitelerin dağılımı yapılmıştır. Toplamda 58 adet üniversitede bu çalışmaların yapıldığı tespit edilmiştir. Bu üniversitelerin arasında en çok çalışma çıkaranlar listelenmiştir. Buna göre Bahçeşehir Üniversitesi bu alanda en çok çalışmaya sahip olan üniversite olduğu görülmektedir.

Toplamda 28 adet çalışmanın yapıldığı üniversitede “Game Based Learning” anahtar kelimesiyle yapılan beş adet çalışmaya, “Mobile Games” anahtar kelimesiyle yapılan dört adet çalışmaya, “Serious Game” anahtar kelimesiyle yapılan iki adet çalışmaya ve “Video Game” anahtar kelimesiyle yapılan toplam on yedi çalışmaya ulaşılmıştır. Bahçeşehir üniversitesini toplamda on beş çalışmayla ODTÜ, on çalışmayla Hacettepe Üniversitesi, sekiz çalışmayla Anadolu Üniversitesi, yedi çalışmayla İstanbul Üniversitesi izlemektedir (Tablo 1).

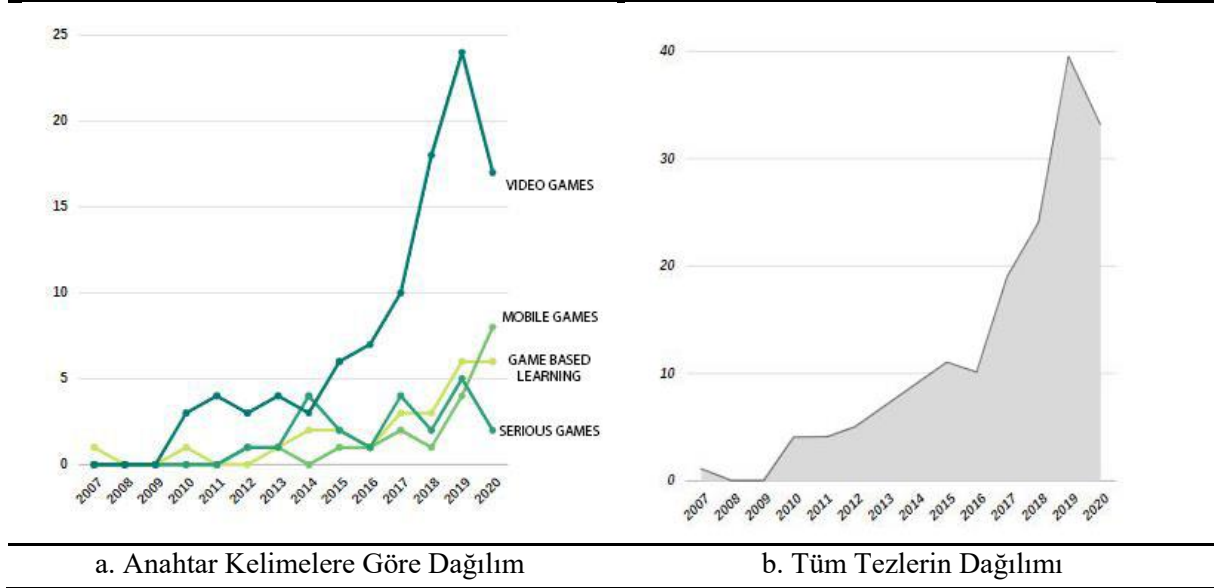
*Tablo 1. En çok tez çıkaran üniversitelerin anahtar kelimelere göre dağılımları.*

	<b>Üniversite Adı</b>	<b>Game Based Learning</b>	<b>Mobile Games</b>	<b>Serious Games</b>	<b>Video Games</b>	<b>Toplam Sayı (N)</b>
<b>1</b>	Bahçeşehir Ün.	5	4	2	17	28
<b>2</b>	ODTÜ	0	4	5	6	15
<b>3</b>	Hacettepe Ün.	1	0	2	7	10
<b>4</b>	Anadolu Ün.	1	0	1	6	8
<b>5</b>	İstanbul Ün.	0	1	0	6	7
<b>6</b>	İTÜ	0	2	0	4	6
<b>7</b>	Boğaziçi Ün.	0	0	3	3	6
<b>8</b>	Gazi Ün.	2	0	1	2	5
<b>9</b>	Marmara Ün.	0	1	0	4	5
<b>10</b>	İstanbul Bilgi Ün.	0	0	0	5	5

Tez sayılarının yıllara göre değişimleri incelendiğinde, analiz edilen tezlerin niceliklerinin 2007 ve 2020 yılları arasında genel bir artış trendinde olduğu görülmektedir. Özellikle “Video Games” anahtar kelimesiyle ulaşılan tezlerdeki yükseliş eğilimi diğer çalışmaların çok daha fazla önünde olduğu anlaşılmaktadır. “Serious Game” çalışmalarında ise geçen yıllara rağmen net bir yükseliş saptanmamakta ve stabil bir seyir görülmektedir.

Öte yandan “Mobile Games” anahtar kelimeli çalışmaların son iki yılda keskin bir yükseliş trendine girdiği de saptanmaktadır (Tablo 2a). Tüm tezlerin birlikte incelendiği grafikte görülen yıl artışıyla meydana gelen ivmelenme dijital oyun çalışmalarının son yıllardaki popülerliğini de ortaya koymaktadır (Tablo 2b). 2016 yılından itibaren tez sayılarının katlanarak artışı 2019 yılına kadar sürmüştür.

**Tablo 2. Tezlerin yıllara göre dağılımları.**



Tez sayılarının enstitülere göre dağılımları incelendiğinde, toplam 73 teze Sosyal Bilimler Enstitülerinin en fazla çalışma ürettiği gözlenmiştir. Bu tezlerin içinde üç tanesi “Game Based Learning” anahtar kelimeli çalışmaları, sekiz tanesi “Mobile Games” içerikli çalışmaları, altı tanesi “Video Games” anahtar kelimeli çalışmaları içerirken, “Video Games” anahtar kelimeli 56 adet çalışma ön plana çıkmaktadır. Sosyal Bilimler Enstitüsünü 34 çalışma ile Fen Bilimleri Enstitüsü, 22 çalışma ile Eğitim bilimleri Enstitüsü izlemektedir (Tablo 3). Beklenenin aksine sosyal bilimler enstitüsünde üretilen tezlerin sayısının bu denli yüksek olmasının nedeni dijital oyun süreçlerinin araştırmalar için araç olarak kullanılmasındandır. Bu çalışmaların genelinde belirlenen örneklem gruplarına tasarlanan oyunlar oynatılmakta ve belli sonuçlar üretilmektedir.

**Tablo 3. Tezlerin enstitülere göre dağılımları.**

Enstitü Adı	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı (N)	Oran (%)
1 Sosyal Bilimler Enstitüsü	3	8	6	56	73	44,5 %
2 Fen Bilimleri Enstitüsü	7	7	10	10	34	20,7 %
3 Eğitim Bilimleri Enstitüsü	15	1	2	4	22	13,4 %
4 Sağlık Bilimleri Enstitüsü	1	0	0	11	12	7,3 %
5 Enformatik Enstitüsü	0	1	3	4	8	4,9 %
6 Lisansüstü Eğitim Enstitüsü	0	1	0	6	7	4,2 %
7 Güzel Sanatlar Enstitüsü	0	0	0	5	5	3 %
8 Tıp	0	0	0	2	2	1,2 %
9 Savunma Bilimleri Enstitüsü	0	0	1	0	1	0,6 %
10 Bağımlılık ve Adli Bilimler Enstitüsü	0	0	0	1	1	0,6 %

*Tablo 4. Tezlerin yazım dillerine göre dağılımları.*

Yazım Dili	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı	Oran (%)
1 Türkçe Dili	20	9	6	58	93	55,4
2 İngilizce Dili	6	10	17	42	75	44,6
<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>100</b>	<b>168</b>	

Tezler yazım dillerine göre incelendiğinde 93 adetinin %55,4 oranla Türkçe dili ile yazıldığı, 75 tanesinin ise %44,6 oranla İngilizce dili ile yazıldığı görülmüştür (Tablo 4). Türkçe dili ile yazılan tezlerin sayısı bir adım önde görünse dahi toplam oran içerisinde İngilizce dilindeki tezlerin oranının bu denli yüksek olması birtakım çıkarımları beraberinde getirmiştir. Dijital oyun temalı tezlerde kullanılan kaynakların çoğunluğunun Türkçe kaynak olmaması tezlerin yazım dillerini İngilizce olarak tercih edilmesinde etkindir. Aynı şekilde üniversitelere bağlı enstitülerin tezin ait olduğu programlara bağlı olarak İngilizce yazım dilini tercih etmeleri de bir başka sebep olarak gösterilebilmektedir.

Öte yandan, danışmanların unvanları incelendiğinde ise, 60 adet tez ile Doçent unvanlı danışmanlar ilk sırayı almışlardır. Profesör unvanlı danışmanlar 51 ile ikinci sırada, Dr. Öğretim Üyeleri 32 ile üçüncü sırada, Yardımcı Doçentler 30 adet tez ile dördüncü sırada yer almışlardır (Tablo 5). Bu dağılımın ana etkenleri de akademik kadroların dijital oyun süreçlerine olan yeterliliği ile ilgilidir.

*Tablo 5. Tezlerin danışman unvanlarına göre dağılımları.*

Unvan	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı	Oran (%)
1 Doç. Unvanı	8	4	4	44	60	34,7
2 Prof. Unvanı	4	6	13	27	51	29,5
3 Dr. Öğr. Üyesi Unvanı	9	6	2	15	32	18,5
4 Yar. Doç. Unvanı	5	5	6	14	30	17,3
<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>100</b>	<b>168</b>	

Tezler çalışma tiplerine göre analiz edilmiştir. Toplamda 168 adet tezin 147 tanesinin yüksek lisans tezi olduğu, 17 tanesinin doktora tezi olduğu, ikişer tanesinin ise sanatta yeterlilik ve tıpta uzmanlık tezi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum dijital oyun çalışmalarının yüksek çoğunluğunun yüksek lisans düzeyinde kaldığını göstermektedir. Yüksek lisans sonrası dönemde uzmanlaşma konularında bu tip tezler daha az rastlanmaktadır (Tablo 6).

*Tablo 6. Tezlerin çalışma tiplerine göre dağılımları.*

Çalışma Tipi	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı	Oran (%)
1 Yüksek Lisans Tezi	24	16	22	85	147	87,4
2 Doktora Tezi	2	3	1	11	17	10,2
3 Sanatta Yeterlilik	0	0	0	2	2	1,2
4 Tıpta Uzmanlık	0	0	0	2	2	1,2
<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>100</b>	<b>168</b>	

Tezler sayfa sayılarına göre incelenmiştir. Yüz sayfa bir sınır olarak belirlenmiş, üstündeki ve altındaki sayfa sayılarına göre analizler yapılmıştır. İncelenen tezlerin 108 adetinin yüz sayfanın üstünde olduğu görülürken, 60 adetinin ise yüz sayfa sınırının altında kaldığı görülmüştür. Öte yandan anahtar kelimelerin sayfa sayıları ile ilişkileri incelendiğinde ise, oran olarak yüz sayfa ve üstünün en baskın olduğu çalışmalar “Game Based Learning” anahtar kelimeli çalışmalar olmuştur. Oransal olarak en az olanı ise “Video Games” çalışmaları olmuştur (Tablo 7). Bu durum tez çalışmalarının kapsamı ve nitelikleri ile de doğrudan ilişkilidir.

*Tablo 7. Tezlerin sayfa sayılarına göre dağılımları.*

	Sayfa Sayısı	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı	Oran (%)
1	100'ün üstü	23	12	10	63	108	64,7
2	100'ün altı	3	7	13	37	60	35,3
	<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>100</b>	<b>168</b>	

İncelenen tezler araştırma desenlerine göre de analiz edilmişlerdir. İki kategoride araştırma-deney ve uygulama olarak incelenen tezlerde uygulama deseninde %14,4 ile 24 çalışmanın yapıldığı görülmektedir. Oransal olarak %85,6 ile 144 adet çalışma ise araştırma ve deney desenlerinde yapıldığı gözlemlenmiştir. Oransal olarak bakıldığında “Serious Game” çalışmalarının uygulamalı süreçleri diğer anahtar kelimeli çalışmalardan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte ortaya çıkarılan 24 adet uygulama desenli tez, çalışmanın örneklem sınırlandırılmasında da kullanılmıştır (Tablo 8). Bu tezlerin örneklem ve yöntem analizleri de çalışmada yer almaktadır.

*Tablo 8. Tezlerin araştırma desenlerine göre dağılımları.*

	Araştırma Deseni	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı	Oran (%)
1	Araştırma	19	15	14	96	144	85,6
2	Uygulama	7	4	9	4	24	14,4
	<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>100</b>	<b>168</b>	

İncelenen tezlerdeki oyun süreçlerinin tamamı dijital oyun süreçlerini tanımlamaktadır. Bu tezlerdeki örnek oyunların dijital olup olmama durumları da analiz edilmiştir. Buna göre toplamda 154 adet tezdeki oyun süreçlerinin dijital olduğu görülmüştür. Geriye kalan on dört tanesinde ise oyunlar dijital bir işlev taşımamaktadır. Dijital işlev taşımayan oyunların tamamı “Game Based Learning” anahtar kelimesi altında toplanmıştır (Tablo 9).

*Tablo 9. Tezlerin dijitallik süreçlerine göre dağılımları.*

	Dijital Süreç	Game Based Learning	Mobile Games	Serious Games	Video Games	Toplam Sayı	Oran (%)
1	Dijital	12	19	23	100	154	91,7
2	Dijital Olmayan	14	0	0	0	14	8,3
	<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>100</b>	<b>168</b>	

Tablo 10. Tezlerin anahtar kelime kullanım sıklıkları.

Sıra	Anahtar Kelime	Tekrar	Oran (%)
1	Video Oyunlar	24	3,2
2	Ciddi Oyun	12	1,6
3	Dijital Oyun	9	1,2
4	Oyun Temelli Öğrenme	7	0,96
	Bilgisayar Oyunları	7	0,96
6	Oyunlaştırma	6	0,82
	Motivasyon	6	0,82
	Akademik Başarı	6	0,82
	Mobil Oyun	6	0,82
10	Saldırganlık	5	0,68
	<b>Toplam (N)</b>	<b>728</b>	

İncelenen 168 adet tezin anahtar kelimeleri analiz edilmiştir. Tezlerde verilen tüm anahtar kelimeler bir araya getirilmiştir. Toplanan anahtar kelimeler sıklıklarına göre sıralanmıştır. Toplamda ulaşılan 728 adet anahtar kelimenin içinde en fazla tekrarlanan sözcük öbeği “Video Oyunlar” olmuştur. 24 kez tekrar edilen kelimeyi on iki kere ile “Ciddi Oyun” izlemiştir. Dokuz tekrar ile “Dijital Oyun” üçüncü, yedi kere tekrar ile “Oyun Temelli Öğrenme” ve “Bilgisayar Oyunları” anahtar kelimeleri dördüncü sırayı almışlardır (Tablo 10). Elde edilen anahtar kelimeler kullanım sıklıklarına göre görselleştirilmiştir. Buna göre daha fazla tekrara sahip anahtar kelimeler daha büyük fontlarla yazılmıştır. Sıklık azaldıkça yazı tipi fontu küçülmüştür (Şekil 2). Tezlerin taranması esnasında kullanılan dört ana anahtar kelime dışında bazı anahtar kelimeler de tezlerde fazlaca kullanılmışlardır. Bunların bazıları, oyunlaştırma, akademik başarı, başarı, anlatı, saldırganlık, sanal gerçeklik gibi kavramlardır.



Şekil 2. Anahtar kelimelerin sıklık görselleştirmesi.

## B. TEZLERİN ÖRNEKLEM ANALİZLERİ

Daraltılmış örneklem olarak belirlenen 24 adet tezin örneklemi analiz edilmiştir. Tezler örneklemine göre incelenirken üç farklı kategori belirlenmiştir; örneklem sayıları, örneklem nitelikleri, örneklem seçim yöntemleri. Tezlerin örneklem sayıları analizinde örnekleme belirli olan 20 teze ulaşılmıştır. Dört tezin ise belirli bir örneklem grubu tespit edilememiştir. Örnekleme belirli olan 20 tezin 15 tanesi %62,5 oranla yalnızca deney grubu kullanırken, beş tanesi %20,8 oranla deney grubunun yanı sıra kontrol grubu da kullanmıştır (Tablo 11). Örneklem analizi tezlerin kapsamı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Dijital bir oyun sürecine sahip araştırmalarda yer edinen örneklem gruplarının birbirleri ile ilişkileri de oldukça önemlidir.

*Tablo 11. Tezlerin örneklem sayıları analizi.*

	Örneklem Belirsiz	Örneklem Belirli			Toplam (N)
		Yalnızca Deney Grubu	Deney ve Kontrol Grubu	Toplam Sayı	
<b>Sayı</b>	4	15	5	20	<b>24</b>
<b>Oran (%)</b>	16,6	62,5	20,8	83,3	-

Örneklem niteliklerine göre incelenirken örnekleme belli olan kategori iki gruba ayrılmıştır; öğrenci olanlar ve olmayanlar. Toplam 14 tezde örnekleme öğrenciler kullanılmış olup, yedi tezde öğrencilerden yararlanılmamıştır. Üniversite öğrencileri bu alanda başı çekmektedir (Tablo 12). Örneklem gruplarının çoğunu öğrencilerin oluşturmasının nedeni kolaylıkla anlaşılabilir. Lisansüstü süreçlerde en kolay ve pratik erişim öğrencilerle sağlanabilmektedir. Öğrencilerin hem sayılarının fazla olması hem de ortak hedefler için toplanabilir olmaları örneklem grubu seçimindeki öncelik olmalarının en önemli nedenleridir.

*Tablo 12. Tezlerin örneklem nitelikleri analizi.*

	Örneklem Belirsiz	Öğrenci Olmayan	Öğrenci					Toplam (N)
			Anaokulu Öğrencisi	İlkokul Öğrencisi	Ortaokul Öğrencisi	Lise Öğrencisi	Üniversite Öğrencisi	
<b>Sayı</b>	4	7	1	4	2	2	5	<b>24</b>
<b>Oran (%)</b>	16,6	29,1	4,1	16,6	8,3	8,3	20,3	-

Örneklem analizinin son basamağını örneklem seçim yöntemleri oluşturmaktadır. Örneklem seçim yöntemine göre incelenen tezlerde toplamda 15 adet olasılık dışı örneklem tespit edilirken beş tanesinde olasılıklı örnekleme rastlanmıştır (Tablo 13).

*Tablo 13. Tezlerin örneklem seçim yöntemleri analizi.*

	Belirsiz	Olasılık Dışı Örneklem	Olasılıklı Örneklem	Toplam (N)
<b>Sayı</b>	4	15	5	<b>24</b>
<b>Oran (%)</b>	16,6	62,5	20,8	-

## B. TEZLERİN VERİ TOPLAMA YÖNTEMLERİ ANALİZLERİ

Daraltılmış örneklem olarak belirlenen 24 adet tezin veri toplama yöntemleri analiz edilmiştir. Bu veri toplama yöntemleri her tezde birden fazla şekilde bir arada da bulunabilmektedir. Örneğin, incelenen 24 adet tezin 5 tanesi görüşme yöntemini kullanmakta iken aynı zamanda bu tezlerde örnek olay yöntemi de kullanılmaktadır. Çünkü incelenen her tezin bu yöntemi kullandığı tespit edilmiştir. İncelenen 24 tez içerisinde örnek olaydan sonra en çok karşılaşılan yöntem %37,5 ile anket yöntemi olmuştur. Test – form uygulama yöntemi de %29,1 oranla üçüncü sırada gelmektedir. En az karşılaşılan yöntemler ise % 4,1 oranlarla gözlem ve karma yöntemlerdir (Tablo 14).

*Tablo 14. Tezlerin veri toplama yöntemleri analizi.*

Veri Toplama Yöntemi	Sayı	Oran (%)
Görüşme	5	20,8
Gözlem	1	4,1
Anket	9	37,5
Röportaj	4	16,6
Örnek Olay (Oyun)	24	100
Karma	1	4,1
Test - Form Uygulama	7	29,1
Doküman İnceleme	2	8,3
<b>Toplam</b>	<b>24</b>	

## C. TEZLERİN VERİ ANALİZ YÖNTEMLERİ ANALİZLERİ

Tezler veri analiz yöntemlerine göre incelendiğinde ise sekiz tanesinde nitel yöntemler, 16 tanesinde nicel yöntemlerden yararlandığı görülmüştür. En çok kullanılan nitel yöntem örnek inceleme olurken, en çok kullanılan nicel yöntem t- testi olmuştur (Tablo 15). Nitel yöntemlerden olan örnek inceleme süreci burada örnek oyunlar üzerinden ilerlemiştir. Bununla beraber tezlerin veri analizinde kullanılan yazılımlar da incelenmiştir. Buna göre dokuz tanesinde SPSS yazılımı, bir tanesinde Weka3 yazılımı, bir tanesinde ise NVivo kullanılmıştır.

*Tablo 15. Tezlerin veri analiz yöntemleri analizi.*

	Nitel Yöntemler			Nicel Yöntemler					Toplam (N)
	İçerik Analizi	Örnek İnceleme	T-test	ANOVA	MANOVA	Korelasyon	Frekans	Aritmetik Ortalama	
<b>Sayı</b>	3	5	7	4	1	1	1	2	<b>24</b>
<b>Oran (%)</b>	12,5	20,8	29,1	16,6	4,1	4,1	4,1	8,3	-

## IV. SONUC

Dijital oyunların sahip olduğu mekanlar birçok yönden anlatılar içermektedir. Bazen eğitici ve öğretici, bazen eğlendirici olabildikleri gibi bazen de bilinçlendirici ve farkındalık yaratıcı olabilmektedirler. Dijital oyunlar doğru amaçla kullanıldıklarında her yaş kesimine hitap edebildikleri için öğretileri de hızlı ve pratik olabilmektedir. Daha geniş bir kullanıcı kesimine hitap etmeyi son yıllarda başarmış mobil oyunlar için de aynı söylemlerde bulunabilmekteyiz.



Konuya kültürel miras perspektifinden bakıldığında, tarihi ve kültürel değerlerin aktarılması, tanıtılması, kullanıcı grubunun bilinçlendirilmesi ve farkındalık oluşturması gibi amaçlarla dijital oyunlara başvurulabilmektedir. Oyunlar bu öğretilerin geniş kitlelere yayılabilmesi için taşıdıkları bilgileri aktarmada pratik kullanıma sahip platformlardır. Tüm bu sebeplerden ötürü dijital oyun içerikli tezlerinin analizlerinin yapılp, oyun süreçlerindeki öğretilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Yöktez veri tabanında dijital oyun temalı tezler incelenmiştir.

Tezlerin künyelerinin analizleri sonucunda incelenen kapsamdaki tezlerin popülerlikleri son yıllarda oldukça büyük artış göstermektedir. Bunun nedeni akademik düzeydeki çalışmaların dijital dünyaya olan ilgisinden kaynaklanmaktadır. Özellikle ülkemizde video oyunlarına olan ilginin artması da akademik düzeydeki çalışmaların niceliğini artırmaktadır. Anahtar kelimeler bazında incelendiğinde en ivmeli artışın “Video Oyun” anahtar kelimesine sahip tezlerde olması diğer çalışmaları kendi altında toplamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Üniversite düzeyindeki incelemelere göre bu konudaki akademik çalışmalara en çok yer veren üniversitenin Bahçeşehir Üniversitesi olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin ise bünyesinde var olan Dijital Oyun Tasarımı bölümünün varlığı olarak yorumlanmıştır. Yazım dillerindeki dengeli dağılımın sebebinin ise dijital oyun konusundaki birçok kaynağın İngilizce dilinde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışma tipleri dağılımında doktora tezleri sayısının yalnızca %10,2 oranda kalması ise dijital oyun temalı çalışmalarının akademik düzeyde yüksek lisans derecesinin ötesine az sayıda geçtiği sonucunu çıkarmaktadır. Bu durum da dijital oyun konusunda doktora derecesindeki uzman sayısının yetersizliğini göstermektedir.

Örneklem analizinde elde edilen sonuçlarda örneklem grubunun öğrenci olarak belirlendiği %57,6’lık tez örneklem gruplarındaki yelpazenin dar olduğunu göstermektedir. Bu durum dijital oyun çalışmaları tezlerdeki örneklem gruplarının çeşitlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Veri toplama yöntemlerinde daraltılmış örneklemelerin tümünde kullanılan örnek olay (örnek oyun) yöntemi uygulamalı araştırma desenlerinin bir sonucu olarak yorumlanmıştır.

Gelecekte yapılacak dijital oyun temalı akademik çalışmaların uygulamalı oyun süreçlerinin daha detaylı aktarımı yapılması gerektiği düşünülmektedir. Dijital oyun süreci oldukça geniş bir süreç yayımlı ve en doğru şekilde kurgulanmalıdır. Dijital oyun konusunda uzman akademik personel Türkiye’nin dijital dönüşüm hedefleri konusunda oldukça önemli roller oynayacaktır.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] J. Huizinga, *Homo Ludens*, 1. Baskı, İstanbul, Türkiye: Alfa Yayıncılık, 1995.
- [2] S. Önal, “Video Oyunlarında Mekân Algısı ve Mimari,” Yüksek lisans tezi, Mimarlık, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2012.
- [3] K. Salen, E. Zimmermann, *Rules of Play: Game Design Fundamentals*, Cambridge, MA: MIT Press, 2004.
- [4] J. Schell, *The Art of Game Design: A Book of Lenses*, 3rd ed., USA: CRC Press, 2019
- [5] B. Bates, *Game Design*, 2nd ed., Boston, USA: Cengage Learning PTR, 2004.
- [6] M. Yılmaz, “Türkiye’de Kütüphane ve Enformasyon Bilimi Alanında Bilimsel İletişimin Meslek Dergilerinde Yansıması: Bibliyometrik Bir Analiz,” *Türkiye’de Kütüphane ve Enformasyon Biliminin Kurumsal Gelişim*, İstanbul, ss. 29-48, 2001.

- [7] A. Pritchard, "Statistical Bibliography or Bibliometrics?" *Journal of Documentation*, vol. 25, no.4, pp. 348-349, 1969.
- [8] B. Köse, Z. Çilingir Ük, "Oyunlaştırma Üzerine Yapılan Sosyal Bilimler Alanındaki Tezlerin Bibliyometrik Analizi," *4 th International Symposium on Innovative Approaches in Social, Human and Administrative Sciences*, Samsun, Türkiye, ss. 119-129, 2019.
- [9] A. Behl, N. Jayawardena, V. Pereira, N. Islam, M. Giudice, J. Choudrie, "Gamification and e-learning for young learners: A systematic literature review, bibliometric analysis, and future research agenda". *Technological Forecasting And Social Change*, vol. 176, pp. 1-24, 2022.
- [10] J. Marti Perrano, E. Mendez-Ibanez, A. Alonso-Arroyo, "The use of gamification in education: a bibliometric and text mining analysis". *Journal of Computer Assisted Learning*, vol. 32, no. 6, pp. 663-676, 2016.
- [11] J. Swacha, "State of Research on Gamification in Education: A Bibliometric Survey". *Education Sciences*, vol. 11, no. 2, pp. 1-15, 2021.
- [12] Z. Luo, "Educational Gamification from 1995 to 2020: A bibliometric analysis," *6th International Conference on Distance Education and Learning*, New York, USA, pp. 140-145, 2021.
- [13] G. McGregor, G." Situations of Play: Patterns of Spatial Use in Videogames," *The 3rd International Conference of the Digital Games Research Association*, pp. 537-545, 2007.
- [14] H. Jenkins, "Narrative Spaces in Space Time Play". *Computer Games, Architecture and Urbanism: The Next Level*. Basel: Birkhäuser Publishing, 2007.
- [15] M. Wolf, *The Medium of the Video Game*, Austin, TX: The University of Texas Press, 2002.
- [16] L. Manovich, *The Language of New Media*. Cambridge, MA: MIT Press, 2001.
- [17] M. Mortara, C. Catalano, G. Bellotti, G. Fiucci, M. Houry-Panchetti, P. Petridis, "Learning Cultural Heritage by Serious Games," *Journal of Cultural Heritage*, vol. 15, no. 3, pp. 318-235, 2014.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## Yüz Tanıma Sistemleri İçin Geliştirilmiş Veri Artırma Temelli Adaptif Yüz Tanıma Modeli

 Mustafa TAN<sup>a,\*</sup>,  Cem EMEKSİZ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, TÜRKİYE*

<sup>b</sup> *Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, TÜRKİYE*

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: mustan79@gmail.com

DOI:10.29130/dubited.1024670

### ÖZ

Hızla gelişen bilgisayar ve grafik ara yüzüne sahip cihaz teknolojileri, yüz tanıma çalışmalarında yeni ufuklar açmışlardır. Özellikle derin öğrenme ağ mimari yapılarından biri olan evrimsel sinir ağları (Convolutional Neural Network-CNN), yüz tanıma çalışmalarında büyük başarılar sağlamaktadır. Bu başarılar da veri setlerinin büyüklüğü önemli rol oynamaktadır. Özellikle kullanılan veri setlerindeki yetersizlik başarı oranlarını etkileyebilmektedir. Bunun önüne geçmek için ise veri tipine göre değişik veri artırma teknikleri uygulanmaktadır. Yapılan bu çalışmada yüz tanımlama problemi için derin öğrenmeye dayalı adaptif bir yüz tanıma modeli (AYTM) geliştirildi. Geliştirilen bu model kontrast sınırlı uyarlanabilir histogram eşitleme (Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization-CLAHE), CNN ve çok katmanlı algılayıcı (Multi Layer Perceptron-MLP)'ndan oluşmaktadır. İki farklı veri seti grubu kullanılarak geliştirilen modelin performans değerlendirilmesi yapılmıştır. Özellikle veri artırma işleminin model başarısını ciddi oranda artırdığı gözlemlendi ve veri artırma işleminin derin öğrenme uygulamalarında gerekliliği vurgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *Evrimsel sinir ağları, Veri artırma, Histogram eşitleme*

## Data Augmentation Based Adaptive Face Recognition Model Developed for Face Recognition Systems

### ABSTRACT

The rapidly developing computer and device technologies with graphical interfaces opened new horizons in face recognition studies. Especially Convolutional Neural Networks (CNN), which is one of the deep learning network architecture structures, provides great success in face recognition studies. The size of the datasets plays an important role in these achievements. Especially the inadequacy of the data sets used can affect the success rates. In order to prevent this, different data augmentation techniques are applied according to the data type. In this study, an adaptive face recognition model based on deep learning was developed for the face identification problem. This developed model consists of contrast limited adaptive histogram equalization (CLAHE), CNN and multi-layer perceptron (MLP). Performance evaluation of the model developed was made by using two different data set groups. In particular, it was observed that data augmentation significantly increased the success of the model, and the necessity of data augmentation in deep learning applications was emphasized.

**Keywords:** *Convolutional neural network, Data augmentation, Histogram equalization*

# I. GİRİŞ

İnsan yüzü, bedeninin bir parçası olmakla birlikte, bir kişinin kimliğinin tanınması için en temel birincil bilgileri içermektedir. Özellikle değişik lokasyonlarda insanların kimliğini doğru bir şekilde tanımlamak günümüzde önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [1]. Bu sebeple, yüz tanıma teknolojileri alanında çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yüz tanıma teknolojileri temel olarak yüzün algılanması, anahat özelliklerinin çıkartılması ve hizalanması gibi uygulamaları barındırır [2, 3]. Ayrıca yüz doğrulama, yüz izleme ve yüz ifadesi analizleri yüzle ilgili uygulamalara yönelik diğer önemli araştırma konularıdır. Birçok çalışmada gerçek yaşam koşullarında elde edilen yüzlere ait çeşitli özelliklerin, çevresel etkilerden kaynaklı baskılanması araştırmalarda problem oluşturabilmektedir. Dolayısıyla bilgisayarlarla yapılan görüntü analizlerinin ilk dönemlerinde manuel olarak oluşturulan özelliklerden güçlü sınıflandırıcılar elde edilmeye odaklanılmıştır [4].

Genel olarak yüz algılama, genel nesne algılamanın özel bir durumu olarak görülmektedir [5]. Yüz hizalama ise yüz analiz sistemleri için önemli bir ön işleme adımıdır [6]. Yüzün özellik noktalarının konumlandırılması, konumlandırma doğruluğu ve konumlandırma hızı yüz tanıma sistemini doğrudan etkiler. Gerçekte yüz hizalaması farklı pozlar, ifadeler, aydınlatma ve yüz görüntülerindeki kısıtlamalar gibi faktörler nedeniyle son derece zorlaşmaktadır [7]. Amour ve arkadaşları yüz özelliklerini çıkarmada Gabor filtresi ve çift kodlu ikili desene dayalı bir hibrit özellik çıkarımı önermişler ve mükemmel bir performans sergilediğini bildirmişlerdir [8]. Cuimei ve arkadaşları üç sınıflandırıcı ve Haar Cascade algoritmasıyla beraber ten rengi histogram eşleştirme, göz algılama ve ağız algılamaya dayalı ek sınıflandırıcılar kullanarak yeni bir insan yüzü algılama algoritması önermişlerdir [9]. Shu ve arkadaşları yüksek doğruluk gösteren yeni bir yüz algılama yöntemi önermişlerdir [10]. Aynı kişiye ait iki görüntünün zamana, poza, yüz ifadesine ve aydınlatma koşullarına göre önemli ölçüde değişebildiğinden yüz tanıma birçok zorluğa sahiptir. Özellikle ortam aydınlatması, nesne algılama ve yüz tanıma üzerinde etkilidir. Lv ve arkadaşları farklı aydınlatma ortamlarını simüle etmek için 3B yüz modeli yöntemini kullanarak, yüz tanıma modelini farklı aydınlatmalara karşı dayanıklı hale getirmişlerdir [11]. Faraji ve Qi logaritmik fraktal boyuta dayalı yöntem kullanarak yüz görüntüleri için aydınlatmanın etkisini azaltmayı önermişlerdir [12]. Azimifar ve arkadaşları aydınlatma gibi kontrolsüz koşulların etkilerini azaltmak için ön işlemede yoğunluk ve normalleştirme yerine özellik çıkarma kullanan çok yönlü bir yaklaşım sunmuşlardır [13].

Nesne tanımda hızlı ve otomatik tanıma için makine öğrenmesi ve optimizasyon tabanlı geleneksel yöntemler sıklıkla tercih edilmektedir. Fakat bu yöntemlerin en büyük dezavantajı manuel olmaları ve bu nedenle öznetelik çıkarma ve öznetelik seçimi adımlarında bilgi kaybı yaşanmasıdır [14,15]. Geleneksel makine öğrenimi algoritmaları yerine ise veriye dayalı derin öğrenme algoritmaları, girdi verilerinden ayırt edici özellikleri etkin ve doğru bir şekilde otomatik olarak öğrenme yeteneğine sahiptir ve son yıllarda daha çok tercih edilmeye başlanmıştır [16]. Derin öğrenmede, özellikler daha derin katmanlar aracılığıyla ham verilerden otomatik olarak çıkarılır ve bu özelliklerin güçlü bir ayırt etme yeteneği vardır. Son zamanlarda derin öğrenme yöntemleri yüz ve nesne tanıma problemlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde elde edilen sonuçların yüksek doğruluk ve tutarlılığa sahip olduğu görülmektedir [17]. Derin Sinir Ağı (Deep Neural Network-DNN), Derin İnanç Ağı (Deep Belief Network-DBN), Evrimsel Sinir Ağı (Convolutional Neural Network-CNN) ve Tekrarlayan Sinir Ağı (Recurrent Neural Network-RNN) gibi çok sayıda farklı derin öğrenme ağ mimarileri mevcuttur [18]. Bilgisayar teknolojisinde gelişen grafik işlemci birimleri (GPU) ile vektör ve matris işlemlerinin daha hızlı yapılması ve derin öğrenmenin sahip olduğu çok katmanlı yapı ile çok hızlı öğrenme olanağı ortaya çıkmıştır [19]. Nesne ve görüntü tanıma alanında yapılan çalışmalarda kullanılan derin öğrenme algoritmaları içerisinde CNN en yaygın olanıdır [20]. Evrimsel Sinir Ağı yapısının yaygın olarak kullanılmasının nedeni yapılan sınıflandırma ve görüntü işleme problemlerinde daha doğru ve tutarlı sonuçlar vermesidir [21].

CNN'nin başarısı doğrudan örnek sayısına ve kısıtlanmamış ortam problemlerine bağlıdır. Ancak kısıtlanmamış ortama maruz kalmamış çok sayıda veriye ulaşmak her zaman mümkün olmamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar hem kısıtlanmamış ortamın etkilerini azaltmak hem de ağın başarısını

arttırmak için veri setindeki görüntülerin değiştirilmiş versiyonlarını oluşturarak eğitim veri setinin boyutunu yapay olarak genişletirler. Bu amaçla ham görüntülere uygulanan bu tekniklere veri artırma teknikleri denir [15]. Büyük veri seti oluşturmada, verilerin hem sayısını hem de çeşitliliğini artırmak için veri artırma yöntemi etkili bir tekniktir. Görüntüler üzerinde yaygın olarak yapılan veri artırma teknikleri, görüntünün birkaç piksel çevrilmesi, görüntünün yatay olarak çevrilmesi veya renk uzayında değişiklikler yapılması gibi örneklendirilebilir [22]. Sharma ve Naaz Mir, derin öğrenme tabanlı görsel nesne tespitindeki en son gelişmeleri kapsamlı olarak incelemişlerdir. Bunun için literatürdeki son çalışmaları gözden geçirmişler ve derin öğrenme ile görsel nesne tespiti için gelecekteki birkaç yönelimi de sunmuşlardır [23]. Shorten ve Khoshgoftaar, çalışmalarında sınırlı veri sorununun çözümünde eğitim veri setlerinin boyutunu ve kalitesini artıran veri artırmaya odaklanmışlardır. Böylece daha iyi derin öğrenme modelleri oluşturduklarını bildirmişlerdir [24]. Çağlı ve arkadaşları, çalışmalarında CNN'nin performansını önemli ölçüde artırmak için veri artırma tekniği ile donatmayı önermişlerdir. Evrimsel sinir ağı yaklaşımının veri artırmayla birleştirildiğinde etkili bir yöntem sunduğunu bildirmişlerdir [25].

Bu çalışmada doğru ve güvenilir bir şekilde yüz tanıma işlemi gerçekleştirebilmek için adaptif bir yüz tanıma modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen bu modelin uygulanmasında birtakım aşamalar gerçekleştirilmektedir. Bu aşamaların ilki veri setinin seçimidir. Metodoloji kısmında ayrıntıları verilen Yalefaces ve Data\_org yüz veri setleri tercih edilmiştir. Her iki veri seti de kısıtlanmamış ortam görüntülerine sahiptir. İkinci aşama veri setlerine ilişkin bilgilerin ve veri özelliklerinin çıkarılmasıdır. Bu bölüm ayrıca çalışmanın en fazla odaklandığı bölümdür. Kısıtlanmamış ortam etkileri ve yetersiz veri seti, yapılan yüz tanıma işleminin doğruluğunu büyük ölçüde etkiler ve değiştirir. Bu nedenle çalışmanın bu bölümünde yüz tanıma işlemindeki tutarlılığın ve doğruluğun artırılması için CLAHE'nin kullanıldığı veri ön işleme yaklaşımı sunulmuştur. CLAHE ile veri setleri 4 kat artırılmıştır. Son olarak sınıflandırma aşamasında ise CNN-MLP kombinasyonunda optimizasyon için adaptif gradyan algoritması (Adagrad) kullanılmıştır. Çalışmanın en temel yenilikçi yönleri ve sağladığı katkılar aşağıda detaylı bir şekilde özetlenmektedir:

(1) Bu çalışmada AYTİM isimli etkili bir yüz tanıma modeli geliştirildi, (2) eğitim aşamasında veri artırma tekniği (CLAHE) ile görüntü çözünürlüğü değiştirildi ve veri sayısı 4 kat artırıldı. Böylece veri artırımının yüz tanıma sonuçlarına etkisi incelenmiştir, (3) orijinal görüntüden ve artırılmış özelliklerden öz nitelikleri çıkarmak için bir CNN model ile Adagrad optimizasyon tabanlı gelişmiş bir MLP sınıflandırıcısı kullanıldı, (4) önerilen AYTİM'de veri artırımının doğruluk ve güvenilirliği yükselttiği tespit edilmiştir.

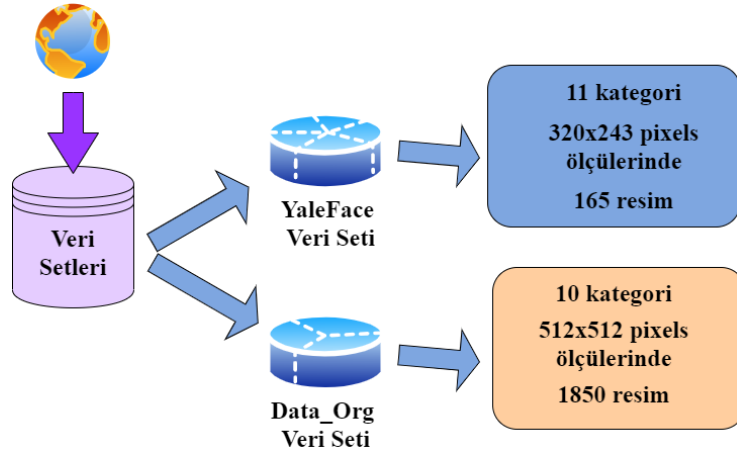
Çalışmanın geri kalanı ise şu şekilde yapılandırılmıştır: Bölüm 2, veri kümelerini açıklar ve önerilen modelin çerçevesi tartışılır. Deneysel sonuçlar Bölüm 3'te sunulurken, Bölüm 4'te çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirilip tartışılmıştır.

## **II. METODOLOJİ**

Çalışmada önerilen yenilikçi adaptif sınıflandırma modeline ait bölümler ve bu bölümlerde kullanılan bazı metod ve yaklaşımlar aşağıda detaylı bir şekilde sunulmaktadır.

### **A. VERİ SETİ**

Yapılan çalışmada kullanılan veri setlerinin genel tanımlaması Şekil 1'de gösterilmektedir. Veri tabanı kullanılarak iki farklı veri seti oluşturulmuş ve önerilen modelin performans karşılaştırılması da bu veri setlerine göre gerçekleştirilmiştir.



*Şekil 1. Veri setlerinin genel özellikleri*

Birinci veri seti Yalefaces yüz veri setidir. Yalefaces yüz veri seti, çalışmalar için daha uygun bir veri kümesidir çünkü tanıma problemi daha zordur. Veri seti, her biri 320x243 piksel boyutunda 11 gri tonlamalı görsele sahiptir ve 15 kişiden (14 erkek, 1 kadın) 165 GIF görüntüsünü içerir. Değişik ışık koşullarında (merkezi ışık, soldan ışık, sağdan ışık), yüz ifadelerinde (mutlu, normal, üzgün, uykulu, şaşırılmış, göz kırpmış) ve gözlüklü, gözlüksüz gibi farklı durumlardan oluşmaktadır. İkinci veri seti Data-org ise New York sokaklarındaki insanlardan, on ortak ifadenin önerdiği duyguları, gerçekleştirmelerini isteyerek toplanmıştır. Bu veri kümesi insanların gerçek hayatlarında sık kullandıkları yüz ifadelerini içerir. Bu veri seti, 10 kategoride ve 185 farklı kişinin renkli görüntülerini içerir. Veri seti, her biri 512x512 piksel boyutunda ve kişilerin değişik yüz ifadelerinde (mutlu, normal, üzgün, uykulu, şaşırılmış, göz kırpmış vb.) oluşmaktadır. Şekil 2 ve 3'te veri setlerinden örnekler verilmiştir. Yalefaces orijinal veri setinin %80'ni yani 132 görüntü eğitim verisi, geri kalan 33 görüntü ise test veri seti olarak kullanılmıştır. Data\_org orijinal veri setinin %80'ni yani 1480 görüntü eğitim verisi, geri kalan 370 görüntü ise test veri seti olarak kullanılmıştır. Histogram eşitleme yöntemiyle 4 kat artırımı yapılan diğer çalışmada yalefaces eğitim veri setinin %80'i olan 528 görüntü ve Data\_org veri setinin %80'i olan 5920 görüntü eğitim verisi olarak kullanılmıştır.



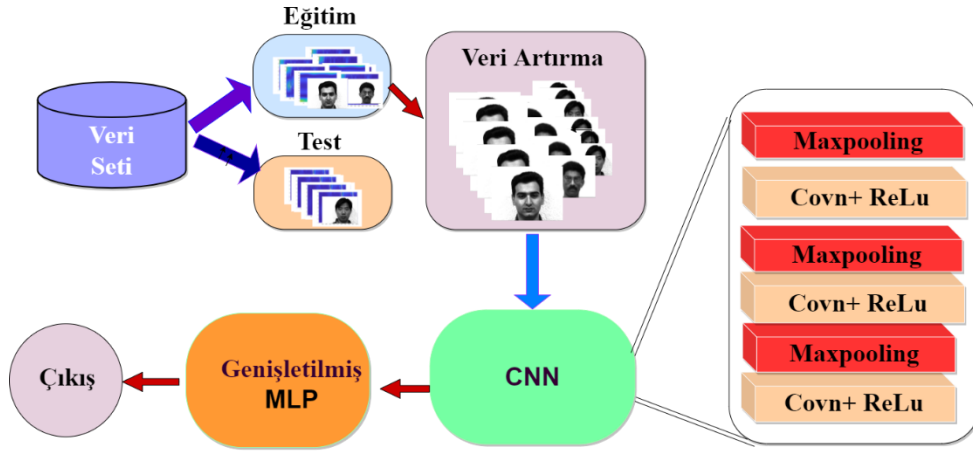
*Şekil 2. Yalefaces veri setinden örnekler*



Şekil 3. Data\_org veri seti örnekleri

## B. ADAPTİF YÜZ TANIMA MODELİ

Önerilen AYTМ modelinin genel akış şeması Şekil 4'te gösterilmektedir. Önerilen sınıflandırma modelinde üç modül vardır: (1) CLAHE yöntemi ile veri artırma yaparak görüntü sayısını genişletmek, (2) CNN model ile veriye ait özellikleri çıkarmak (Özellik oluşturma) ve (3) Orijinal ve artırılmış verilerden CNN ile çıkarılan öznitelikler geliştirilmiş MLP sınıflandırıcısına (Derin Sınıflandırıcı) eklenerek daha sonra sonuçlar elde etmektir. Modelde yer alan metodlar aşağıda sunulan alt başlıklar altında detaylı bir şekilde açıklanmaktadır.



Şekil 4. Adaptif yüz tanıma modeli

### B. 1. Kontrast Sınırlı Adaptif Histogram Eşitleme (CLAHE)

Derin öğrenme uygulamalarının görüntü verileri ile yapılan çalışmalarında en iyi sınıflandırma eğitim verilerinin miktarını yüksek tutarak gerçekleştirilmektedir. Böylece hata oranları azaltılarak daha yüksek performans değerlerine ulaşılmaktadır [26]. Böylece düşük performans riski azaltılmış ve kullanılan derin öğrenme modeli için daha fazla uyum sağlanmış olur. Veri artırma işlemi genel olarak veri setinde yer alan verilere birtakım yöntemler uygulayarak ilave veriler oluşturulmaktadır [27]. Burada esas olan yeni oluşturulan verilerin etiketlerinin başlangıçtaki yapıdan farklı olmamasıdır. Böylece model ezberleme (overfit) eğiliminden uzaklaşmaktadır [28]. Bu nedenle bu çalışmada veri setlerindeki resimler üzerinde CLAHE tekniği kullanılarak veri artırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Görüntü verilerinin kontrastlarında yapılan değişiklikler ile eğitim veri seti 4 kat

artırılmıştır. Böylece CNN ağ yapısında veri artırımının tahminleme performansını da yükselttiği gözlenmiştir.

Görüntü iyileştirmede adaptif histogram eşitleme sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem global kontrast değerlerini kullanmaktadır. Bunu sonucu olarak görüntüde farklı bölgelerde çok karanlık bölgeler oluşabilmektedir. Bu sorunu çözebilmek adına alternatif bir yöntem olan CLAHE kullanılmaktadır [29]. CLAHE özellikle kullanıcı tarafından tanımlanan klip limiti değeri ile ne kadar kontrast artırılması gerekliliğini de belirler [30]. Ayrıca piksel dağılımları genellikle Rayleigh dağılımının özellikleri sergileyecek şekilde eşlenir. CLAHE'nin uygulamasında her bir bölgeye ait histogramlar ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra kullanıcı tarafından tanımlanan klip limit değerine göre her bir histogram yeniden düzenlenir. Son işlem olarak kümülatif dağılım fonksiyonları kontrast sınırlı histogramlar için hesaplanır. Bu adımlar şu şekilde detaylandırılmaktadır;

Adım 1: İlk olarak görüntü  $M \times N$  şeklinde bölümlendirilir. Her bölgeye ait histogramı hesaplanır. Ortalama pixel sayısı [31]:

$$N_{avg} = \frac{(N_x \times N_y)}{N_{gr}} \quad (1)$$

Denklemden yer alan  $N_x$  ve  $N_y$  sırasıyla bölgenin x ve y boyutlarındaki piksel sayısıdır. Gri seviyelerin miktarı ise  $N_{gr}$  ile ifade edilir.

Adım 2: CLAHE Denklem 2 kullanılarak hesaplanır.

$$N_{CL} = N_{clip} \times N_{avg} \quad (2)$$

$N_{CL}$  ve  $N_{clip}$  sırasıyla kontrast limiti ve kontrast limitin [0,1] aralığında normalize edilmiş halidir. Burada  $N_{CL}$  sınır değerdir ve bu değer üstüne çıkılırsa pikseller kırılır. Bu durumda eğer toplam piksel sayısı  $N_{\Sigma clip}$  ile ifade edilirse her gri seviyeye dağıtılacak ortalama kalan pikseller Denklem 3 olarak sunulur.

$$N_{avggr} = \frac{N_{\Sigma clip}}{N_{gr}} \quad (3)$$

Histogram kırılma işleminde aşağıda verilen kural kullanılır:

$$\text{If } H(j) > N_{CL} \text{ then } H_{clip}(j) = N_{CL}$$

$$\text{Else if } (H(j) + N_{avggr}) \gg N_{CL} \text{ then } H_{clip}(j) = N_{CL} \quad (4)$$

$$\text{Else } H_{clip}(j) = H(j) + N_{CL} \quad (5)$$

$j^{\text{th}}$  gri seviyede yer alan kırılmış ve orijinal histogram değeri  $H_{clip}(j)$  ve  $H(j)$  ile ifade edilir. Kalan piksellerin dağılımı ise tüm piksellerin dağıtımını bitene kadar devam eder.

Adım 3: Kırılmış histogram olarak tanımlanan  $P_{input}(j)$  hem transferin gerçekleştirilmesinde hem de kümülatif olasılık hesaplamasında kullanılır. Buna göre çıkış olasılık yoğunluğu Denklem 6 kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$p(y(i)) = \frac{1}{\alpha^2} (y(i) - y_{min}) e^{(-\frac{1}{2\alpha^2}(y(i)-y_{min})^2)} \quad \text{for } y(i) \geq y_{min} \quad (6)$$

$\alpha$  Rayleigh dağılımının ölçek parametresidir.  $y_{min}$  piksel değerinin alt sınırınıdır.  $y(i)$  ifadesi Rayleigh ileri dönüşümü olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$y(i) = y_{min} + \sqrt{2\alpha^2 \ln\left(\frac{1}{1-p_{input}(i)}\right)} \quad (7)$$



Denklem 7 doğrusal kontrast kullanılarak aşağıdaki gibi yeniden şekillendirilebilir.

$$y(i) = \frac{x(i) - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (8)$$

Transfer fonksiyonunun maksimum ve minimum değerleri  $x_{max}$  ve  $x_{min}$  ile tanımlanır.  $x(i)$  ise transfer fonksiyonundan girdi değeri olarak değerlendirilir.

## B. 2. Özellik Çıkarma

Makine öğreniminde özellikler, bir algoritmanın girdi olarak aldığı değişkenlerdir. Özellikler, girdiden elde edilen ham değerlerin belirli parçaları veya bu verilerden elde edilen değerler olabilir [32]. İleri beslemeli bir derin öğrenme modeli olarak CNN, çeşitli bilgisayarla görme ve örüntü tanıma görevlerinde bir dönüm noktası haline gelmiştir. CNN yapısında öznelik çıkarma konvolüsyon katmanlarından oluşmaktadır. Özellik çıkarma aşaması üç tür katman içerir: konvolüsyon katmanı, aktivasyon katmanı ve havuz katmanı [33]. Birden fazla özellik çıkarma aşamasını dönüşümlü olarak istifleyerek derin bir CNN ağı oluşturulabilir. Özellik çıkarma aşamaları, düşük boyutlu öznelik çıkarmayı amaçlar. Bunun içinde yüksek boyutlu verileri kullanır.

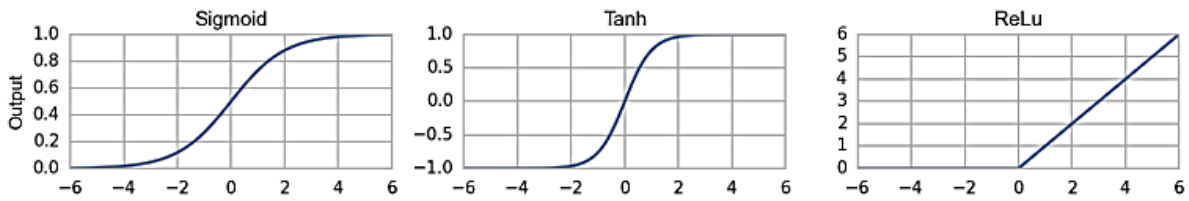
Çalışma alanına göre konvolüsyon katmanının sıralı bağlanma derinliği değişmektedir. Sınıflandırma katmanı ise düşük boyutlu öznelikler ile kategorilerin eşleşmesini sağlar ve genellikle tam bağlı bir yapay sinir ağı mimarisine sahiptir [34]. Denklem 9'da gösterilen konvolüsyon işleminde görüntünün bir maske yardımıyla filtrelenmesi sağlanır. Böylece keskinleştirilmiş ve yumuşatılmış görüntüler, açılabilir kenarlar, dikey kenarlar ve yatay kenarlar gibi orijinal görüntülerle aynı boyuta sahip bu görüntülerin türevleri elde edilmektedir [35].

$$X_{ij}^l = \sum_a^n \sum_b^n W_{ab} y_{(i+a)(j+b)}^{l-1} \quad (9)$$

Konvolüsyon katmanında konvolüsyondan sonra aktivasyon aşaması bulunmaktadır. Konvolüsyon işleminden sonra, sigmoid işlevi, tanh işlevi ve doğrultulmuş doğrusal birim (ReLU) [36] gibi doğrusal olmayan aktivasyon işlevi genellikle karmaşık özellikleri ifade etmek için kullanılır. Sigmoid ve tanh işlevleriyle karşılaştırıldığında, ReLU yalnızca öğrenmeyi hızlandırmakla kalmayıp aynı zamanda gradyan kaybolması sorununu da hafiflettiği için CNN'de yaygın olarak kullanılmaktadır. CNN'da denklem 10'da gösterilen ReLU fonksiyonu tercih edilmektedir. Bu fonksiyon sayesinde özellikle şekillerdeki negatif değerlerin elenmesi sağlanmaktadır.

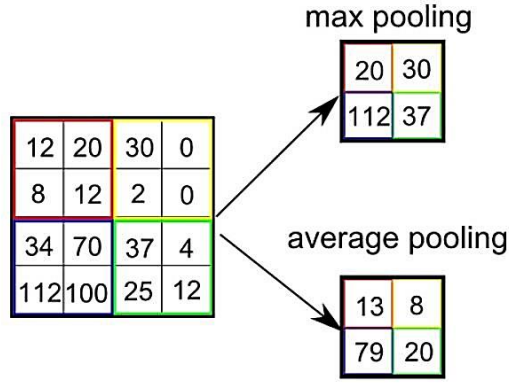
$$y = \max(0; x) \quad (10)$$

Ayrıca Şekil 5'te bazı aktivasyon fonksiyon grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 5. Aktivasyon fonksiyon grafikleri

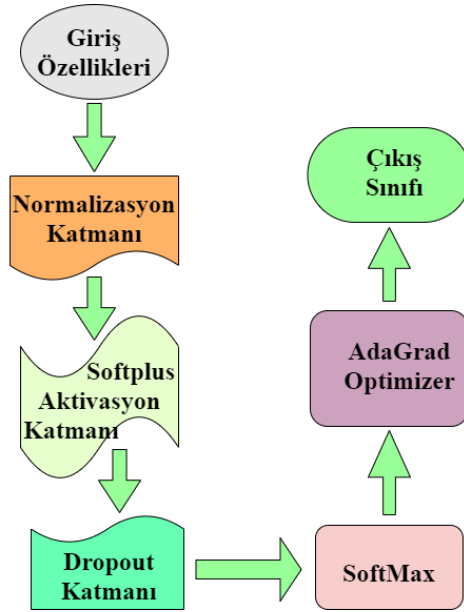
Konvolüsyon katmanındaki son aşamada havuzlama (pooling) işlemi fazlalığı önlemeyi ve Konvolüsyondan sonra özelliklerin daha sağlam olmasını sağlamayı amaçlar. Ortak havuzlama işlemleri, maksimum havuzlama ve ortalama havuzlamayı içerirken, aralarındaki fark havuzlama bölgesindeki maksimum veya ortalama değer alınır alınmadığıdır [37]. Şekil 6'da pooling örneği verilmiştir. Öznelikler çıkarıldıktan sonra elde edilen düşük boyutlu imgeler sınıflandırma katmanına aktarılır. Sinir ağının çıkışında hesaplanan hata değeri geri yayılım yöntemi kullanarak konvolüsyon filtre katsayılarının ve tam bağlı yapının katman ağırlıklarının güncellenmesinde kullanılır [35].



Şekil 6. Havuzlama katmanı

### B. 3. MLP Kullanarak Sınıflandırma

Çok katmanlı algılayıcının [38] performansının artırılmasında Adagrad optimizier [39] ekleyerek geliştirilmiş MLP kullanılmıştır. Sınıflandırıcı, Şekil 7'de gösterildiği gibi üç katmandan oluşur.



Şekil 7. MLP katmanları

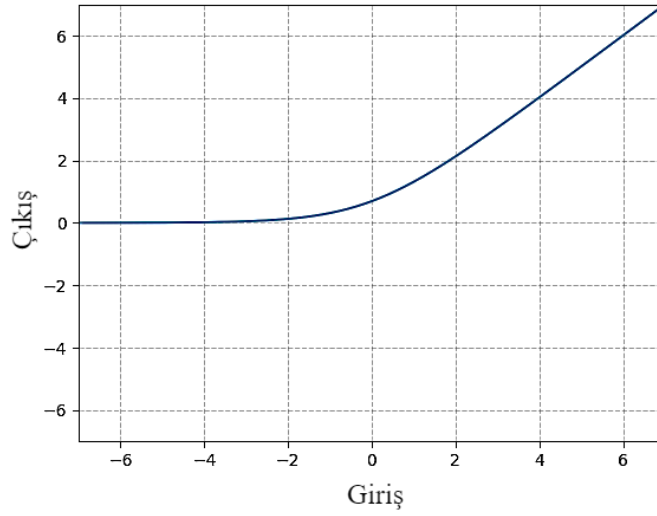
İlk katman verinin tüm görüntü özelliklerini normalleştirir. Bu normalleştirme girdi verilerinin benzer şekilde dağıtılmasını sağlamak için önemli bir adımdır. Bu, ağ eğitimi sırasında daha hızlı bir yakınsama sağlar. Normalizasyon fonksiyonu Denklem 11'de gösterilmektedir:

$$x'_i = \frac{(x_i - \bar{x})}{x_{var}} = \frac{x_i - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

İkinci katmanda her bir düğümün sonucunu 0 ile  $+\infty$  arasında eşleştirmek için Softplus aktivasyon fonksiyonu kullanılır. Bu katmanın sonucunda fonksiyon, sürekli 0 ile  $+\infty$  arasında ölçekleyen, aşağıdaki Denklem 12 kullanılarak hesaplanır.

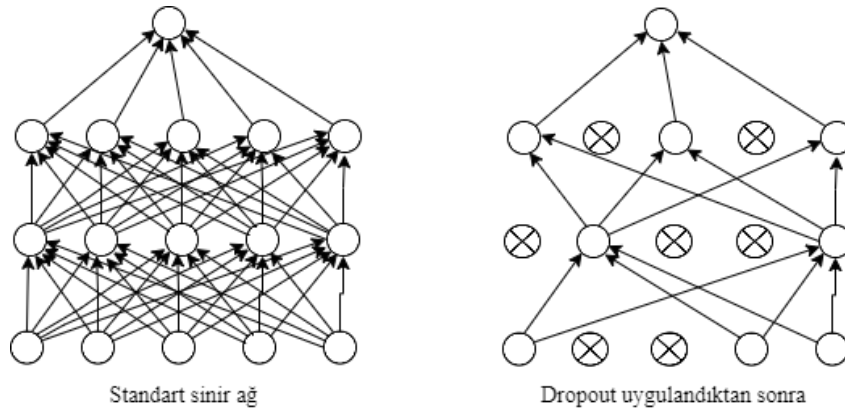
$$f(x) = \frac{1}{\beta} \log(1 + e^{\beta \cdot x}) \quad (12)$$

Softplus (Şekil 8), ReLU fonksiyonunun pürüzsüz bir yakınsamasıdır ve fonksiyonu sürekli pozitif çıktı vermeye zorlar. Eğer  $\beta$  yeterince büyürse, fonksiyon ReLU gibi olmaya başlar.



Şekil 8. Softplus fonksiyon grafiği

Üçüncü katmanda Dropout katmanı ile başlar. Dropout, bir sinir ağının gizli nöronları arasındaki birkaç bağlantıyı rastgele kaldırarak ve yaygın olarak kullanılan bir düzenleme yöntemidir. Bazı nöronları kaldırmak, eğitim sırasında aşırı öğrenmeyi (overfitting) engellemek için kullanılmaktadır [40]. Ayrıca, Dropout'un bir sınıflandırıcının bir girdi örneğindeki veya bir gizli özellik haritasındaki en ayırt edici bölgeye odaklanmasını engelleyebileceği [41] ve dolayısıyla genellemeyi iyileştirebileceği de gösterilmiştir. Şekil 9'da Dropout yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 9. Dropout yöntemi

Dropout işlemini, girdi reel sayıları olarak bir  $V$  vektörü alan ve onu üstel girdi sayısı ile orantılı  $V$  olasılıklarından oluşan bir olasılık dağılımına normalleştirilen softMax fonksiyonunun kullanımı takip eder. Softmax işlevi, etkinliği nedeniyle sınıflandırma görevi için en popüler seçeneklerden biri haline gelmiştir. Matematiksel olarak Softmax işlemi şu şekilde tanımlanabilir [42]:

$$\sigma(z)_i = \frac{e^{z_i}}{\sum_{j=1}^k e^{z_j}} \quad (13)$$

burada  $\sigma(z)_i$ ,  $z$ 'nin  $i$  kategorisine ait olma olasılığını temsil eder.

Konvolüsyonel ağları oluşturduktan sonra ağın eğitimi için gerekli optimum parametreleri elde edilmesinde genellikle gradyan iniş yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler arasında toplu gradyan azalma, stokastik gradyan azalma ve mini toplu gradyan azalma bulunur. Toplu gradyan azalma, konvolüsyonel sinir ağlarını eğitmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [43]. Sinir ağında tüm parametrelerin güncellenmesinde aynı öğrenme oranının kullanımı, özelliklerin farklı frekansları varsa hepsini aynı ölçüde güncellenmeye bilmektedir. Bu zorluğa yanıt olarak, Adagrad, Adadelata [44], Kök Ortalama Kare prop ve Uyarlamalı Moment Tahmini [45] dahil olmak üzere uyarlanabilir optimizasyon algoritmaları ailesi geliştirilmiştir. Özellikle Adagrad, öğrenme hızını parametrelere göre uyarlamada yani sık görülen özelliklerle ilgili parametrelerde daha küçük güncellemeler yapması ama seyrek olanlar için daha büyük güncellemeler yapması sebebiyle kullanımı önerilmektedir [46]. Çalışmada son olarak, gradyan tabanlı optimizasyon için Adagrad algoritması kullanılmıştır.

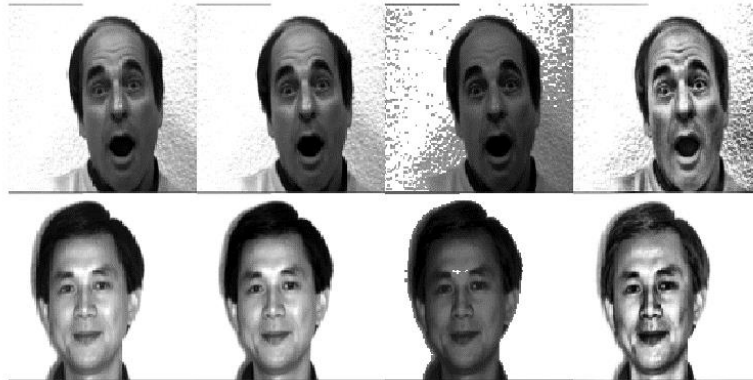
### **III. BULGULAR**

Bu çalışmada 2 farklı veri seti ile 2 vaka çalışması gerçekleştirilmiştir. İlk vaka çalışmasında veri setleri üzerinde standart CNN yapısı kullanılarak sınıflandırma yapılmıştır. İkinci vaka çalışmasında ise önerilen AYTMM kullanılarak veri setlerinde sınıflandırma yapılmıştır. Yapılan sınıflandırma neticesinde elde edilen performanslar değerlendirilmiştir. Kullanılan veri setlerine ait özellikler Tablo 1’de verilmiştir.

*Tablo 1. Veri seti özellikleri*

	<b>Yalefaces</b>	<b>Data_org</b>
Veri Kümesi Sayısı	165	1850
Veri Kümesi Sınıf Sayısı	11	10
Renk Uzayı	Binary	RGB
ESA Benzerliği	Az	Az

CNN yapısının performansının artırılması için eğitim verileri setinde kullanılan görüntü verileri CLAHE tekniği ile 4 kat artırılmıştır. Veri artırma öncesi ve sonrası görüntülerin gösterimi Şekil 10’da verilmiştir.



*Şekil 10. Veri artırma örnekleri (Sol baştakiler orijinal görüntülerdir)*

Uygulamada kullanılan CHALE yöntemiyle veri kümeleri farklı sayıda eğitim verisi sayılarına ulaşmıştır. Ayrıca yalefaces veri seti 64x64, data\_org veri seti ise 32x32 çözünürlüğe dönüştürülmüştür. CNN’nda öğrenme katsayısı olarak 0.001 kullanılmıştır.

DeneySEL sonuçlardaki doğruluk oranı, eğitim verisi dışından kalan test verilerinin sisteme uygulanarak elde edilen doğru tahminlerin yüzde oranıdır. Veri artırımı yöntemiyle eğitilen sistemler yüksek tahmin başarımıyla derin öğrenme yöntemlerinde ne kadar etkili sonuçlar ortaya koyduğu önemli bir gelişme olarak not edilmiştir. Veri artırımını gerçekleştirmeden önce yapılan sınıflandırma sonuçları ile veri artırımı yaptıktan sonra gerçekleştirilen sınıflandırma sonuçlarındaki hesaplanan doğruluk oranlarında belirgin farklılıkların olduğu Tablo 2’de görülmektedir.

**Tablo 2.** Veri artırımı sonrası sınıflandırma sonuçları

<b>Eğitim Sonuçları</b>				
<b>Veri Kümeleri</b>	<b>Aşamalar</b>	<b>Veri boyutu</b>	<b>Doğruluk (%)</b>	<b>Yürütülme Zamanı(dk)</b>
Yalefaces	Orjinal veri	165	%27.3	77
	Artırılmış veri	660	%97.0	223
Data_org	Orjinal veri	1850	%23.6	167
	Artırılmış veri	7800	%91.6	345

Tablo 2’de görüldüğü gibi önerilen AYTm yaklaşımı, veri setlerine ait eğitim veri sayısının artması, sınıflandırma doğruluk oranının da ciddi artış meydana getirmektedir. Her ne kadar kullanılan veri setleri yüz resimlerinden oluşsa da düşük veri setine sahip Yalefaces ve Data\_org veri setleri üzerinde önerilen modelin, veri kümesinin özelliklerini çok iyi öğrendiğini göstermektedir. Çalışmada elde edilen Yalefaces veri setinin orijinal veriye ait karışıklık matrisi Şekil 11’de gösterilmiştir. Şekil üzerinde kategoriler tek tek ele alındığında en başarılı tanıma sahip 3 kategorinin %66.7 ile sağdan aydınlatma, soldan aydınlatma ve gözlüklü olduğu görülmektedir. Ayrıca 2 görüntü için %100 olmak üzere ve diğer 5 kategoride ise kendi kategorileri haricinde tanıma gerçekleştiği görülmektedir. Test verisinin başarısı %27.3 olmuştur.

Çıkış Sınıfı	Şaşırın	0 0.0%	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 100%
	Göz kırpan	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	1 3.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 3.0%	0 100%
	Merkez aydınlatma	0 0.0%	0 0.0%	1 3.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 50.0%
	Gözlüklü	1 3.0%	0 0.0%	1 3.0%	2 6.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 40.0%
	Mutlu	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 NaN%
	Soldan aydınlatma	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	2 6.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 100%
	Gözlüksüz	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 100%
	Normal	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 100%
	Sağdan aydınlatma	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	2 6.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 100%
	Üzgün	0 0.0%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	2 6.1%	0 0.0%	2 6.1%	1 3.0%	1 3.0%	1 3.0%	1 3.0%	0 11.1%
	Uyuyan	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	2 6.1%	1 3.0%	0 25.0%
		0.0%	0.0%	33.3%	66.7%	0.0%	66.7%	0.0%	0.0%	66.7%	33.3%	33.3%	27.3%
		100%	100%	66.7%	33.3%	100%	33.3%	100%	100%	33.3%	66.7%	66.7%	72.7%
		Şaşırın	Göz kırpan	Merkez aydınlatma	Gözlüklü	Normal	Soldan aydınlatma	Gözlüksüz	Normal	Sağdan aydınlatma	Üzgün	Uyuyan	
	Giriş Sınıfı												

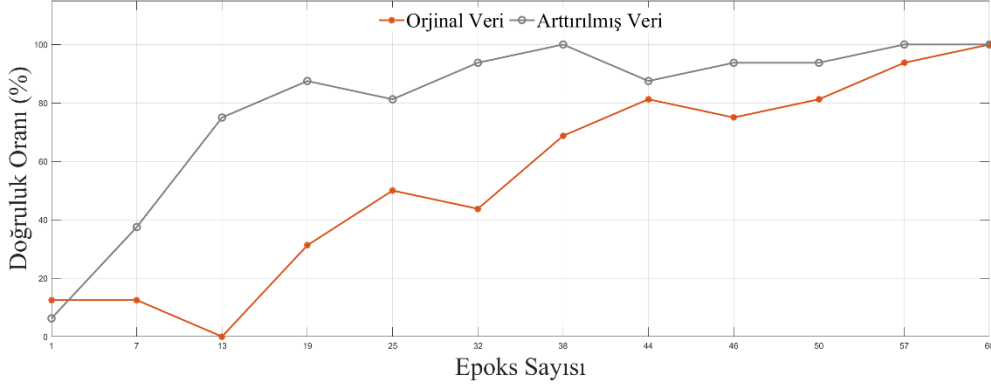
Şekil 11. Yalefaces veri seti ile birinci çalışma sonucu oluşan karışıklık matrisi

Yine aynı veri setinin veri artırımı ile elde edilen set ile gerçekleştirilen ikinci çalışmada ki karışıklık matrisi Şekil 12’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde 10 kategorinin %100 tanıma gerçekleştirdiği ve sadece normal kategorisinin %66.7’de kaldığı görülmektedir. Ayrıca sadece bir kategoride “gözlüksüz” hatalı tanıma olduğu görülmektedir.

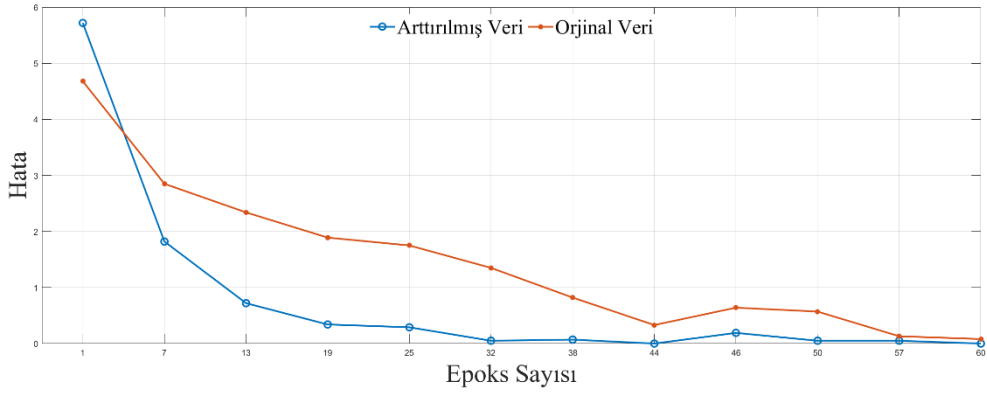
Çıkış Sınıfı	Şaşırın	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Göz kırpan	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Merkez aydınlatma	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Gözlüklü	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Mutlu	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Soldan aydınlatma	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Gözlüksüz	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	1 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	75.0% 25.0%
	Normal	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	2 6.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Sağdan aydınlatma	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	Üzgün	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	0 0.0%	100% 0.0%
	Uyuyan	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 9.1%	100% 0.0%
	100% 0.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	66.7% 33.3%	100% 0.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	97.0% 3.0%	
	Şaşırın	Göz kırpan	Merkez aydınlatma	Gözlüklü	Normal	Soldan aydınlatma	Gözlüksüz	Normal	Sağdan aydınlatma	Üzgün	Uyuyan		
	Giriş Sınıfı												

Şekil 12. Artırılmış Yalefaces veri seti ile ikinci çalışma sonucu oluşan karışıklık matrisi

Şekil 13. a ve b’de, Yalefaces veri seti kullanılarak yapılan analizlerde önerilen modelde veri artırımı ve artırimsız performans sonuçlarına ait doğruluk ve hata değerlerinin değişim grafiği gösterilmektedir. Her iki değişim grafiğinde incelendiğinde 44’üncü epok’da modelin yüksek performansa ulaştığı ve sonrasında elde edilen bu değer civarında değişimlerin devam ettiği görülmektedir. Böylece arttırılmış verilerde modelin daha yüksek performansa ulaştığını söylemek mümkündür.



(a)



(b)

Şekil 13. Yalefaces veri seti çalışmalarına ait (a) Doğruluk (b) Hata grafiği

Çalışmada diğer veri setinin orjinal ve veri artırımı yapılarak uygulanan çalışmalardan elde edilen karışıklık matrisi sırasıyla Şekil 14 ve Şekil 15’te gösterilmiştir. Şekil 14 incelendiğinde her kategoride tanıma olmasına rağmen %42.1 ile “öpücük atan” kategorisi en iyi tanıma başarısına sahiptir. En az karıştırılan kategori ise “Hayal kırıklığı” olmuştur. Şekil 15 incelendiğinde ise 9 kategorinin %89’un üstünde olduğu ve bunlardan 3 tanesinin ise %94’ten yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla her kategoride tanıma olmasına rağmen %94.9 ile sırtmak kategorisi en iyi tanıma başarısına sahiptir. En az karıştırılan kategori ise %97.2 ile “öpücük atan” kategorisi olmuştur.

Çıkış Sınıfı	Giriş Sınıfı										
	Kızgın	Ağlayan	Hayal kırıklığı	Sırtan	Öptüçük atan	Üzgün	Gülümseyen	Şaşırın	Konuşan	Göz kırpan	
Kızgın	7 1.8%	4 1.0%	5 1.3%	1 0.3%	5 1.3%	8 2.1%	3 0.8%	5 1.3%	5 1.3%	3 0.8%	15.2% 84.8%
Ağlayan	6 1.6%	13 3.4%	8 2.1%	6 1.6%	1 0.3%	10 2.6%	2 0.5%	5 1.3%	4 1.0%	7 1.8%	21.0% 79.0%
Hayal kırıklığı	3 0.8%	3 0.8%	4 1.0%	1 0.3%	5 1.3%	4 1.0%	3 0.8%	3 0.8%	2 0.5%	3 0.8%	12.9% 87.1%
Sırtan	3 0.8%	3 0.8%	0 0.0%	15 3.9%	0 0.0%	1 0.3%	10 2.6%	2 0.5%	1 0.3%	7 1.8%	35.7% 64.3%
Öptüçük atan	3 0.8%	4 1.0%	10 2.6%	1 0.3%	16 4.2%	3 0.8%	1 0.3%	4 1.0%	6 1.6%	1 0.3%	32.7% 67.3%
Üzgün	2 0.5%	3 0.8%	3 0.8%	0 0.0%	4 1.0%	7 1.8%	2 0.5%	2 0.5%	5 1.3%	4 1.0%	21.9% 78.1%
Gülümseyen	6 1.6%	3 0.8%	1 0.3%	12 3.1%	1 0.3%	1 0.3%	11 2.9%	2 0.5%	4 1.0%	4 1.0%	24.4% 75.6%
Şaşırın	4 1.0%	3 0.8%	4 1.0%	0 0.0%	4 1.0%	1 0.3%	4 1.0%	12 3.1%	4 1.0%	5 1.3%	29.3% 70.7%
Konuşan	1 0.3%	1 0.3%	1 0.3%	0 0.0%	1 0.3%	3 0.8%	1 0.3%	2 0.5%	3 0.8%	2 0.5%	20.0% 80.0%
Göz kırpan	2 0.5%	1 0.3%	2 0.5%	3 0.8%	1 0.3%	1 0.3%	2 0.5%	1 0.3%	4 1.0%	2 0.5%	10.5% 89.5%
	18.9% 81.1%	34.2% 65.8%	10.5% 89.5%	38.5% 61.5%	42.1% 57.9%	17.9% 82.1%	28.2% 71.8%	31.6% 68.4%	7.9% 92.1%	5.3% 94.7%	23.6% 76.4%

Şekil 14. Data\_org veri seti ile birinci çalışma sonucu oluşan karışıklık matrisi

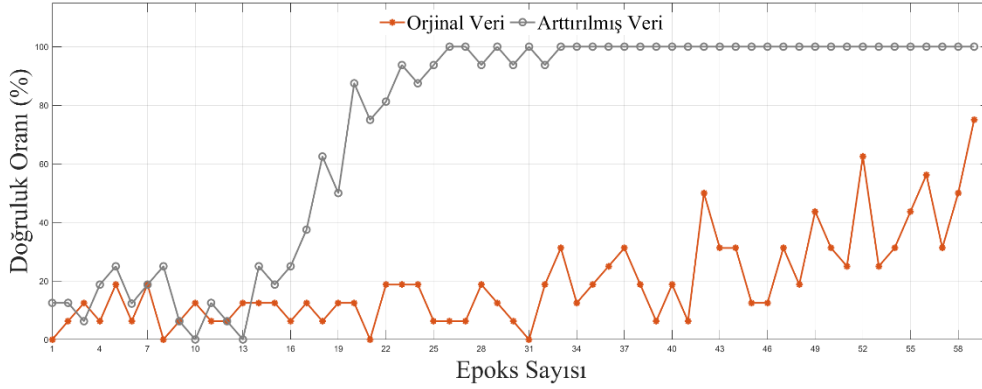
Çıkış Sınıfı	Giriş Sınıfı										
	Kızgın	Ağlayan	Hayal kırıklığı	Sırtan	Öptüçük atan	Üzgün	Gülümseyen	Şaşırın	Konuşan	Göz kırpan	
Kızgın	32 8.4%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	97.0% 3.0%
Ağlayan	0 0.0%	36 9.4%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	2 0.5%	90.0% 10.0%
Hayal kırıklığı	0 0.0%	0 0.0%	34 8.9%	0 0.0%	1 0.3%	2 0.5%	2 0.5%	0 0.0%	1 0.3%	1 0.3%	82.9% 17.1%
Sırtan	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	37 9.7%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	94.9% 5.1%
Öptüçük atan	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	35 9.2%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	97.2% 2.8%
Üzgün	1 0.3%	1 0.3%	2 0.5%	0 0.0%	1 0.3%	36 9.4%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	1 0.3%	83.7% 16.3%
Gülümseyen	1 0.3%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	35 9.2%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	92.1% 7.9%
Şaşırın	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	1 0.3%	0 0.0%	36 9.4%	0 0.0%	0 0.0%	92.3% 7.7%
Konuşan	1 0.3%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	35 9.2%	0 0.0%	94.6% 5.4%
Göz kırpan	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.3%	0 0.0%	0 0.0%	34 8.9%	94.4% 5.6%
	86.5% 13.5%	94.7% 5.3%	89.5% 10.5%	94.9% 5.1%	92.1% 7.9%	92.3% 7.7%	89.7% 10.3%	94.7% 5.3%	92.1% 7.9%	89.5% 10.5%	91.6% 8.4%

Şekil 15. Artırılmış Data\_org veri seti ile ikinci çalışma sonucu oluşan karışıklık matrisi

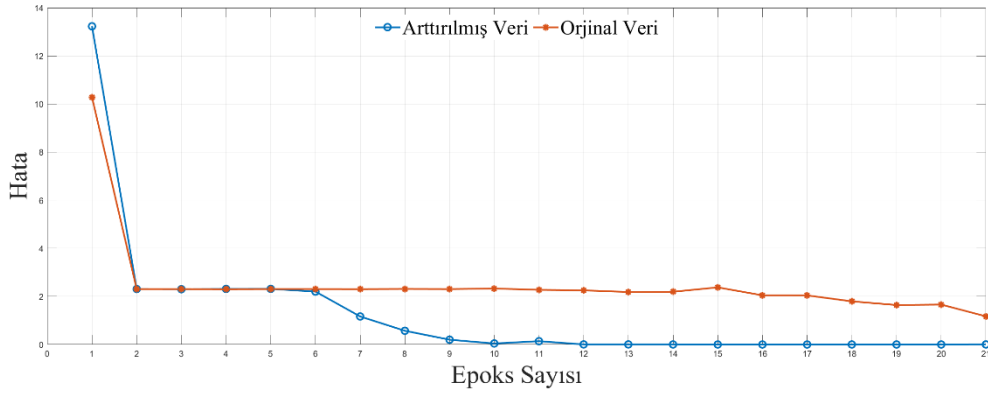
Şekil 16. a ve b’de, Data\_org veriseti kullanılarak yapılan analizlerde önerilen modelde veri artırılmış ve artırılmırsız performans sonuçlarına ait doğruluk ve hata değerlerinin değişim grafiği gösterilmektedir. Her iki değişim grafiğinde incelendiğinde, orijinal verinin en yüksek doğruluk değeri %75 olarak elde edilmiştir. Buna karşılık artırılmış veride ise yaklaşık olarak 32’inci epok’da en



yüksek performansa ulaşmıştır. Çalışılan bu veri grubunda da artırılmış veri seti ile daha yüksek performansa ulaşıldığını söylemek mümkündür.



(a)



(b)

Şekil 16. Data\_org veri seti çalışmalarına ait (a) Doğruluk (b) Hata grafiği

## IV. SONUÇLAR

Spesifik olarak, görüntüler üzerinden yüz tanıma konusunda geleneksel yöntemlere değinilmekle birlikte, esasen derin öğrenme mimarilerinin bu konudaki katkıları araştırılmıştır. Özellikle bu çalışmada, yüz tanıma çalışmalarında veri artırma işleminin önemi vurgulanmış ve yeni bir AYTMM geliştirilmiştir. Önerilen modelde özellikle konvolüsyonel sinir ağı modeli bilgisayarlı görüntü alanında başarılı sonuçlar vermesi nedeniyle tercih edilmiştir. Ayrıca kullanılan veri setleri ve yapılan çalışmaların başarımları tablolar halinde sunulmuştur. Tablo 2’de görüldüğü gibi önerilen yaklaşım ile veri setlerine ait eğitim verilerinin artırılması, sınıflandırmada doğruluk oranının da ciddi bir artış meydana getirmiştir.

Yalefaces veri setinin orijinal ve artırılmış veri karışıklık matrisleri tek tek ele alındığında orijinal veride en başarılı tanıma oranı %56.7 olurken artırılmış veride ise bir kategori hariç tüm kategorilerde %100 olarak gerçekleşmiştir. Artırılmış verinin, orijinal veriye göre eğitimde daha yüksek performansa ulaştığını ve hata oranlarında ise orijinal verinin işlendiği sınıflandırmalarda daha yüksek çıktığı görülmüştür. Çalışmada diğer veri setinden elde edilen karışıklık matrisinde ise en iyi tanıma oranı %42.1 olmuş, diğer yandan artırılmış veride ise %94.9 olarak gerçekleşmiştir.

Sonuç olarak, iki farklı veri seti başarımları karşılaştırıldığında veri artırımının sınıflandırmada ki doğruluk oranının yükselmesine neden olduğunu göstermiştir. Makine öğrenmesi ve derin öğrenme ile veri artırmaya dayalı yüz tanıma çalışmaları yapmak isteyen araştırmacılar için de sunulan çalışmanın yol gösterici olması hedeflenmiştir.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] Y. Q. Li, D. T. Lin, and Z. W. Yeh, "Improving Deep Learning for Face Verification Using Color Histogram Equalization Data Augmentation," in *Proceedings of the 5th World Congress on Electrical Engineering and Computer Systems and Sciences*. 2019, Paper No. MVML 103, Prague, Czech Republic.
- [2] Y. Zhou, D. Liu, and T. Huang, "Survey of face detection on low-quality images," *13th IEEE international conference on automatic face & gesture recognition (FG 2018)*, 2018, pp. 769-773.
- [3] V. Kazemi, and J. Sullivan, "One millisecond face alignment with an ensemble of regression trees," in *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 2014, pp. 1867-1874.
- [4] J. Zhang, X. Wu, J. Zhu, and S. C. H. Hoi, "Feature agglomeration networks for single stage face detection," *Neurocomputing*, vol. 380, pp. 180-189, 2020.
- [5] C. Ren, N. An, J. Wang, L. Li, B. Hu, and D. Shang, "Optimal parameters selection for BP neural network based on particle swarm optimization: A case study of wind speed forecasting," *Knowledge-based systems*, vol. 56, pp. 226-239, 2014.
- [6] P. Viola, and M.J. Jones, "Robust real-time face detection," *International journal of computer vision*, vol. 57, no. 2, pp. 137-154, 2004.
- [7] K. Cui, H. Cai, Y. Zhang, and H. Chen, "A face alignment method based on SURF features," *10th International Congress on Image and Signal Processing, BioMedical Engineering and Informatics (CISP-BMEI)*, 2017, pp. 1-6.
- [8] B. Ammour, T. Bouden, L. Boubchir, and S. Biad, "Face identification using local and global features," *40th International Conference on Telecommunications and Signal Processing (TSP)*, 2017, pp. 784-788.
- [9] L. Cuimei, Q. Zhiliang, J. Nan, and W. Jianhua, "Human face detection algorithm via Haar cascade classifier combined with three additional classifiers," *13th IEEE International Conference on Electronic Measurement & Instruments (ICEMI)*, 2017, pp. 483-487.
- [10] H. Shu, D. Chen, Y. Li, and S. Wang, "A highly accurate facial region network for unconstrained face detection," *IEEE international conference on image processing (ICIP)*, 2017, pp. 665-669.
- [11] J. J. Lv, X. H. Shao, J. S. Huang, X. D. Zhou, and X. Zhou, "Data augmentation for face recognition," *Neurocomputing*, vol. 230, pp. 184-196, 2017.
- [12] M.R. Faraji, and X. Qi, "Face recognition under varying illuminations using logarithmic fractal dimension-based complete eight local directional patterns," *Neurocomputing*, vol. 199, pp. 16-30, 2016.
- [13] F. Shahali, A. Nazemi, and Z. Azimifar, "Single sample face identification utilizing sparse

discriminative multi manifold embedding,” *Artificial Intelligence and Signal Processing Conference (AISP)*, 2017, pp. 1-5.

[14] G. Bazoukis, S. Stavrakis, J. Zhou, S. C. Bollepalli, G. Tse, Q. Zhang, J. P. Singh and A. A. Armoundas, “Machine learning versus conventional clinical methods in guiding management of heart failure patients—a systematic review,” *Heart failure reviews*, vol. 26, no. 1, pp. 23-34, 2021.

[15] M. F. Aslan, K. Sabanci, and A. Durdu, “A CNN-based novel solution for determining the survival status of heart failure patients with clinical record data: numeric to image,” *Biomedical Signal Processing and Control*, vol. 68, p. 102716, 2021.

[16] J. W. Oh, and J. Jeong, “Data augmentation for bearing fault detection with a light weight CNN,” *Procedia Computer Science*, vol. 175, pp. 72-79, 2020.

[17] U.R. Acharya, H. Fujita, S. L. Oh, Y. Hagiwara, J. H. Tan, M. Adam, and R. S. Tan, “Deep convolutional neural network for the automated diagnosis of congestive heart failure using ECG signals,” *Applied Intelligence*, vol. 49, no. 1, pp. 16-27, 2019.

[18] M. A. Kızrak, ve B. Bolat, “Derin öğrenme ile kalabalık analizi üzerine detaylı bir araştırma,” *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, c. 11, s. 3, ss. 263-286, 2018.

[19] S. Akkol, A. Akilli, and I. Cemal, “Comparison of artificial neural network and multiple linear regression for prediction of live weight in hair goats,” *Yyu J. Agric. Sci*, vol. 27, pp. 21-29, 2017.

[20] Hinton, G., L. Deng, D. Yu, G. E. Dahl, A. Mohamed, N. Jaitly, A. Senior, V. Vanhoucke, P. Nguyen, T. N. Sainath, and B. Kingsbury, “Deep neural networks for acoustic modeling in speech recognition: The shared views of four research groups,” *IEEE Signal processing magazine*, vol. 29, no. 6, pp. 82-97, 2012.

[21] G. Li, L. Liu, X. Wang, X. Dong, P. Zhao, and X. Feng, “Auto-tuning neural network quantization framework for collaborative inference between the cloud and edge,” *International Conference on Artificial Neural Networks*, 2018, pp. 402-411.

[22] E. D. Cubuk, B. Zoph, D. Mane, V. Vasudevan, and Q. V. Le, “Autoaugment: Learning augmentation strategies from data,” *the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2019, pp. 113-123.

[23] V. Sharma, and R.N. Mir, “A comprehensive and systematic look up into deep learning based object detection techniques: A review,” *Computer Science Review*, vol. 38, p. 100301, 2020.

[24] C. Shorten, and T. M. Khoshgoftaar, “A survey on image data augmentation for deep learning,” *Journal of Big Data*, vol. 6, no. 1, pp. 1-48, 2019.

[25] E. Cagli, C. Dumas, and E. Prouff, “Convolutional neural networks with data augmentation against jitter-based countermeasures,” *International Conference on Cryptographic Hardware and Embedded Systems*, 2017, pp. 45-68.

[26] L. Perez, and J. Wang, “The effectiveness of data augmentation in image classification using deep learning,” *arXiv preprint*, arXiv:1712.04621, 2017.

[27] B. McFee, E. J. Humphrey, and J. P. Bello, “A software framework for musical data augmentation,” *Proceedings of the 16th ISMIR Conference*, 2015, pp. 248-254.

[28] J. Salamon, and J. P. Bello, “Deep convolutional neural networks and data augmentation for environmental sound classification,” *IEEE Signal processing letters*, vol. 24, no. 3, pp. 279-283. 2017.

- [29] A. M. Reza, "Realization of the contrast limited adaptive histogram equalization (CLAHE) for real-time image enhancement," *Journal of VLSI signal processing systems for signal, image and video technology*, vol. 38, no. 1, pp. 35-44, 2004.
- [30] M. S. Hitam, W. N. J. H. W. Yussof, E. A. Awalludin, and Z. Bachok, "Mixture contrast limited adaptive histogram equalization for underwater image enhancement," *International conference on computer applications technology (ICCAT)*, 2013, pp. 1-5, Sousse, Tunisia.
- [31] M. Kaur, R.K. Sarkar, and M.K. Dutta, "Investigation on quality enhancement of old and fragile artworks using non-linear filter and histogram equalization techniques," *Optik*, vol. 244, no: 167564, 2021.
- [32] O. A. Shawky, A. Hagag, E. S. A. E. Dahshan, and M. A. Ismail, "Remote sensing image scene classification using CNN-MLP with data augmentation," *Optik*, vol. 221, no. 165356, 2020.
- [33] R. Yan, J. Liao, J. Yang, W. Sun, M. Nong, and F. Li, "Multi-hour and multi-site air quality index forecasting in Beijing using CNN, LSTM, CNN-LSTM, and spatiotemporal clustering," *Expert Systems with Applications*, vol. 169, no. 114513, 2021.
- [34] W. Zhang, C. Li, G. Peng, Y. Chen, and Z. Zhang, "A deep convolutional neural network with new training methods for bearing fault diagnosis under noisy environment and different working load," *Mechanical Systems and Signal Processing*, vol. 100, pp. 439-453, 2018.
- [35] K. Fırlıdak, ve M.F. Talu, "Evrişimsel Sinir Ağlarında Kullanılan Transfer Öğrenme Yaklaşımlarının İncelenmesi," *Computer Science*, vol. 4, no. 2, pp. 88-95. 2019.
- [36] V. Nair, and G.E. Hinton, "Rectified linear units improve restricted boltzmann machines," 27th International Conference on Machine Learning (ICML-10), 2010, Haifa, Israel.
- [37] K. Jarrett, K. Kavukcuoglu, M. A. Ranzato, and Y. LeCun, "What is the best multi-stage architecture for object recognition?," *12th international conference on computer vision*, 2009, pp. 2146-2153.
- [38] N. B. Gaikwad, N. B. Gaikwad, V. Tiwari, A. Keskar, and N. C. Shrivaprakash, "Efficient FPGA implementation of multilayer perceptron for real-time human activity classification," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 26696-26706, 2019.
- [39] J. Duchi, E. Hazan, and Y. Singer, "Adaptive subgradient methods for online learning and stochastic optimization," *Journal of machine learning research*, vol. 12, no. 7, 2011.
- [40] P. Flach, "Machine learning: the art and science of algorithms that make sense of data," 2012: *Cambridge University Press*.
- [41] R. T. Schirrmeister, J. T. Springenberg, L. D. J. Fiederer, M. Glasstetter, K. Eggenberger, M. Tangermann, F. Hutter, W. Burgard, and T. Ball, "Deep learning with convolutional neural networks for EEG decoding and visualization," *Human brain mapping*, vol. 38, no. 11, pp. 5391-5420, 2017.
- [42] I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, "Deep learning," 2016: *MIT press*.
- [43] S. Ruder, "An overview of gradient descent optimization algorithms," *arXiv preprint arXiv:1609.04747*, 2016.
- [44] M. D. Zeiler, "Adadelta: an adaptive learning rate method," *arXiv preprint arXiv:1212.5701*, 2012.

- [45] D. P. Kingma, and J. Ba, "Adam: A method for stochastic optimization," *arXiv preprint arXiv:1412.6980*, 2014.
- [46] J. Jiao, M. Zhao, J. Lin, and K. Liang, "A comprehensive review on convolutional neural network in machine fault diagnosis," *Neurocomputing*, vol. 417, pp. 36-63, 2020.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

## Derleme: Elektroaktif Polimerler

 Bahar Şölen AKDEMİR YILMAZ<sup>a,\*</sup>,  İhsan Murat KUŞOĞLU<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, Nanoteknoloji Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Duisburg-Essen Universität, Technical Chemistry I, Duisburg, GERMANY

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: solenakdemir@gmail.com

DOI:10.29130/dubited.1071302

### ÖZ

Bu çalışmada akıllı malzemelerinden biri olan elektroaktif polimerlerin çeşitleri, yapıları, çalışma mekanizmaları ve kullanım alanları tanıtılmıştır. Akıllı malzemelere duyulan ihtiyaç geleneksel aktüatörlerden farkı ortaya konarak açıklanmıştır. Elektroaktif polimerlerin tarihsel gelişimi, ilk ticari ürünü, çalışma mekanizması, uygulama alanları ve çeşitleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Elektronik ve iyonik elektroaktif polimer çeşitleri ayrıntılı bir şekilde ele alınarak okuyucuya malzemeleri kolayca karşılaştırabilme imkanı tanınmıştır. Bu derleme ile Türkçe literatüre elektroaktif polimerler ile ilgili temel bir kaynak kazandırılması hedeflenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Akıllı malzemeler, İyonik elektroaktif polimerler, Elektronik elektroaktif polimerler

## Review: Electroactive Polymers

### ABSTRACT

In this study, the types, structures, working principles and applications of electroactive polymers were introduced. The need of smart materials was explained with the addressing the difference between the commercial actuators. The detailed knowledge about the historical development, first commercial product, working principle, application and types of electroactive polymers were given. The opportunity of comparison among the electroactive polymer types was provided by discussing the electronic and ionic electroactive polymers in detail. With this review, it is aimed to provide a base reference in Turkish literature about electroactive polymers.

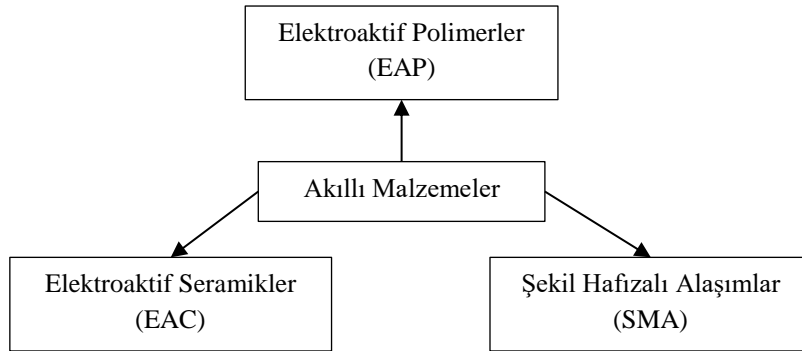
**Keywords:** Smart materials, Ionic electroactive polymers, Electronic electroactive polymers

# I. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesiyle günlük hayatta kullandığımız teknolojik cihazlar da hızla güncellenmektedir. Akıllı televizyonlar, telefonlar, arabalar, hatta evler; yüksek performanslı bilgisayarlar bunlardan sadece bazılarıdır. Bu gelişen teknolojik cihazları günlük yaşantımıza adapte edebilmek içinse bu gelişmelere adapte olabilen enerji kaynakları gerekmektedir. Bu nedenle akıllı malzemeler kullanılarak çeşitli enerji kaynakları üretilmeye başlanmıştır.

Aktüatörler bir enerji formunu başka bir enerji formuna çevirerek sisteme enerji sağlarlar. Elektromotorlar ve yanma motorları gibi geleneksel aktüatörler [1], [2] son zamanlarda gelişen teknolojik cihazlara enerji sağlama konusunda yetersiz kalmaktadırlar. Bu tip geleneksel aktüatörler yerine daha hafif, daha küçük ve daha verimli aktüatörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için akıllı malzemeleri aktüatör sistemlerine dahil ederek yeni aktüatörler geliştirilmektedir.

Akıllı malzemeler, çevresel uyarılara gerçek zamanlı ya da gerçek zamanlıya yakın tepki verebilen malzemeler olarak tanımlanabilir [3], [4]. Bu görülebilir ve ölçülebilir çevresel enerji etkisiyle fiziksel özelliklerinin bir ya da daha fazlasını değiştirebilirler. Bu tepkiler tekrarlanabilir, tersinir, hızlı ve belirli olmalıdır [1], [5]. Şekil 1’de gösterildiği gibi akıllı malzemeler genel olarak şekil hafızalı alaşımlar (shape memory alloys/SMA), elektroaktif seramikler (electroactive ceramics/EAC) ve elektroaktif polimerler (electroactive polymers/EAP) olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir.



*Şekil 1. Akıllı malzeme çeşitleri*

Nikel-titanyum alaşımları gibi şekil hafızalı alaşımlar savaş uçaklarındaki hidrolik hat bağlantılarından medikal alandaki kateter damarlarına kadar çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Ama EAP'lere nazaran bazı kısıtlamaları bulunmaktadır. Şekil hafızalı alaşımlar yüksek kuvvet ve yer değiştirmeye sahip olmalarına rağmen yavaş tepki süresine, geniş mekanik histeresise ve kısa çevrim süresine sahiptirler. Elektroaktif seramikler de kompakt ve hızlı tepki verebilen malzemelerdir. Ancak göreceli olarak düşük mekanik aktivasyona (<%1 gerinim) ve kırılğan bir yapıya sahip olup oldukça pahalıdırlar [4]. Şekil hafızalı alaşımlar, elektroaktif seramikler ve elektroaktif polimerlerin özelliklerinin karşılaştırmalı tablo 1’de verilmiştir [6].

Bu derlemede elektroaktif polimerlerin çeşitleri, çalışma prensipleri ve kullanım alanlarından çeşitli kaynaklardan derlemeler yapılarak bahsedilecektir.

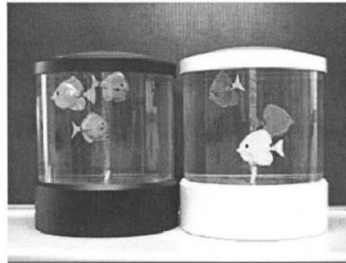
**Tablo 1.** Elektroaktif seramik, şekil hafızalı alaşım ve elektroaktif polimerlerin karşılaştırmalı tablosu [6]

Özellik	Elektroaktif seramik	Şekil hafızalı alaşımlar	Elektroaktif polimerler
% aktivasyon gerinimi	0,1-0,3	< 8	> 1 (>200'e kadar)
Tıkama kuvveti (Mpa)	30-40	~700	0,1-3
Aktivasyon-hız değerleri (s)	$10^{-6}$ -1	$1-10^2$	$10^{-6}$ - $10^2$
Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	6-8	5-6	0,9-2,5
Aktivasyon voltajı (V)	50-800	5	2-7
Tüketilen enerji (W)	1	1	$10^{-3}$
Mekanik tepki	Kırılğan	Elastik	Elastik

## **II. ELEKTROAKTİF POLİMERLER**

1990'lı yılların başlarında elektrik alana şekil değiştirerek tepki verebilen bir polimer keşfedilmiştir. Bu polimerlere “elektroaktif polimerler” adı verilmiştir. İlk elektroaktif polimer 1880 yılında Röntgen tarafından kullanılan doğal kauçuktur. Röntgenin çalışmasında doğal kauçuğun ucuna kendisinden 2 kat daha fazla ağırlığa sahip bir yük asılarak doğal kauçuğa voltaj uygulanmıştır. Uygulanan voltaj sonrasında doğal kauçuğun boyunun değiştiğini gözlemlenmiştir [7]. Daha sonra 1925 yılında Eguchinin çalışmaları sonucunda “elektret” adı verilen piezoelektrik polimer keşfedilmiştir. Çeşitli reçine ve parafin karışımlarından meydana gelen elektretler sıvı haldeyken elektriği çok az iletirken katı haldeyken oldukça iyi yalıtkanlardır. Çalışmada bu sıvıya bütün katılma süreci boyunca elektrik alan uygulanarak katılma sonucunda malzemede kalıcı kutuplaşmaların oluştuğu gözlemlenmiştir. Kutupların kalıcılığını test etme amaçlı malzeme ateş ve UV ışını gibi uyarılara tabii tutulmuştur. Bıçak gibi kesici aletlerle malzemeye zarar verilmiştir. Ancak kutupların bu uyarıların hiçbirinden etkilenmediği farkedilmiştir. Hatta bu kutuplar yıllar sonra bile zarar görmeden kalabilmişlerdir [8]. Takip eden yıllarda Bar-Cohen ve ekibi tarafından günümüzde en çok kullanılan poli (viniliden florür) (PVDF) adı verilen polimeri keşfedilmiştir. Bar-Cohen'in düzenlediği kongrede bu keşfi tanıtmak için bir robotik kol tasarlanmıştır ve bir bilek güreşi müsabakası düzenlenmiştir. Bu müsabakada yapılan bilek güreşini robotik kol kazanmıştır. Böylelikle elektroaktif polimerler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanarak artmaya başlamıştır [6], [9].

Başlangıçta elektroaktif polimerlerin şekil değişimleri ve genleşmeleri oldukça küçüktür. Yapılan çalışmalar sonucunda genleşmeleri iki katına kadar gelişmiştir. İnsan kaslarına olan benzerlikleri sebebiyle “yapay kas” olarak da adlandırılmaya başlamışlardır. Böylelikle bilim insanları biyomimetik robotlar üretmeye başlamıştır. İlk ticari elektroaktif polimer 2002 yılında Eamex adı verilen bir Japon şirketi tarafından üretilmiştir. Şekil 2’de gösterildiği gibi bu pil yerine iletken bobinle hareket edebilen bir balıktır [10].



**Şekil 2.** İlk ticari EAP robotik balık [10]

EAP’ler elektrik uyarı altında şekil ve boyut değişimiyle kayda değer bir gerilim ve/veya gerinim sergilerler [3]–[5], [9], [11]–[14]. Bunlar geleneksel elektrik motorlarının tork ürettiği gibi hareket

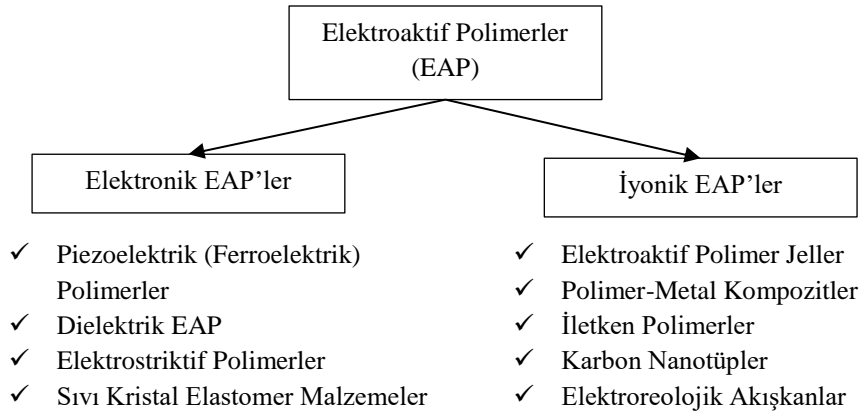


üretebilen aktüatörlerdir [4]. Ama geleneksel aktüatörlerden daha hafif, daha küçük ve daha verimlidirler. EAP'ler elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebilirler [4], [5], [13], [15]. Sıcaklık, pH, ışık, manyetik ve elektrik alan gibi çevresel uyarılara kontrollü bir şekilde tepki verebilen akıllı malzemelerdir. Aynı zamanda yüksek performans aktüatörleri olarak da kabul edilmektedirler [3]–[5], [9], [11]–[14].

Genel olarak EAP'ler biyomedikal, yapay kas, ilaç salınımı ve nano biyomimetik aktüatörler gibi yüksek teknoloji gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadırlar [3]–[5], [9], [11], [13], [16]. Bunlara ek olarak elektronik sektörde mini- ve mikro-robotik bileşenler, görsel gösterimler, düz panel hoparlörler ve su altı uygulamalarında kullanılmak üzere akustik dönüştürücüler olarak tercih edilmektedirler [4], [13], [15], [17].

EAP'ler elektromekanik özellikleri, yüksek aktivasyon gerinimleri, kısmen düşük aktivasyon gerinimleri [5], kolay üretilebilirlikleri, hafiflikleri, düşük maliyetleri [4], [5], [12], [15], esnek davranışları ve küçük boyutlarda yüksek verimlilikleri [4] gibi çeşitli avantajları sebebiyle yüksek teknoloji uygulamalarında tercih edilirler [17]. Aynı zamanda EAP'ler elektroaktif seramiklere göre neredeyse 2 kat büyüklükte aktivasyon gerinimine sahiptirler. Şekil hafızalı alaşımlara kıyasla yüksek tepki hızı, çevrim süresi ve düşük yoğunlukları EAP'lere avantaj sağlamaktadır [5], [9]. Diğer yandan yeterli olmayan tepki hızları [13] ve düşük elektromekanik çevrim verimlilikleri [15] kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Yakın zamanlı çalışmalar EAP'leri yüksek teknoloji uygulamalarına adapte edebilmek için bu kısıtlamaların üzerine yoğunlaşmıştır [17], [18].

Şekil 3'te gösterildiği gibi EAP'ler fiziksel durumları ve aktivasyon türlerine göre temel olarak iyonik EAP'ler ve elektronik EAP'ler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadırlar [4].



Şekil 3. Elektroaktif polimer çeşitleri

### **III. İYONİK ELEKTROAKTİF POLİMERLER**

Aktivasyon sırasında polimer içindeki iyonların hareketi ya da difüzyonu sayesinde tepki verebilmektedirler [9], [19]. Aktivasyonda iyon hareketliliğinin sağlanabilmesi için elektrolit adı verilen sıvı bir ortama ihtiyaç duyulmaktadır [4], [9]. Aktivasyon, iyon aktiviteleri olarak tanımlanan, kimyasal reaksiyon sırasında gerçekleşen iyon değişimleri ya da çevresel olarak uygulanan yüklere bağlı olan iyon titreşimleri olarak da adlandırılan mekanizma ile gerçekleşir [19]. İyon titreşimleri 10 voltun altında yaklaşık 1-2 volta kadar düşen aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Bu da elektronik EAP'lere göre oldukça düşük bir aktivasyon voltajıdır. İyonik EAP'ler, aktivasyonları yüksek oranda iyonik difüzyona bağlı olduğundan diğer EAP türlerine göre genellikle daha yavaş tepki sürelerine sahiptirler [19]. Aktivasyon sırasında iyonik difüzyon için gerekli ıslaklığın sağlanma zorunluluğu, iletken polimerler ve karbon nano-tüpler dışında özellikle iyonik polimer-metal kompozit EAP'lerde

doğru akımla elde edilen şekil değişimini devam ettirebilmenin zorluğu başlıca dezavantajlarından [9].

İyonik elektroaktif polimerler genellikle iki elektrot arasında yerleştirilmiş elektrolit membran olmak üzere üç katmanlı bir sandviç yapıdadırlar. Elektrolit membran da polimer içerisinde dağılmış metal parçacıklardan oluşmaktadır. Bunlar da iyonomer, zıt yüklü iyonlar ve çözücü madde moleküllerini içermektedir. İyonomer olarak genellikle Nafion ya da Flemion kullanılmaktadır. Çözücü madde olarak su ya da iyonik bir sıvı kullanılırken; katyon olarak da lityum, sodyum ya da potasyum gibi alkali metal katyonları kullanılmaktadır. Elektrot olarak ise iletkenliklerinden ve aşınma dirençlerinden dolayı platin ya da altın tercih edilmektedir [20].

İyonik elektroaktif polimerler üretim yöntemlerine ve özelliklerine göre çok çeşitli kategorilere ayrılmaktadır. Bu sebeple oldukça farklı üretim yöntemleri bulunmaktadır. Temel olarak iyonik elektroaktif polimerlerin üretim yöntemi üç aşamadan oluşmaktadır: membranın hazırlanması, elektrotun hazırlanması ve redüksiyon reaksiyonları. İyonomer olarak çoğunlukla sülfonlu tetrafloroetilen-esaslı floropolimer-kopolimer içeren Nafion (C<sub>7</sub>HF<sub>13</sub>O<sub>5</sub>S·C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) kullanılmaktadır [17]. Öncelikle Nafion membranın yüzey alanı zımparalanarak artırılır. Daha sonra iyon değişimi için iyonik sıvı içerisine daldırılır. İyonik sıvı içerisindeyken kimyasal kaplama yöntemi ile elektrotları oluşturabilmek için elektrot olarak kullanılacak olan metal tuzu solüsyona eklenir [21], [22]. Bu işlem farklı iyonik elektroaktif polimerler için küçük farklılıklar içermektedir. Örneğin, iletken polimerlerde metal tuz yerine Nafion ile birlikte polipirrol kullanılmaktadır [23]. İletken polimer jellerde ise durum biraz daha farklıdır. Elektrolit membran transparan poli (dimetilsiloksan) (PDMS) ve iyonik sıvı kullanılarak hazırlanır. Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve sodyum poli (stiren sülfonat) (PSS) içeren iletken polimer transparan elektrolit membran üzerine sprey ile kaplanır [24]. Elektroeolojik akışkanlarda ise iki temel üretim aşaması bulunmaktadır: parçacıkların üretimi ve parçacıkların akışkan içerisinde dağıtılması. Kullanılan akışkan olarak ise genellikle silikon yağı kullanılmaktadır. Parçacık üretiminde çoğunlukla polianilinden (PANI) yararlanılır ve parçacıklar nanoparçacık (0D), nanotel/nanotüp (1D) ya da nanofilm (2D) olarak üretilebilir [25].

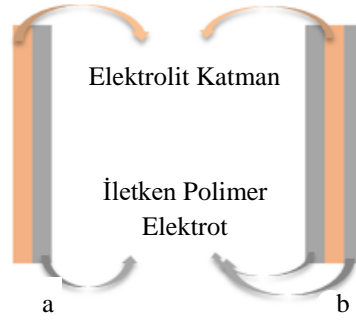
Temelde 5 çeşit iyonik EAP çeşidi bulunmaktadır. Bunlar;

- İletken polimerler
- İyonik polimer-metal kompozitler (IPMK)
- İyonik polimer jeller
- Elektroeolojik akışkanlar
- Karbon nano-tüpler (KNT)'dir [3], [9], [26], [27].

## A. İLETKEN POLİMERLER

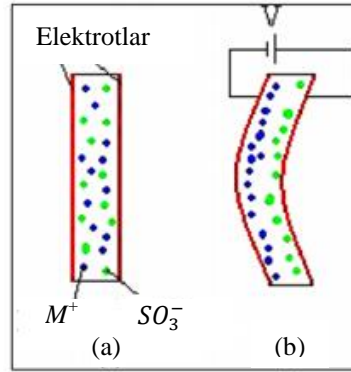
Malzemenin içinde genellikle pozitif iyonların titreşimine izin veren iletken organik malzemelerden oluşurlar. Aktivasyon mekanizmaları oksidasyon ve redüksiyon tepkimeleri sırasında farklı iyonik aktiviteelerin oluştuğu elektrokimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Yükleri dengelemek için iletken polimer elektrottan ve iletken polimer elektrota doğru iki yönlü iyon akışı ile deformasyon oluşur. Böylelikle hacimsel değişim gerçekleşir [19].

Yapılarında iletken polimer elektrot ve elektrolit katman bulundurlar. İki katmanlı ya da üç katmanlı olabilirler [26]. Şekil 4'te iki katmanlı ve üç katmanlı yapılar gösterilmektedir.



**Şekil 4.** (a) iki katmanlı (b) üç katmanlı iletken polimer iyonik EAP [26]

İki katmanlı iletken polimer yapılarında oksidasyon reaksiyonu yapının tek yönde bükülmesini sağlar. Diğer yönde bükülme redüksiyon reaksiyonu ile gerçekleşir. Üç katmanlı yapıda ise oksidasyon reaksiyonu sonucu anotta genişleme, redüksiyon reaksiyonu sonucu olarak da katotta büzülme gerçekleşir ve tek yönde bir bükülme elde edilir. Uygulanan potansiyelin yönünün değiştirilmesi ile diğer yönde bükülme elde edilir [19], [26]. Oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği iletken polimer katman genişlerken, redüksiyon reaksiyonunun gerçekleştiği iletken polimer katman büzülür. Bükülme bu sayede gerçekleşir [26]. Şekil 5'te mekanizmanın görsel şekli verilmektedir.

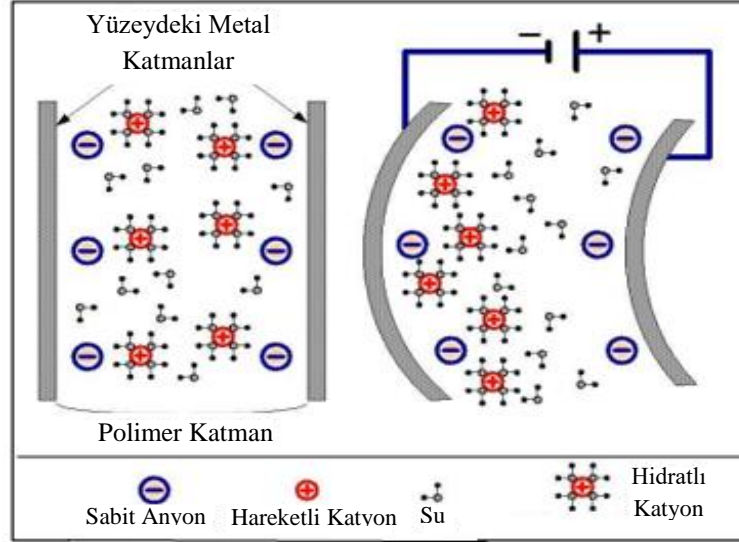


**Şekil 5.** İletken polimer iyonik EAP'lerde bükülme [26]

Aktivasyon voltajları oldukça düşüktür (1-2 volt). Aktivasyon gerilmeleri ise %2 ile %20 arasında değişmektedir. Ancak oldukça düşük çalışma verimliliğine sahiptirler (yaklaşık %1). Aktivasyon, polimer zincirleri arasındaki iyon difüzyonuna bağlıdır. Tepki süresi ise polimer ağının oryantasyonuna ve hareketli iyon yoğunluğuna bağlıdır. Bu nedenle deformasyon hızı oldukça yavaştır (%12 s-1). Biyosensör olarak kullanılan enzimlerde hız ve duyarlılığı arttırmak için oldukça tercih edilmektedir [19]. Ayrıca iletken polimerler yüksek esnekliklerinden dolayı sıcaklık sensörü olarak elektronik ten (e-skin) ve sağlık takibi uygulamalarında [28]; ultra ince fiber yapıda nöral elektrotlar, nöral dokular, kas doku yenilenmesi ve esneyebilir, bükülebilir elektronik uygulamalarında [29] ve çok fonksiyonlu sensör uygulamalarında kullanılmaktadır [30]. İyonik polimerler biyolojik uygulama alanlarının dışında hidrojen depolama ve yakıt pili uygulamalarında da kullanılmaktadırlar [31].

## B. İYONİK-POLİMER-METAL KOMPOZİTLER (IPMK)

IPMK'ler uygulanan elektrik alana bağlı olarak mekanik deformasyon oluşturan elektroaktif polimerlerdir. IPMK'ler aynı zamanda yarı geçirgen membran olarak da adlandırılıp elektrik alanla birlikte anot yönünde bükülme gerçekleştirebilmektedirler. Bu bükülme polimer matris içindeki hareketli katyonların hareketleri vasıtası ile oluşmaktadır [32]. Şekil 6'da IPMK'lerin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 6. IPMK'nin şematik gösterimi [33]

IPMK'lerin temel çalışma prensibi uygulanan elektrik alana bağlı olarak polimer membranda pozitif yüklü iyonların ve su moleküllerinin yeniden dağılmasıyla oluşan bölgesel şişme deformasyonudur. Bu da elektriksel olarak kontrollü deforme edilebilen yumuşak aktüatörleri böylelikle de yumuşak robotik aktüatörleri yaratmaktadır [34].

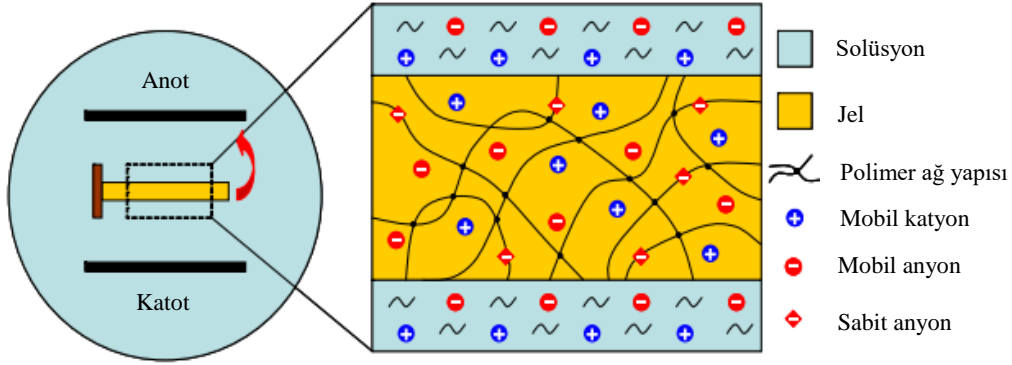
IPMK polimer membran polimer omurgadaki sabit anyonlardan ve serbestçe hareket edebilen katyonlardan oluşmuştur. Sulu durumda, polimer içindeki mikro kanallar serbest katyonların hareketine izin verebilmek için genişler ve su moleküllerini membrana doğru çeker. IPMK elektrotlara voltaj uygulandığı zaman katyonlar anyondan uzağa doğru titreşirler ve yakınlarındaki su moleküllerini de kendileriyle birlikte sürüklerler. Bu katot yüzeyine yakın kısımda bölgesel şişmeye, anot yakınlarında ise büzölmeye yol açan ozmotik basıncı oluşturur ve IPMK'de bütünsel bir deformasyon meydana gelir [34].

Yumuşak ve esnek oluşu, düşük itici güç voltaj ihtiyacı (<5V) ve sulu ortamlarda çalışabilmesi IPMK'lerin avantajlarından. Genellikle çırpma hareketine benzer bükülme elde edebilmek için basit kantilever yapıda üretilmektedir. Ancak tasarımda yapılabilecek değişikliklerle farklı yönelimlere sahip bükülmeler de elde edilebilmektedir. Su altı uygulamalarında, çeşitli biyomedikal sistemlerde, esnek robotik sistemlerde ve bazı enerji toplama sistemlerinde kullanılmaktadır [35]. En çok tercih edilenler de Nafion tabanlı IPMK'lerdir [36]. Pratik uygulamalar için IPMK'lerin küçük deformasyon miktarlarında yaklaşık 3V sinyal üretmeleri gerekmektedir. Ancak var olan IPMK aktüatörler yaklaşık 1V sinyal üretebilmektedir [37]. Son zamanlarda PEDOT:PSS gibi farklı polimerler kullanılarak bu sorunun üstesinden gelebilmek için çalışmalar yapılmaktadır [38].

### C. İYONİK POLİMER JELLER

Polimer jeller kimyasal reaksiyonlar, sıcaklık, elektrik alan, çözeltiler ve ışıkla aktive edilebilen çapraz bağlı polimer yapılarıdır. Bu özellikleri sebebiyle yüksek şişme ve büzülme aktivasyonları gerektiren uygulamalarda kullanılabilirler. Bu aktivasyon sabit yüklerin elektrostatik itme kuvvetiyle oluşan kimyasal genişleme stresi ile gerçekleşebilmektedir. Elektrikle uyarılabilen polimer jellere poliakrilamid ve poli (vinil alkol) örnek olarak verilebilir. Jel sıvı solüsyona daldırıldığı zaman pH değişimine su alarak ya da su kaybederek hacimsel değişimle tepki vermektedir. Bu reaksiyon elektriksel olarak uyarılabilir. Aktivasyon gerçekleştiğinde, katodun alkali, anodun ise asidik olması sebebiyle jel bükülür [26], [39], [40]. Bu çok katlı jel yapının bükülmesi oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Çünkü iyonların jelin içerisinde difüze olabilmeleri için zamana ihtiyaçları vardır. Poli (akrilik asit) jel numunelerin anot ile temas halindelerse pozitif konkav şeklinde, hiçbir elektrotla temas halinde değillerse de negatif konkav şeklinde bükülmesi beklenmektedir [40].

Polimer jeller şekil 7’de de gösterildiği gibi katyon, anyon, sabit yük, tabakalar arasında bulunan sıvı ve katılardan oluşmaktadır. Solüsyon ise katyonlar, anyonlar ve sudan oluşmaktadır [40].

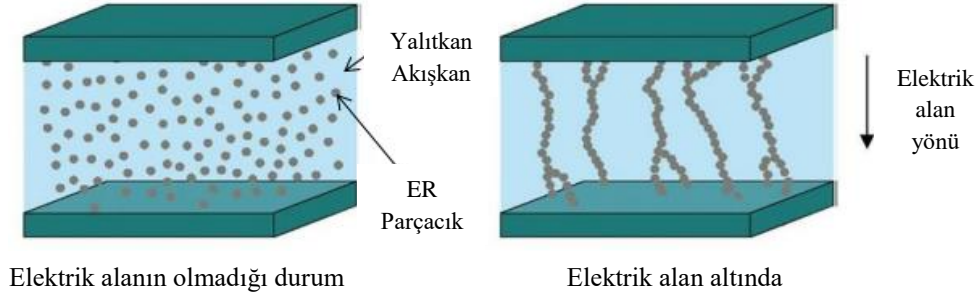


Şekil 7. İyonik polimer jel yapısının şematik gösterimi [40]

Jel ve solüsyon içinde bulunan her bileşen elektriksel olarak denge konumunu korur. Elektriksel alana bağlı bükülme mekanizması jelin içinde bulunan iyonlara ve solüsyonun tipine bağlıdır [40]. Polimer jeller inorganik seramik elektrolitlerden daha fazla iyonik iletkenliğe sahiptirler. Bu sebeple polimer jeller günümüz giyilebilir teknolojisine uyarlanabilecek esnek süper kapasitör uygulamalarında kendine geniş bir yer edinmiştir [41], [42].

### D. ELEKTROREOLOJİK AKIŞKANLAR

Elektroreolojik akışkanlar elektrik alana maruz bırakıldıklarında akışkanın viskozitesini değiştiren parçacıklara sahiptirler. 1-10  $\mu\text{m}$  çapa sahip parçacıklar iletken değilken akışkan – düşük viskoziteli – özellik taşırlar. Mineral yağ, silikon yağı ya da parafin yağı gibi sıvılar; mısır nişastası, silika küreleri ve alümina-silikat gibi parçacıklar elektroreolojik akışkan üretmek için kullanılabilirler. Selüloz, nişasta, kitosan ve türevleri gibi doğal polisakkaritler en çok çalışılan elektroreolojik dolgu parçacık türlerindedir [43]. Şekil 8’de gösterildiği gibi sıvının içerisinde bulunan parçacıklar voltaj uygulandığı zaman elektrik alan doğrultusunda hizalanarak zincir yapı oluştururlar. Böylelikle akışkanın viskozitesini arttırmış olurlar ve sıvı elektrik alan altında daha çok jel gibi davranır. Elektrik alan ortadan kaldırıldığı zaman elektroreolojik akışkanlar düşük viskoziteli sıvı hallerine geri dönerler [26]. Elektroreolojik akışkanlar hızlı, tersinir, sürekli ve kontrol edilebilir reolojik davranışları sebebiyle şok sönmüleme, akıllı parlatma, akıllı yağlama, mikro akışkan kontrolü, robotik ve medikal uygulamalarda kullanılabilir [44].

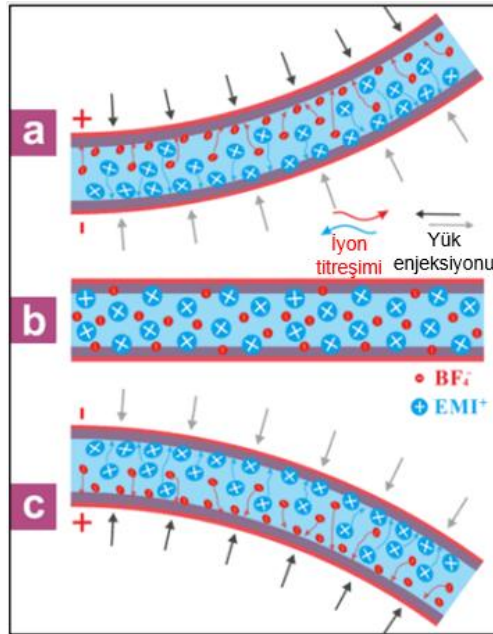


Şekil 8. Elektreolojik akışkan görseli [26]

## E. KARBON NANO-TÜPLER (KNT)

KNT'ler 1-20 nm arasında değişen çapa sahip olup tek duvarlı KNT'ler (TD-KNT) ve çok duvarlı KNT'ler (ÇD-KNT) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Tek duvarlı KNT'ler bir tek grafen katmanından oluşurlar. Çok duvarlı KNT'ler ise daha büyük çapa ve üretim koşullarına göre değişen dağılılırliğe ve duvar sayısına sahiptirler [4].

Elektriksel aktivasyon her bir KNT'de ya da KNT makromolekülünde (genellikle yaprak formunda) çift katmanlı yük enjeksiyonuna ve aynı zamanda karbon bağ uzunluğuna bağlıdır [4][26]. Bu aktivasyon KNT'lerin elektrolit solüsyona daldırılmasıyla ve KNT'ler ile karşı elektrot arasında bir voltaj uygulanmasıyla elde edilir. KNT üzerinde bulunan iyonlar elektrolit içinde diğer KNT'nin dış yüzeyinde bulunan karşı yüklü iyonları kendine doğru çeker. Bu etki KNT'nin elektronik yapısının Culomb kuvvetiyle de birlikte tekrar düzenlenmesine neden olur. Bunların hepsi göz önünde bulundurulduğunda KNT'lerde boyutsal değişim meydana gelir [4]. Aktivasyon mekanizmasının görseli şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. KNT aktüatör gösterimi [26]

KNT'lerden üretilen aktüatörlerde genellikle elektrik uyararla oluşturulan birim kütle başına düşen mekanik iş (iş yoğunluğu) oldukça yüksektir. KNT aktüatörler yüksek modülüslerinden dolayı diğer

aktüatörlere kıyasla yaklaşık 30 kat daha fazla iş yoğunluğuna sahiptirler. Ayrıca KNT aktüatörler oldukça düşük (~1V) itici güç voltajına ve elektromekanik eşleşme (elektrik enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümü) değerine sahiptirler. Diğer yandan KNT aktüatörlerin üretim maliyetleri (özellikle tek duvarlı KNT) oldukça yüksek ve seri üretim kapasiteleri oldukça düşüktür [4]. Hızlı bükülme aralıklarında çabuk tepki verebilmesi sebebiyle KNT aktüatörler zıplayan robot tasarımlarında, zorlu koşullara dayanabilmesi sebebiyle uzay uygulamalarında [45], yeniden programlanabilirliği ve farklı şekiller arasında geçiş yapabilmesi sebebiyle başka hiçbir mekanik bileşene ihtiyaç duymadan çeşitli biyomimetik uygulamalarda [46] kullanılabilirlerdir.

## **IV. ELEKTRONİK ELEKTROAKTİF POLİMERLER**

Elektronik EAP'lerde aktivasyon doğrudan elektrik alan ile uyarılan polimerdeki şekil değişimi olarak gerçekleşmektedir. Bu değişimler iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilmektedir: zincir oryantasyonlarına bağlı olarak polimer mikroyapısındaki iç dönüşümler ve polimeri fiziksel olarak sıkıştıran elektromekanik davranımdan dolayı polimer bloklardaki dış. Elektronik EAP'lerde deformasyon doğrudan elektrostatik kuvvetlerle oluşturulduğu için (Maxwell stress gibi) tepki süresi oldukça kısadır ancak çok daha yüksek voltajlara ihtiyaç duyulmaktadır [19].

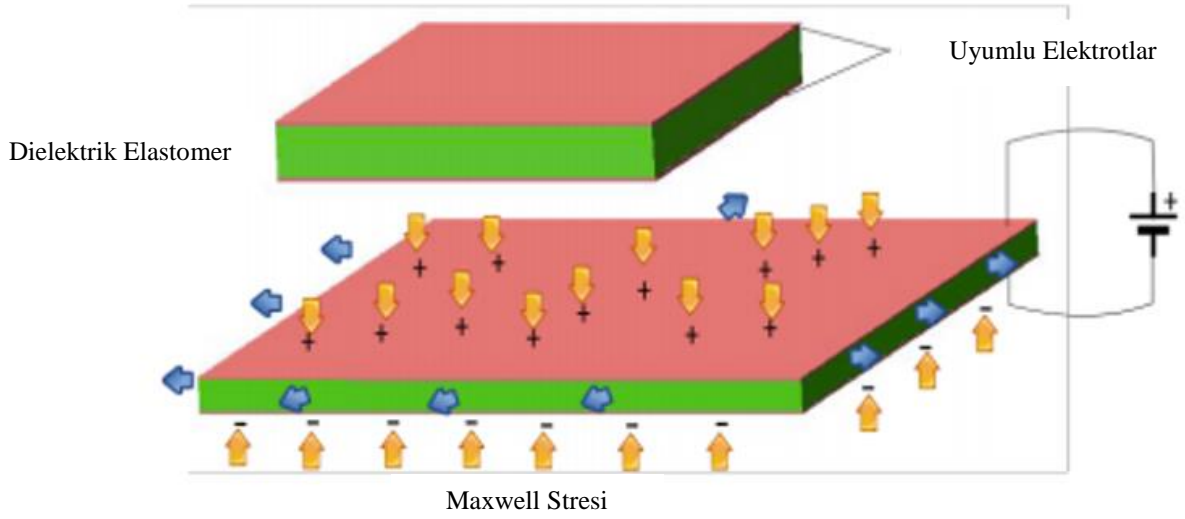
Temelde 4 çeşit elektronik EAP vardır;

- Dielektrik Elastomer
- Ferroelektrik Polimer Aktüatör
- Elektrostriktif Polimer
- Sıvı Kristal Elastomer Malzemeler

### **A. DİELEKTRİK ELASTOMER**

Dielektrik elastomerler elektronik EAP'lerin alt başlığı olarak kabul edilmektedir ve aynı zamanda dielektrik EAP olarak da adlandırılmaktadırlar [27]. Elektrik alana maruz kaldıklarında yüksek gerinimler üretebilen ve yüksek oranda deforme edilebilen yalıtkan polimer ağından meydana gelmektedirler. Aynı zamanda yüksek aktivasyon stresine (7 Pa'a kadar), yüksek aktivasyon gerinimine (>200%), yüksek spesifik enerji yoğunluğuna (~0.15 J/g), yüksek bağlantı verimine, kısa tepki süresine (<3s) ve güvenilirlik özelliklerine sahiptirler. Ek olarak hafif, esnek ve düşük maliyetlidirler; üretimleri de kolaydır. Biyomimetik robotlar, protez cihazları, adaptif yapılar, elektroaktif akışkan pompaları, uyumlu tenler (conformable skin), yenilenebilir görme engelli cihazları, otomatik odaklamaya sahip lens sabitleyicileri, hoparlörler, şekil ve yapı sistemleri, aktif akıllı kumaşlar, sensörler ve enerji elde etme sistemleri başlıca kullanım alanlarındandır [47]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile düşük aktivasyon voltajlarında uzun süre mekanik dayanıma sahip kendi kendini iyileştirebilen [48] dielektrik EAP'ler tasarlanarak yaklaşık bir gramdan hafif hava robotları gibi cihazların uygulamalarında kullanılabilirlerdir [49].

Şekil 10'da da belirtildiği gibi dielektrik EAP'ler iki uyumlu elektrot arasına sıkıştırılmış dielektrik tabakadan oluşmaktadır [47]. Dielektrik EAP'lerin aktivasyonlarında elektrotlardaki elektrostatik yüklenme sonucunda elektroaktif filmde bir tepki oluşur. Elektrotlar zıt polariteyle yüklendiklerinde birbirlerini çekerler ve filmin üzerinde sıkıştırma kuvveti oluşturacak bir basınç yaratırlar. Bu sebeple filmin kalınlığı azaldıkça hacmini korumak için genişliği artar [27].

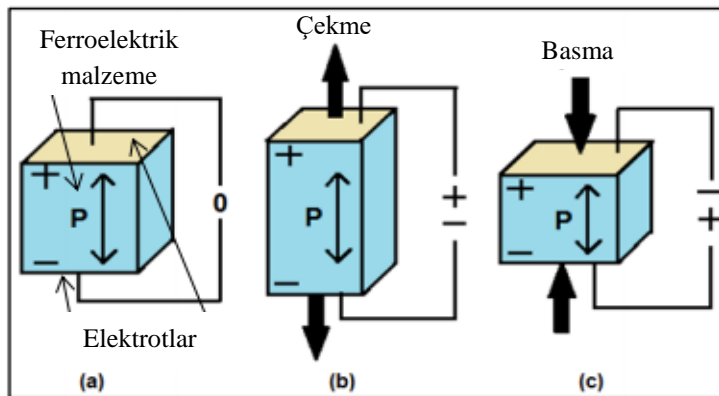


Şekil 10. Dielektrik EAP aktivasyon mekanizmasının şematik gösterimi [47]

Yıllardır bütün yalıtkan malzemelerde yüzeylerindeki serbest yüklerin malzemeyi gerinime uğratan bir stress yarattığı bilinmektedir. Bu strese Maxwell stresi adı verilir. Şekil 10'da Maxwell stresin mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Bu mekanizma dielektrik elastomerleri çoğu elektriksel boyut değişimli malzemedan ayırmaktadır. Yaklaşık 10-200  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip dielektrik elastomer filmin iki tarafı da uygun bir elektrotla kaplanmıştır. Karbon takviye edilmiş yağ, kullanılan elektrotlara örnek olarak verilebilir. Elektrotlara voltaj uygulandığında elektrostatik kuvvetler filmi sıkıştırır ve esnemesine sebep olur. Filmin kalınlık yönünden sıkıştırılması zıt yüklerin birbirine yaklaşmasına neden olur. Yatay yönde esnemesi ise aynı yüklerin birbirinden ayrılmasını ve uzaklaşmasını sağlar. Bu iki değişim de elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye çevirerek aktivasyon mekanizmasını gerçekleştirir [13].

## B. FERROELEKTRİK POLİMER AKTÜATÖR

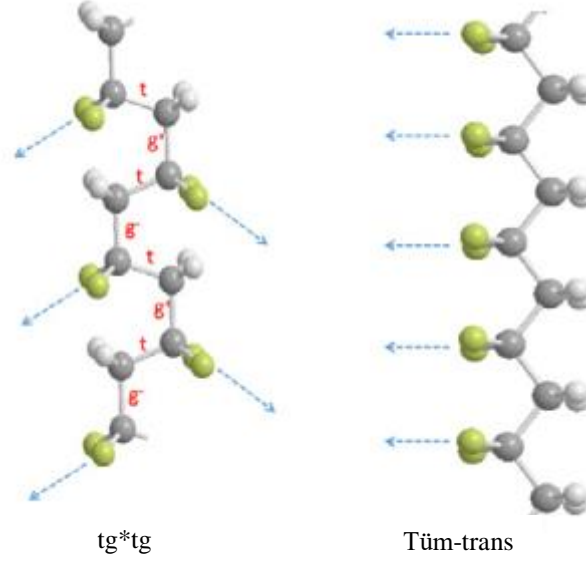
Ferroelektrik polimerler piezoelektrik malzemeler gibi davranırlar. Doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki çeşit mekanizma ile elektrik enerjisini mekanik enerjiye mekanik enerjiyi de elektrik enerjisine çevirebilirler. Elektrik alanın varlığına bağlı olmaksızın kalıcı dipollere sahiptirler. Bu dipoller elektrik alana göre yönlenebilmektedirler. Ferroelektrik malzemeler 20-80°C aralığında havada, suda ve hatta vakumda kullanılabilirler [19], [26]. Ferroelektriklerin genel tepki mekanizması şekil 11'de gösterilmektedir.



Şekil 11. Ferroelektrik polimer çalışma mekanizması [26]



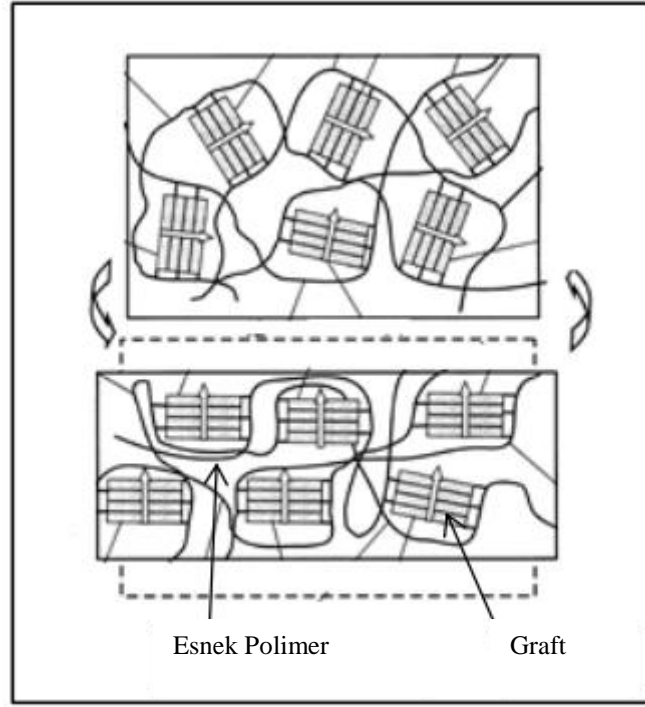
Yalıtkan ve dielektrik polimerler de simetrik olmayan piezoelektrik malzemeler gibi elektrik alanla kalıcı dipollerinin oryantasyonunu değiştirerek ferroelektrik özellik gösterebilirler. Bu dipol oryantasyonu esnemeye sebep olarak polimer zincirlerinin boylarının uzamasına neden olur. Bu etkiye elektriksel boyut değişimi (electrostriction) adı verilir. Şekil 12’de en yaygın piezoelektrik polimer olan poli (viniliden florür)’in (PVDF) dipol oryantasyonuna bağlı boyut değişimi görülmektedir. Son yıllarda ferroelektrik polimer aktüatörlerin aktivasyon voltajı düşürülerek mikro akışkan pompalarda [50] ve insan-makine arayüzlerinde [51] kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır.



**Şekil 12.** Poli (viniliden florür)(PVDF) polimer zincirinin ferroelektrik özelliğinin şematizasyonu [47]

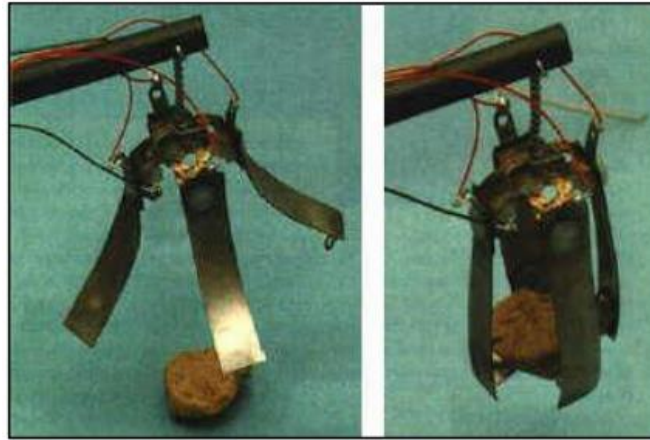
### C. ELEKTROSTRİKTİF POLİMER

Bir polimerin elektrostriktif özellik gösterebilmesi için malzemenin mekanik tepkisinin doğrudan moleküler düzeydeki polarizasyonla ilişkili olması gerekmektedir [4]. Poliüretanın elektrostriktif özelliği ilk olarak 1994 yılında Scheinbeim ve ekibi tarafından raporlanmıştır [52]. Daha sonra 1998 yılında Su ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda elektrostriktif graft elastomerler ortaya çıkmıştır. Elektrostriktif graft elastomerler esnek polimer yapı ve graft kristal polimer yapı olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Şekil 13’te üst taraftaki şekilde gösterildiği gibi elektrik alan uygulanmadığında graftlar elastomerin içerisinde rastgele dağılmış durumda bulunurlar. Elektrik alan uygulandığında graftlar yönlenecek elastomerin gerinime maruz kalmasına ve kalınlığının azalmasına neden olurlar [26].



**Şekil 13.** Elektrostriktif graft elastomer şematik gösterimi [26]

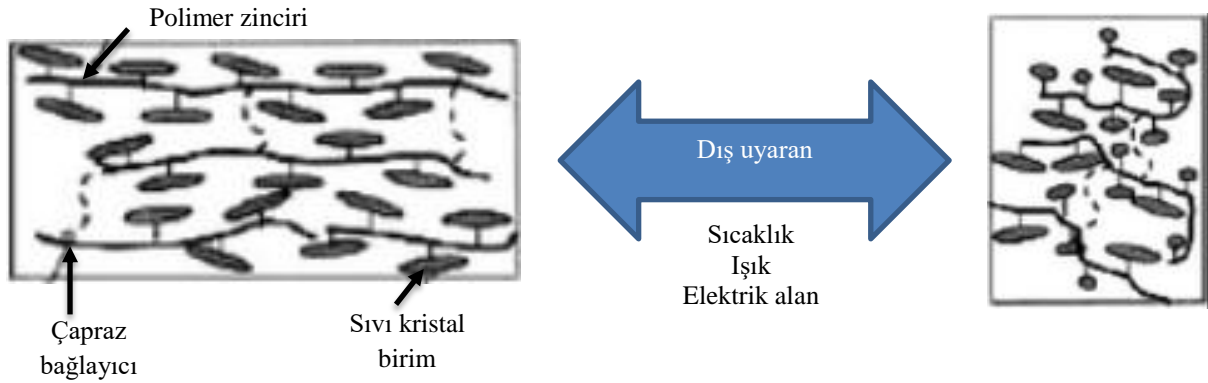
2000 yılında Kim ve arkadaşları tarafından voltaj uygulandığında uç kısmında bükülme gözlemlenen elektrostriktif kağıt keşfedilmiştir. Elektrostatik kuvvetler ve aradaki yapışkanın moleküller arası etkileşimi ile voltaj uygulandığında elektrostriktif kağıdın uç kısmında bükülme gözlemlenmektedir. Verilen voltaj yoğunluğu artırılarak daha fazla bükülme açıları elde edilebilmektedir. Kim ve arkadaşları bu yapıda birbirine emülsiyon yapıştırıcı ile tutturulan iki gümüş tabaka kullanmışlardır. Daha sonra her tabakalı yapıyı alüminyum folyo ile astarlamışlardır. Bu yapı şekil 14'te gösterilmiştir. Şekilde dört adet elektrostriktif kağıt kısıkaçtan oluşturulmuş bir düzenek bulunmaktadır. Bu kısıkaçlar voltaj uygulandığında açılmakta, voltaj kaldırıldığında ise kapanmaktadır [26]. Bunların yanında elektrostriktif polimerlere örnek olarak yüksek-enerjili-elektron ışınına maruz kalmış poli (viniliden florür-trifloroetilen) (HEEI P(VDF-TrFE)) kopolimer ve P(VDF-TrFE)-esaslı terpolimerler örnek olarak verilebilir [52]. Son zamanlarda aktüatörlerin elektrostriktif özellikleri geliştirilerek elektro-elastik davranışlarının gelişmesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır [53], [54].



**Şekil 14.** Elektrostriktif kağıt kısıkaç düzeneğinin gösterimi [26]

#### D. SIVI KRİSTAL ELASTOMER MALZEMELER

Sıvı kristal elastomerler nematik – moleküllerin iplik şeklinde yönlenmesine verilen ad – ve izotropik fazlar arasındaki değişim ile esneme ve büzülme özelliği gösterirler. Bir polimerin nematik özellik gösterebilmesi için polarizasyona moleküllerinin yönlenmesini değiştirerek tepki vermesi gerekmektedir. Polimerde izotropik fazdan nematik faza geçişte esneme, nematik fazdan izotropik faza geçişte de büzülme etkileri görülür. Sıvı kristal elastomerlerin faz değişim özellikleri sıvı kristal faza, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer zincirlerinin esnekliğine, sıvı kristal gruba ve dış uyarana bağlıdır. Şekil 15'te sıvı kristal elastomerin üç farklı dış uyarana karşı verdiği tepki şematik olarak gösterilmiştir [26].



Şekil 15. Sıvı kristal elastomerin anizotropik büzülme ve esneme mekanizmasının şematik gösterimi [26]

Sıcaklık uyaralı mekanizmada sıcaklık değişimine bağlı olarak sıvı kristal elastomer şekil değişimi göstermektedir. Anizotropik fazdan izotropik faza dönüşümde bağlar kısalmır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte üretilen kuvvet artarken malzemenin gerinimi düşer. Sıcaklığın artmasıyla birlikte üretilen kuvvet artarken malzemenin gerinimi düşer. Işık uyaralı sıvı kristal elastomerler fotoizomerizasyon ile şekil değiştirirler. Sıvı kristal elastomer, UV ışığına maruz kaldığında fotoizomerik molekül çubukları absorplayıcı gibi davranarak bükülürler. UV ışığına maruz kaldıkları süre arttıkça sıvı kristal elastomerler büzülürler. Elektriksel olarak uyarılan sıvı kristal elastomerler ferroelektrik polimerlere benzerler. Sahip oldukları serbest enerji sebebiyle sarmal yapıdadırlar. Ferroelektrik sıvı kristal elastomerler bu sarmal yapının çözülmesi, eski haline gelmesinin önlenmesi ve stres altında akışkanlığının engellenmesi ile üretilebilmektedirler [26]. Sıvı kristal elastomerler doku mühendisliği, hücre kültürü, fotonik cihazlar, yumuşak robotik ve 4D yazıcı uygulamalarında kullanılabilir [55]–[57].

#### IV. SONUC

Akıllı malzemeler hayatımızda önemli bir yer tutmaktadır. Elektroaktif polimerler de elektromekanik özellikleri, yüksek aktivasyon gerinimleri, kısmen düşük aktivasyon gerinimleri, kolay üretilebilirlikleri, hafiflikleri, düşük maliyetleri, esnek davranışları ve küçük boyutlarda yüksek verimlilikleri sebebiyle oldukça tercih edilmektedirler. Elektronik ve iyonik polimerler yapısal özellikleri ve farklı ortamlarda çalışabilme özelliklerinden dolayı çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulabilmektedirler. En büyük avantajları kullanılacak ortama ve istenilen çıktıya göre rahatça modifiye edilebilmeleridir. Korozif bir sıvı içerisinde kullanılmak üzere iyonik polimer metal kompozitler seçilebilirken bir gramdan hafif bir hava aracı için yüksek mekanik dayanıma sahip dielektrik elastomerler tercih edilebilmektedir. Aktivasyon voltajını düşürmek üzerine yapılan çalışmalarla birlikte elektroaktif polimerler uygulama alanlarına göre modifiye edilerek gelecekte çok daha fazla uygulama alanında kullanılabilir hale gelecektir.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2018.KB.FEN.025).

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] Q. Li, C. Liu, Y. H. Lin, L. Liu, K. Jiang, and S. Fan, "Large-strain, multiform movements from designable electrothermal actuators based on large highly anisotropic carbon nanotube sheets," *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 409–418, 2015.
- [2] J. D. W. Madden, N.A. Vandesteeg, P. A. Anquetil, P. G. A. Madden, A. Takshi, R. Z. Pytel, S.R. Lafontaine, P. A. Wieringa, I. W. Hunter, "Artificial muscle technology: Physical principles and naval prospects," *IEEE J. Ocean. Eng.*, 2003, doi: 10.1109/JOE.2004.833135.
- [3] C. M. de O. Ribeiro, "Processing and characterization of piezoelectric polymers for tissue engineering applications," Universidade do Minho, 2012.
- [4] R. Shankar, T. K. Ghosh, and R. J. Spontak, "Dielectric elastomers as next-generation polymeric actuators," *Soft Matter*, vol. 3, no. 9, p. 1116, 2007.
- [5] R. Shankar, T. K. Ghosh, and R. J. Spontak, "Mechanical and actuation behavior of electroactive nanostructured polymers," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 151, pp. 46–52, 2009.
- [6] Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles Reality, Potential, and Challenges*, 2nd ed. Washington: Spie Press, 2004.
- [7] W. C. Roentgen, "About the changes in shape and volume of dielectrics caused by electricity," *Annu. Phys. ans Chem. Ser.*, vol. 11, pp. 771–786, 1880.
- [8] M. Eguchi, "On the Permanent Electret," *Philos. Mag.*, vol. 49, p. 178, 1925.
- [9] Y. Bar-Cohen, "Current and future developments in artificial muscles using electroactive polymers," *Expert Rev. Med. Devices*, vol. 6, pp. 731–740, 2005.
- [10] D. W. Richerson and W. E. Lee, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design*, 4th ed. CRC Press Taylor&Francis Group, 2018.
- [11] V. Finkenstadt and J. L. Willett, "Preparation and characterization of electroactive biopolymers," *Macromol. Symp.*, vol. 227, pp. 367–371, 2005.
- [12] R. D. Kornbluh, R. Pelrine, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, and S. Chiba, "High-field electrostriction of elastomeric polymer dielectrics for actuation," in *SPIE Conference on Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 1999, pp. 149–161.
- [13] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, "High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%," *Science (80-. )*, vol. 287, pp. 836–839, 2000.
- [14] K. Ren, "Approaches to Achieve Smarter Electroactive Materials and Devices," The Pennsylvania State University, 2007.
- [15] Z. Y. Cheng, V. Bharti, T. B. Xu, H. Xu, T. Mai, and Q. M. Zhang, "Electrostrictive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 90, pp. 138–147, 2001.

- [16] A. F. Kanaan, A. C. Pinho, and A. P. Piedade, “Electroactive polymers obtained by conventional and non-conventional technologies,” *Polymers*, vol. 13, no. 16. MDPI AG, Aug. 02, 2021.
- [17] M. H. Rahman, H. Werth, A. Goldman, Y. Hida, C. Diesner, L. Lane, P. L. Menezes, “Recent Progress on Electroactive Polymers: Synthesis, Properties and Applications,” *Ceramics*, vol. 4, no. 3, pp. 516–541, Sep. 2021, doi: 10.3390/ceramics4030038.
- [18] B. S. Akdemir and I. M. Kusoglu, “Effect of curing conditions and batio3 nanoparticle addition on dielectric constant of pdms for eap applications,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 139, no. 2, pp. 145–150, Feb. 2021, doi: 10.12693/APhysPolA.139.145.
- [19] W. Lai, “Characterization, fabrication, and analysis of soft dielectric elastomer actuators capable of complex 3D deformation,” Iowa State University, 2015.
- [20] Y. Wang and T. Sugino, “Ionic Polymer Actuators: Principle, Fabrication and Applications,” in *Actuators*, InTech, 2018.
- [21] J. Yip, L. S. Feng, C. W. Hang, Y. C. W. Marcus, and K. C. Wai, “Experimentally validated improvement of IPMC performance through alternation of pretreatment and electroless plating processes,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, no. 1, 2011.
- [22] P. Rinne, I. Põldsalu, H. K. Ratas, K. Kruusamäe, U. Johanson, T. Tamm, K. Põhako-Esko, A. Punning, A. L. Peikolainen, F. Kaasik, I. Must, D. van den Ende, A. Aabloo, “Fabrication of carbon-based ionic electromechanically active soft actuators,” *J. Vis. Exp.*, vol. 2020, no. 158, Apr. 2020, doi: 10.3791/61216.
- [23] S. Ramírez-García and D. Diamond, “Biomimetic, low power pumps based on soft actuators,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 135, no. 1, pp. 229–235, 2007.
- [24] N. Terasawa, “High-performance transparent actuator made from Poly(dimethylsiloxane)/Ionic liquid gel,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 257, pp. 815–819, 2018.
- [25] J. Tang, X. Wen, Z. Liu, J. Wang, and P. Zhang, “Synthesis and electrorheological performances of 2D PANI/TiO<sub>2</sub> nanosheets,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 552, pp. 24–31, 2018.
- [26] J. T. Godfrey, “Soft Robotic Actuators,” University of California, Irvine, 2017.
- [27] Y. Ozsecen, “Dielectric electroactive polymer based biomedical devices: control, sensing and interfacing,” Northeastern University, 2010.
- [28] J. Chen, Y. Zhu, Z. Guo, and A. G. Nasibulin, “Recent progress on thermo-electrical properties of conductive polymer composites and their application in temperature sensors,” *Engineered Science*, vol. 12. Engineered Science Publisher, pp. 13–22, 2020.
- [29] X. X. Wang, G. F. Yu, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, and Y. Z. Long, “Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications,” *Progress in Materials Science*, vol. 115. Elsevier Ltd, 2021.
- [30] J. Chen, Y. Zhu, J. Huang, J. Zhang, D. Pan, J. Zhou, J. E. Ryu, A. Umar, Z. Guo, “Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications,” *Polym. Rev.*, vol. 61, no. 1, pp. 157–193, 2021.

- [31] N. Mahato, H. Jang, A. Dhyani, and S. Cho, "Recent progress in conducting polymers for hydrogen storage and fuel cell applications," *Polymers*, vol. 12, no. 11. MDPI AG, pp. 1–40, 2020.
- [32] J. Najem, S. A. Sarles, B. Akle, and D. J. Leo, "Biomimetic jellyfish-inspired underwater vehicle actuated by ionic polymer metal composite actuators," *Smart Mater. Struct.*, 2012.
- [33] D. Zhao, J. Ru, T. Wang, Y. Wang, and L. Chang, "Performance Enhancement of Ionic Polymer-Metal Composite Actuators with Polyethylene Oxide," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 1, p. 80, 2021.
- [34] T. P. Stalbaum, "Ionic electroactive polymer devices: physics-based modeling with experimental investigation and verification," University of Nevada, Las Vegas, 2016.
- [35] V. Palmre, J. J. Hubbard, M. Fleming, D. Pugal, S. Kim, K. J. Kim, K. K. Leang, "An IPMC-enabled bio-inspired bending/twisting fin for underwater applications," *Smart Mater. Struct.*, vol. 22, p. 014003, 2013, doi: 10.1088/0964-1726/22/1/014003.
- [36] Z. J. Olsen, K. J. Kim, and I. K. Oh, "Developing next generation ionic polymer–metal composite materials: perspectives for enabling robotics and biomimetics," *Polym. Int.*, vol. 70, no. 1, pp. 7–9, 2021.
- [37] D. K. Biswal, B. R. Moharana, and T. P. Mohapatra, "Bending response optimization of an ionic polymer-metal composite actuator using orthogonal array method," *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 1550–1555, 2022.
- [38] V. Panwar, L. S. Panwar, G. Anoop, and S. Park, "Electronic-ionic polymer composite for high output voltage generation," *Compos. Part B Eng.*, vol. 232, p. 109601, 2022.
- [39] M. Doi, M. Matsumoto, and Y. Hirose, "Deformation of Ionic Polymer Gels by Electric Fields," *Macromolecules*, vol. 25, pp. 5504–5511, 1992.
- [40] C. Jo, H. E. Naguib, and R. H. Kwon, "Fabrication, modeling and optimization of an ionic polymer gel actuator," *Smart Mater. Struct.*, vol. 20, p. 045006, 2011.
- [41] X. Zen L. Dong, J. Fu, L. Chen, J. Zhou, P. Zong, G. Liu, L. Shi, "Enhanced interfacial stability with a novel boron-centered crosslinked hybrid polymer gel electrolytes for lithium metal batteries," *Chem. Eng. J.*, vol. 428, 2022.
- [42] Q. Wang, X. Xu, B. Hong, M. Bai, J. Li, Z. Zhang, Y. Lai, "Molecular engineering of a gel polymer electrolyte via in-situ polymerization for high performance lithium metal batteries," *Chem. Eng. J.*, vol. 428, 2022.
- [43] V. V. Kovaleva, N. M. Kuznetsov, A. P. Istomina, O. I. Bogdanova, A. Y. Vdovichenko, D. R. Streltsov, S. N. Malakhov, R. A. Kamyshinsky, S. N. Chvalun, "Low-filled suspensions of  $\alpha$ -chitin nanorods for electrorheological applications," *Carbohydr. Polym.*, vol. 277, 2022.
- [44] Y. Wang, J. Yuan, X. Zhao, and J. Yin, "Electrorheological Fluids of GO/Graphene-Based Nanoplates," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 1, p. 311, 2022.
- [45] K. Yu, X. Ji, T. Yuan, Y. Cheng, J. Li, X. Hu, Z. Liu, X. Zhou, L. Fang, "Robust Jumping Actuator with a Shrimp-Shell Architecture," *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 44, 2021.
- [46] W. J. Sun, Y. Guan, Y. Y. Wang, T. Wang, Y. T. Xu, W. W. Kong, L. C. Jia, D. X. Yan, Z. M. Li, "Low-Voltage Actuator with Bilayer Structure for Various Biomimetic Locomotions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021.

- [47] E. Cakmak, “Dielectric and Electromechanical Properties of Polyurethane and Polydimethylsiloxane Blends and Nanocomposites,” North Carolina State University, 2014.
- [48] R.-P. Nie, W. B. Tang, Y. Li, L. C. Jia, L. Xu, H. D. Huang, J. Lei, Z. M. Li, “Surfactant-assisted fabrication of room-temperature self-healable dielectric elastomer toward actuation application,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 234, p. 109655, 2022.
- [49] Z. Ren, S. Kim, X. Ji, W. Zhu, F. Niroui, J. Kong, Y. Chen, “A High-Lift Micro-Aerial-Robot Powered by Low-Voltage and Long-Endurance Dielectric Elastomer Actuators,” *Adv. Mater.*, p. 2106757, 2022.
- [50] F. Zhao, X. Chen, J. Zhang, X. Zhang, J. Xie, L. Jin, Z. Liu, J. Zhuang, W. Ren, Z. G. Ye, “A wearable, nozzle-diffuser microfluidic pump based on high-performance ferroelectric nanocomposites,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 347, 2021.
- [51] S. Chen, M. W. M. Tan, X. Gong, and P. S. Lee, “Low-Voltage Soft Actuators for Interactive Human–Machine Interfaces,” *Adv. Intell. Syst.*, p. 2100075, 2021.
- [52] J. Su and Y. Tajitsu, “Piezoelectric and Electrostrictive Polymers as EAPs: Materials,” in *Electromechanically Active Polymers*, Springer International Publishing, 2016, pp. 509–531.
- [53] R. Farhan, A. Eddiai, M. Meddad, N. Chakhchaoui, M. Rguiti, and M. Mazroui, “Improvement in energy conversion of electrostrictive composite materials by new approach via piezoelectric effect: Modeling and experiments,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 32, no. 1, pp. 123–130, 2021.
- [54] E. Hansy-Staudigl and M. Krommer, “Electrostrictive polymer plates as electro-elastic material surfaces: Modeling, analysis, and simulation,” *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 32, no. 3, pp. 296–316, 2021.
- [55] M. Li, S. Dai, X. Dong, Y. Jiang, J. Ge, Y. Xu, N. Yuan, J. Ding, “High-Strength, Large-Deformation, Dual Cross-Linking Network Liquid Crystal Elastomers Based on Quadruple Hydrogen Bonds,” *Langmuir*, vol. 38, no. 4, pp. 1560–1566, 2022.
- [56] B. Gurboga, E. B. Tuncgovde, and E. Kemiklioglu, “Liquid crystal-based elastomers in tissue engineering,” *Biotechnol. Bioeng.*, 2022.
- [57] Y. Wang, J. Liu, and S. Yang, “Multi-functional liquid crystal elastomer composites,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 9, no. 1, p. 011301, 2022.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Stereo Görüntüleme ile Araçların Şasi Eğriliklerinin Tespiti

 Uğur Can BOZ<sup>a,\*</sup>,  İdris SANCAKTAR<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ucanboz@outlook.com  
DOI: 10.29130/dubited.1059019

### ÖZ

Günümüzde otomotiv sektörü hızla büyümekte ve piyasaya çıkan araç sayısı her geçen gün artmaktadır. Araçların üretim esnasında veya kaza sonrasında meydana gelen şasi eğriliklerinin tespiti ve tamir sürecinin ardından, bu eğriliklerin ne ölçüde giderildiğinin tespiti önem arz etmektedir. Bu çalışmada, iki kameralı ve taşınabilir stereo görüntüleme sistemi kullanılarak görüntü üzerinden araçların şasi eğriliklerinin tespiti üzerine gerçek zamanlı bir yöntem sunulmuştur. Bu amaçla, öncelikle 8 MP kameraların self-kalibrasyonu gerçekleştirilmiş, sonrasında bu kameralar bir levha üzerine paralel olarak sabitlenmiştir. Ardından oluşturulan stereo görüntüleme sisteminin dış parametreleri elde edilmiştir. Ölçüm sırasında test edilecek araç, şasi üzerindeki noktaların tamamının görülebileceği minimum seviyeye bir lift vasıtasıyla kaldırılarak görüntüler elde edilmiştir. Şasi üzerinde belirli 8 farklı nokta, görüntüler üzerinde kullanıcı tarafından işaretlenmiştir. İşaretlenen bu noktalar 3B koordinatlara dönüştürülmüş ve elde edilen koordinatlar aracılığıyla da şasi üzerinde x-y düzleminde ve z eksenini doğrultusunda bulunan eğrilikler hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda x-y düzlemi üzerinde 0-2 mm ve z yönündeki eğriliklerde 0-4 mm ölçüm hassasiyeti ile eğriliklerin tespit edildiği gösterilmiştir. Bu sistem ek bir ekipmana ihtiyaç duymadan, özellikle ikinci el araç ekspertiz merkezlerinde hızlı, ucuz ve bireysel test yapmayı mümkün hale getirecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Stereo görüntüleme, Şasi ölçümü, Görüntü işleme, 3B yapılandırma

## The Detection of Vehicle Chassis Curvatures with Stereo Vision

### ABSTRACT

Nowadays, the automotive industry is growing rapidly and the number of vehicles on the market is increasing day by day. It is important to determine the chassis curvatures of the vehicles that occur during production or after the accident and to determine to what extent these curvatures are eliminated after the repair process. In this study, a real-time method is proposed for the detection of vehicle chassis curvatures using a portable stereo vision system with two cameras. Firstly, the self-calibration of 8 MP cameras was performed. Secondly, these cameras were fixed in parallel on a plate. Then the extrinsic parameters of the created stereo vision system were obtained. During the measurement, the vehicle to be tested was lifted to the minimum level where all the points on the chassis could be seen, using a lift, and images were obtained. 8 specific points on the chassis are marked by the user on the images. Finally, These marked points were converted into 3D coordinates, and the curvatures on the chassis in the x-y plane and on the z-axis direction were calculated using the obtained coordinates. As a result of experimental studies, it has been shown that curvatures are detected with a measurement precision of 0-2 mm on the x-y plane and 0-4 mm on the z-direction curvatures. Especially in auto expertise, this system makes it possible to perform fast, inexpensive and individual testing without the need for additional equipment.

**Keywords:** Stereo vision, Chassis measurement, Image processing, 3D reconstruction



## **I. GİRİŞ**

Günümüzde kara taşıtları için standartlaştırılmış şasi tipleri kullanılmakta ve üretilen ürünler arasında farklılık olmaması amaçlanmaktadır [1], [2]. Ancak çoğunlukla bazı kazalardan sonra ve nadiren üretim sırasında araçların şasi kısımlarında eğrilikler oluşabilmektedir. Özellikle belirli bir büyüklüğün üzerinde olan bu eğrilikler aracın sürüş güvenliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu durum düzeltilmesi gereken bir kusurdur. Hem bu eğriliklerin tespitinde hem de onarım aşamasında şasi üzerinde hassas ölçümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Manuel olarak gerçekleştirilen ölçümlerde hata miktarı fazla olduğundan ölçümleri gerçekleştirmek için şasi ölçüm sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde bu alanda daha çok mekanik ölçüm sistemleri [3]–[5] kullanılsa da stereo görüntülemeye dayalı [6] yöntemler de kullanılmaktadır. Ancak literatürde stereo görüntüleme ile şasi ölçümü üzerine gerçekleştirilen herhangi bir akademik çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, stereo görüntüleme sistemi kullanılarak araç şasi eğriliğinin tespiti üzerine gerçek zamanlı çalışabilen bir yöntem önerilmiş ve bu yöntemin uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Sunulan yöntemde ilk olarak iki adet 8 MP kamera kullanılarak oluşturulan stereo görüntüleme sisteminin iç ve dış parametreleri elde edilmiştir. Ardından şasi görüntüleri üzerinde kullanıcı tarafından belirtilen noktaların, kamera parametreleri kullanarak 3B koordinatları oluşturulmuştur. Elde edilen nokta koordinatlarının x-y düzleminde ve z ekseninde sapmaları kullanılarak aracın şasi eğriliğinin tespiti üzerine bir yaklaşım sunulmuştur. Önerilen yöntemin bir modeli ve iki farklı araç üzerinden elde edilen verileri kullanarak başarılı olduğu gösterilmiştir.

## **II. LİTERATÜR ÖZETİ**

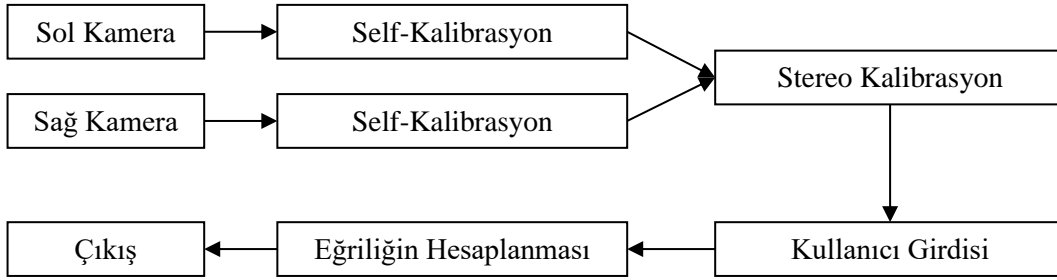
Stereo görüntüleme, kameralar tarafından elde edilen görüntüleri kullanarak temelde iki görsel ölçüm yöntemi sunar. Birinci yöntemde tek kamera üzerinden elde edilen çoklu görüntülere dayanan [7] ve ikinci yöntemde ise iki veya daha fazla kamera kullanarak derinlik bilgisini elde eden iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır [8]. İlk yöntem kameranın farklı konumlarına ve açılarına ihtiyaç duyduğundan gerçek zamanlı uygulamalar için uygun değildir [9]. İkinci yaklaşımda ise 3B koordinatları elde etmek için aynı sahnenin farklı noktalarda bulunan kameralardan elde edilen görüntüleri kullanılır [7], [8]. Bu yöntemde kameralar kalibre edildikten sonra yeni açılara veya hareketlere ihtiyaç duyulmadığından gerçek zamanlı uygulamalar için daha uygundur [9].

Stereo görüntülemenin ölçüm için ek bir ekipmana ihtiyaç duymaması ve son yıllarda bu alanda meydana gelen gelişmelerle birlikte bu sistemler günümüzde savunma sanayisinde [10], mikroskobik sistemlerde [11], robotik ve endüstriyel üretimde [12], tarım sektöründe [13], drone ve benzeri otonom hava taşıtlarında [14], denizaltı teknolojilerinde [15], [16], otomotiv sektöründe [17], [18] ve benzeri birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Otonom araçlara olan talebin artması ile birlikte, otomotiv sektöründe de stereo görüntüleme kendine önemli bir yer edinmiştir. Gupta ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada kapalı ortamda bulunan otonom araçlar için başlangıç noktası ve hedef noktası arasında stereo görü tabanlı navigasyon oluşturulması tartışılmıştır [19]. Liu ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada 3 kameralı stereo görü sistemi kullanılarak meyve bahçesi araçları için engel algılama algoritması gerçekleştirilmiştir. [20]. Guindel ve arkadaşları kentlerde ve karmaşık yol ortamlarında dinamik nesnelerin tanınması için stereo görüntüleme ve derin öğrenmeye dayalı bir yaklaşım sunmuştur [21]. Cafiso ve arkadaşları trafikteki otobüsler ve yolcular arasındaki çarpışmaları önlemek amacıyla GPS ve stereo görüntülemeye dayalı bir yaklaşım sunmuştur. Bahsedilen çalışmada toplanan verileri kullanarak yayalar ve otobüsler arasında gerçekleşebilecek bir çarpışmanın risk indeksi sunulmuştur [22].

### **III. MATERYAL VE METOD**

Bu çalışma araçların şasileri üzerinde kaza veya benzeri nedenlerden dolayı oluşan eğriliklerin tespiti için bir ölçüm yöntemi sunmaktadır. Gerçekleştirilen sistemin genel yapısı Şekil 1’de gösterilmiştir. İlk olarak her bir kameranın bozulmalarının ve iç parametrelerinin hesaplanması için kamera kalibrasyonları gerçekleştirilmiştir. Ardından kameralar 50 cm uzunluğunda metal bir bar üzerine sabitlenerek stereo kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şasi üzerinde bulunan 8 farklı noktanın koordinatlarının belirlenmesi için gerçekleştirilmiş yazılım üzerinden görüntüler elde edilmiştir. Görüntü üzerindeki noktalar kullanıcı tarafından işaretlenmiştir. Son olarak işaretlenmiş noktalar, gerçekleştirilmiş yazılım yardımı ile 3B koordinatlara dönüştürülerek şasi eğriliği hesaplanmıştır.



*Şekil 1. Gerçekleştirilen sistemin genel yapısı.*

#### **A. KAMERA KALİBRASYONU**

Ölçüm işleminin doğru şekilde gerçekleştirilebilmesi için kameraların radyal ve teğetsel bozulmalarının belirlenmesi gerekmektedir. Kameraların kalibrasyonlarını gerçekleştirmek amacıyla Şekil 2’de gösterilen 16x12 boyutunda ve her karenin bir kenar uzunluğu 89.3 mm olan bir kalibrasyon görüntüsü imal edilmiş ve kullanılmıştır.

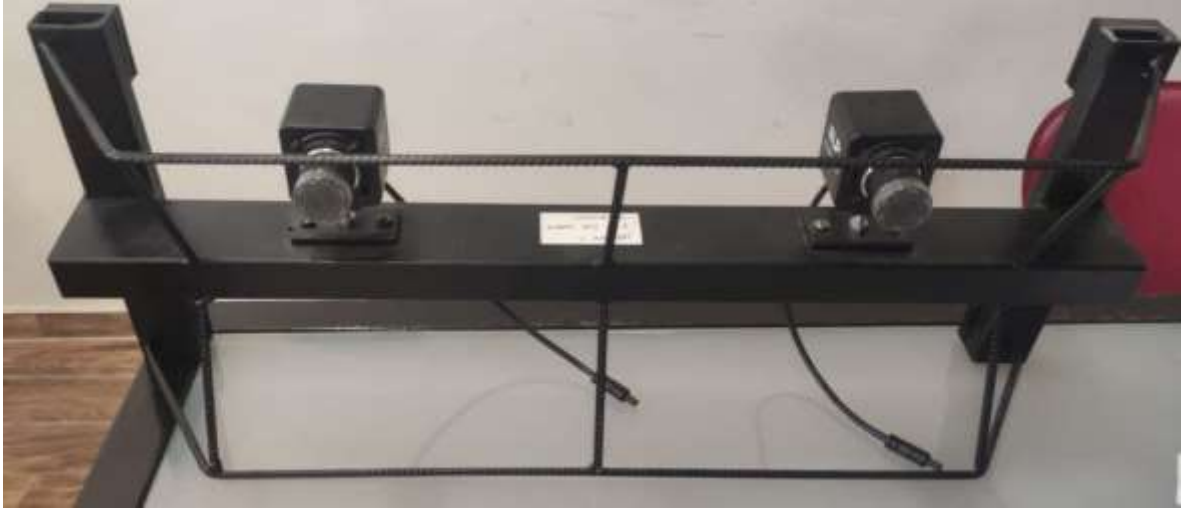


*Şekil 2. Kalibrasyon için kullanılan kareli tahtanın görüntüsü.*

Stereo görüntüleme aşamasında kullanılacak her bir kamera için 50 adet görüntü kullanılmıştır. Kalibrasyon işlemi Python dili ve OpenCV kütüphanesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## B. STEREO GÖRÜNTÜLEME

Görüntülerden derinlik bilgilerinin elde edilmesi için kameraların dış (extrinsic) parametrelerinin hesaplanması gerekir [8], [23]. Bu nedenle, aynı tipte iki adet 8 MP kamera, paralel ve temel mesafesi (baseline) 30 cm olacak şekilde sabitlenerek Şekil 3’de gösterilen stereo görüntüleme sistemi oluşturulmuştur. Sistemde oluşabilecek bozulmaları en aza indirmek amacıyla oluşturulan sistemin dışında koruma bağlantıları kullanılmıştır. Kalibrasyon için Şekil 2’de gösterilmiş kalibrasyon tahtası kullanılarak her iki kameradan eş zamanlı olarak 50 adet görüntü alınmıştır. Elde edilen görüntüler, OpenCV kütüphanesi kullanılarak stereo görüntüleme sisteminin dış parametreleri hesaplanmıştır.

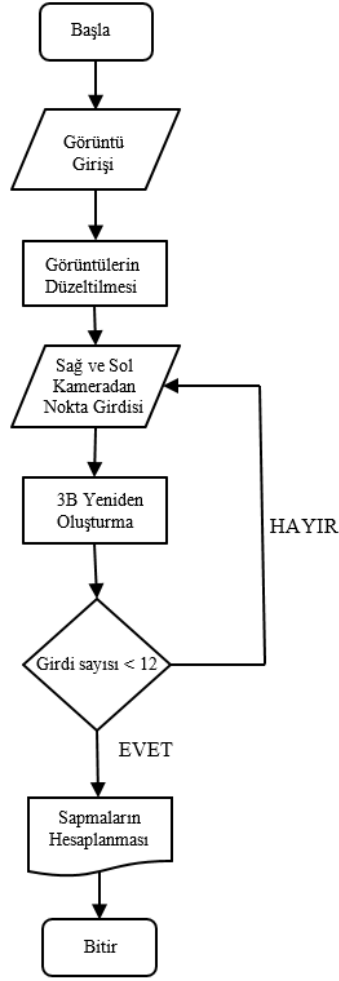


Şekil 3. Stereo kamera sistemi.

## C. ÖLÇÜM ÜNİTESİ

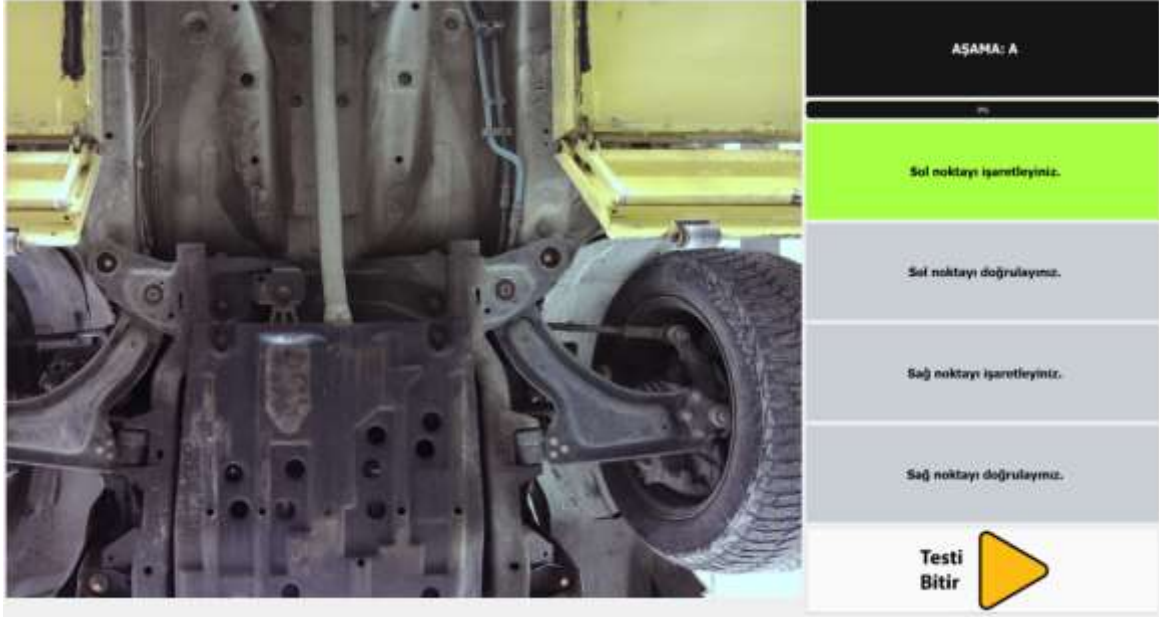
### C. 1. Test Yazılımı

Ölçme işleminin gerçekleştirilmesi ve test koşullarının iyileştirilmesi amacıyla Python ve PyQt5 kütüphanesi kullanılarak bir masaüstü yazılımı geliştirilmiştir. Bu yazılımın akış şeması Şekil 4’de gösterilmektedir. İlk olarak stereo görüntüleme sisteminin hedef noktaları en iyi gördüğü noktaya kolayca ayarlanabilmesi için yazılım üzerinden görüntülerin canlı olarak takip edilmesi sağlanmıştır. Stereo görüntüleme sisteminin konumu ayarlandıktan sonra iki kameradan anlık olarak alınan görüntüler kamera parametreleri kullanılarak düzeltilmiştir. Düzeltilen görüntüler Şekil 5’te gösterilen test ekranına taşınmıştır. Test ekranında ölçüm için gerekli noktalar kullanıcı tarafından işaretlenmiştir. Elde edilen her nokta, daha önceden hesaplanmış kamera parametreleri kullanılarak 3B koordinatlara çevrilmiştir. Şasi üzerinde bulunan 8 farklı nokta için her biri bu noktalardan 4 tanesini barındıran 3 farklı görüntü kullanılmıştır. Noktalar farklı görüntüler üzerinden seçildiğinden, noktalar arasındaki ilişkinin kaybedilmemesi için birinci ve ikinci görüntü ile ikinci ve üçüncü görüntü arasındaki ikişer nokta ortak kullanılması gerektiği için kullanıcıdan 12 nokta girdisi istenmiştir. Test için gerekli nokta sayısı tamamlandıktan sonra elde edilen 3B koordinatlar kullanılarak şasi üzerindeki sapmalar hesaplanmıştır. Test verilerinin takibinin kolaylaştırılması amacıyla kullanıcı girdileri, 3B noktalar ve test sonuçları MySQL veri tabanına kaydedilmiştir.

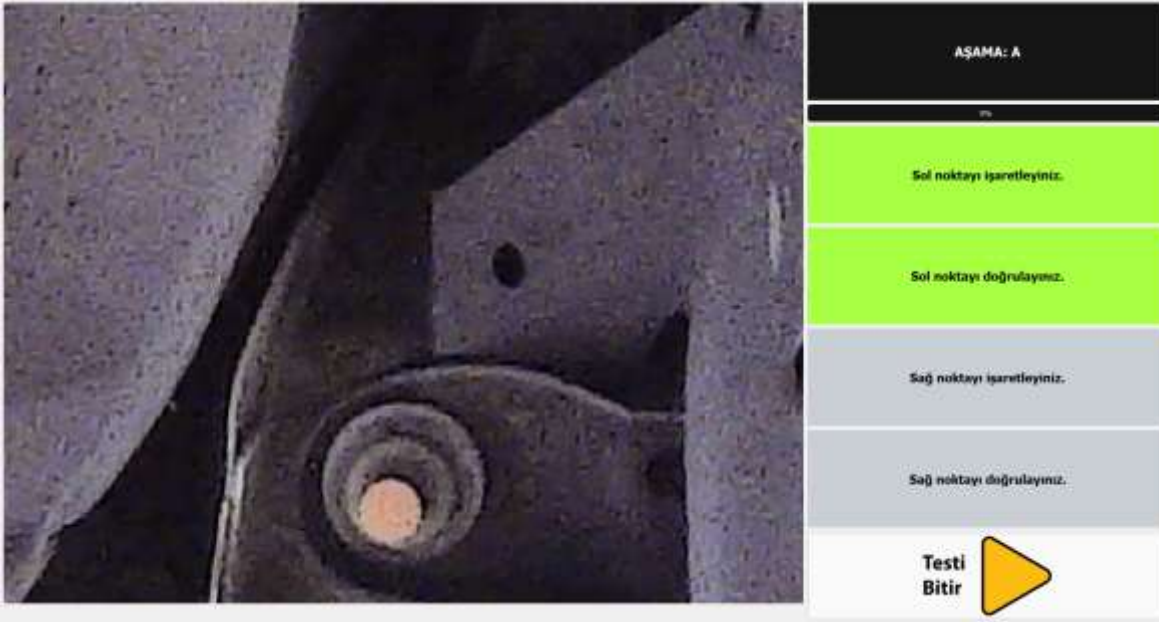


*Şekil 4. Yazılımın akış şeması.*

Şekil 5’te noktaların kullanıcı tarafından işaretlenmesi için oluşturulmuş orijinal ve yakınlaştırılmış görüntüleri içeren yazılım ekranı gösterilmektedir. Noktaların kullanıcı tarafından işaretlenmesi, ölçüm sonuçları üzerinde muhtemel kullanıcı hatalarına neden olabilir. Bu hataların azaltılması amacıyla test ekranında elde edilen her bir noktanın belirlenmesi sürecinde iki aşamalı bir yöntem kullanılmıştır. İlk aşamada düzeltilmiş görüntü üzerinde nokta işaretlenmiş ve ikinci aşamada bu noktanın yakınlaştırılmış görüntüsü üzerinden doğrulanması istenmiştir.



a)



b)

*Şekil 5. Yazılım test ekranında a) orijinal görüntü ve b) yakınlaştırılmış görüntü.*

Stereo görüntüleme sistemlerinde, kameralarda zamanla oluşabilecek küçük oynamalar bile kameraların dış parametrelerini değiştireceğinden ölçüm doğruluğunu etkileyecektir. Bu nedenle, kameralardaki sapmaların kullanıcı tarafından belirlenebilmesi için sol kameradan elde edilen görüntüde işaretlenen noktanın sağ kamera üzerindeki epipolar çizgisi Şekil 6'da gösterildiği gibi görüntü üzerinde belirtilmiştir. Bu işlem ayrıca kullanıcı hatalarının belirlenmesini ve azaltılmasını da sağlamaktadır.



*Şekil 6. Gerçekleştirilen yazılım üzerinde epipolar çizginin gösterilmesi (kırmızı).*

## **C. 2. Test Ortamı**

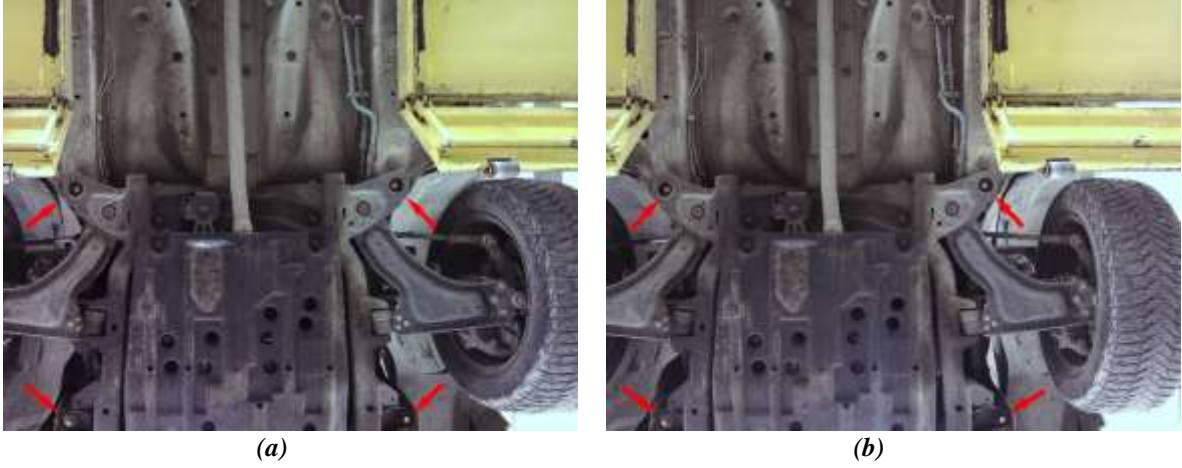
Şekil 7’de bir aracın test sırasındaki görüntüsü verilmiştir. Test aracı, oluşturulan stereo görüntüleme sisteminin aracın şasisini enine tamamen görebileceği düzeyde yaklaşık 150-200 cm kaldırılmıştır. Bu sayede kameraların, aracın herhangi bir noktasından rahatlıkla görüntü alabilmesi ve test görüntülerinin elde edilmesi sağlanmıştır.



*Şekil 7. Test görüntüsü.*

## **C. 3. Test Görüntülerinin Elde Edilmesi**

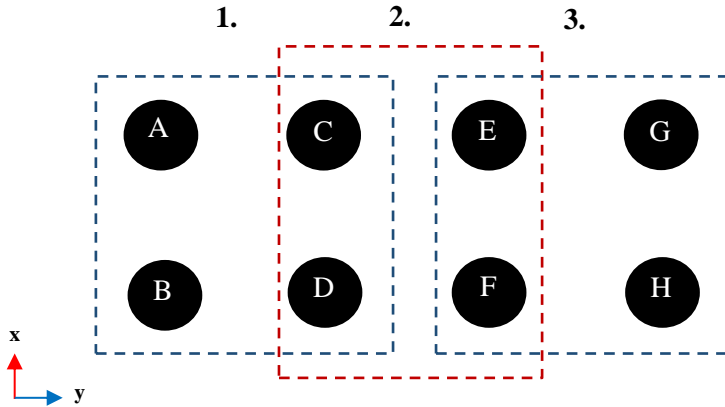
Şekil 8’de bir araçtan test sırasında elde edilen sağ ve sol kameraya ait görüntüler gösterilmektedir. Görüntülerde noktaların kullanıcı tarafından daha kolay ve doğru şekilde işaretlenebilmesi için şasi üzerinde seçilecek noktalar, rahatlıkla belirlenebilecek farklı bir renkte daire ile işaretlenmiştir. Her bir test için, toplam 8 farklı noktayı barındıran 3 farklı görüntü alınmıştır.



Şekil 8. (a) Sol ve (b) Sağ kameradan elde edilen şasi görüntüleri.

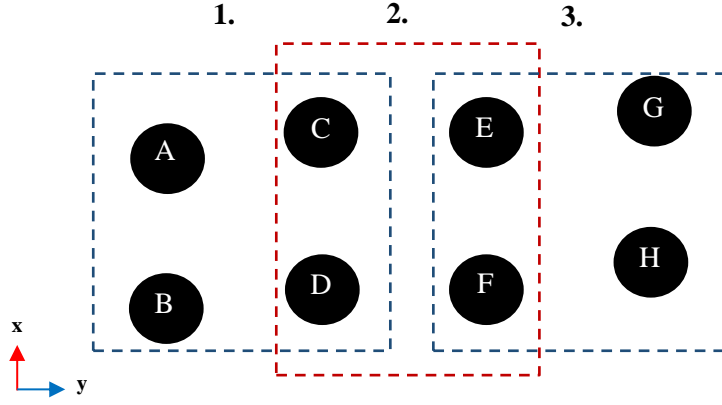
#### D. EĞRİLİK TESPİTİ

Her bir test için araç şasisi üzerinden seçilen noktaların x-y düzlemi üzerindeki bir modellemesi Şekil 9’da gösterilmiştir. Çapraz uzunluk farklarının karşılaştırılabilmesi için her bir bölgede bulunan noktaların dört tanesinin kesişimi bir dikdörtgen, kare veya ikizkenar yamuk oluşturabilecek şekilde seçilmiştir. Araç ve stereo görüntüleme sistemi arasındaki mesafe arttıkça ölçüm hassasiyetinden taviz verileceğinden dolayı bir test 3 parçaya bölünmüştür. Sırayla aracın ön, orta ve arka kısmındaki eğriliklerin tespiti birinci, ikinci ve üçüncü görüntü ile sağlanmıştır.



Şekil 9. Şasi üzerinden elde edilen noktaların modellemesi.

Araçlarda x-y düzleminde olan eğrilikler, Şekil 10’da gösterildiği gibi görüntülerdeki çapraz noktaların uzaklıkları arasındaki mesafelerin farklı olmasına neden olacaktır. Çapraz eşitsizliklerin tespiti için, birinci görüntüde A-D ile B-C, ikinci görüntüde C-F ile D-E ve son görüntüde E-H ile F-G noktalarının Öklid mesafeleri arasındaki fark karşılaştırılmıştır. Şekil 9’da olduğu gibi, herhangi bir sapmanın olmaması halinde, bu noktaların Öklid mesafelerinin arasındaki farkın 0 olması beklenmektedir.



Şekil 10. Araçta kaza sonucu oluşabilecek eğriliklerin modellenmesi.

Hem z yönünde hem de x-y düzlemi üzerinde aynı anda sapmalar olması durumunda, Öklid mesafelerinin eşit çıkması mümkündür. Bu durumda olası sapmaların göz ardı edilmemesi için z yönündeki sapmalar da hesaplanmıştır. Öncelikle her bir görüntüde bulunan 4 nokta kullanılarak her bir görüntü için bir düzlem oluşturulmuş ve bu düzleme olan sapmalar hesaplanmıştır. Şekil 9’da gösterilen örnek A-B-C-D noktaları için,

$$ax + by + cz = d \quad (1)$$

oluşturulan düzlem formülü,  $\vec{r}$  düzlem üzerindeki herhangi bir noktanın konum vektörü ve  $\vec{r}_A$  ise A noktasının konum vektörü olmak üzere A, B ve D noktalarının düzlem denklemini Denklem 2 ve Denklem 3 kullanılarak ve C noktasının bu düzleme olan sapması Denklem 4 kullanılarak elde edilmiştir.

$$\vec{n} = \overline{AB} \times \overline{AD} \quad (2)$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_A) = d \quad (3)$$

$$d = \frac{|aC_x + bC_y + cC_z - d|}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \quad (4)$$

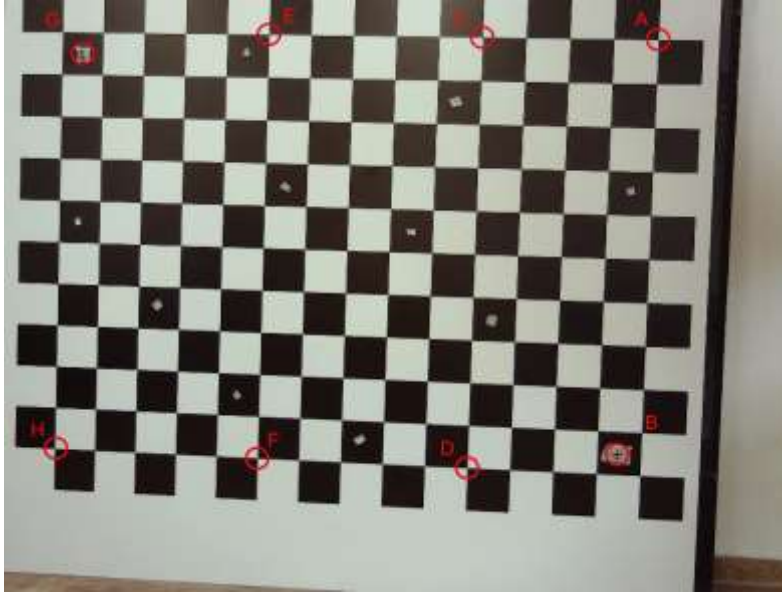
Aracın dış noktaları olan A-B-G-H noktalarında sapma olasılığının yüksek olmasından ötürü aracın ön ve arka bölgelerinde gerçekleştirilen testlerde dış noktaların ikisi birden referans düzlem oluşturmak için kullanılması, muhtemel yanlış sonuçlara neden olacaktır. Bu nedenle, aracın ön kısmında (birinci görüntü) C-D noktaları ve aracın arka kısmında (üçüncü görüntü) ise E-F noktaları doğru varsayılarak dış noktaların her birinin diğer noktaların oluşturduğu düzleme olan sapması hesaplanmıştır. Aracın orta kısmında (ikinci görüntü) ise dört noktanın da diğer 3 noktanın oluşturduğu düzleme olan sapması hesaplanmıştır. Son olarak, her bölge için elde edilen en yüksek sapma değeri o bölgenin genel sapma değeri olarak verilmiştir.

## **IV. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Bu çalışmada araçların şasileri üzerinde bulunan eğriliklerin tespiti için hızlı ve kolay uygulanabilir bir yöntem sunulmuştur. İlk olarak Şekil 2’de gösterilmiş kalibrasyon tahtası üzerine yüksekliği bilinen 2 cisim yapııştırılmıştır. Ardından bu model üzerinde sapmaya neden olan cisimlerin yükseklikleri ve x-y düzlemindeki sapmaları tespit edilmeye çalışılmıştır. Ardından bu yöntemin 2 araç üzerinde bir uygulaması sunulmuştur.



Oluşturulan test modelinin düzeltilmiş ve test noktalarının işaretlenmiş hali Şekil 11’de gösterilmiştir. Belirtilen modelde B noktası 6 mm ve G noktası 10 mm diğer noktaların bulunduğu düzlemin dışındadır.

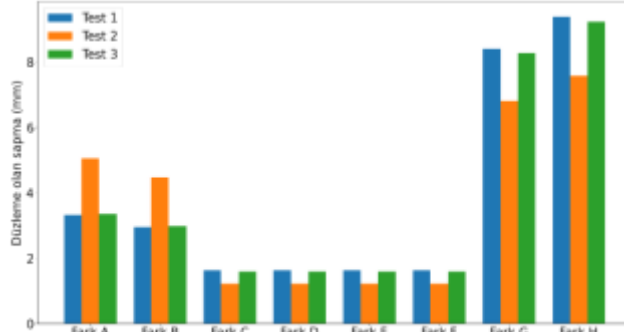


**Şekil 11.** Kalibrasyon görüntüsü üzerinde oluşturulan test modeli.

Oluşturulan modelin 3 farklı noktadan elde edilen görüntüleri kullanılarak 3 test gerçekleştirilmiştir. Testlerde çapraz noktaların uzunluklarının farkları Tablo 1’de, her noktanın oluşturulan düzleme olan sapması Şekil 12’de verilmiştir. Şekil üzerinde bulunan G ve B noktalarındaki sapmalardan ötürü birinci ve üçüncü bölgede çapraz uzunluklar arasında dengesizlik olduğu görülmektedir. Model üzerinde gerçekleştirilen testlerde ise birinci ve üçüncü bölgede x-y düzlemi üzerinde yaklaşık 61 mm olan sapma değeri ortalama 1.02 mm hata ile tespit edilmiştir. Benzer şekilde düzleme olan uzaklıklar incelendiğinde, ön bölgede 3-5 mm ve arka bölgede 7-10 mm z yönünde sapmaların tespit edildiği 3 testte de görülmektedir. Son olarak, x-y düzlemi üzerinden alınan ölçümlerde 0-2 mm hassasiyet elde edilirken, z yönünde elde edilen ölçümlerde bu değer 0-4 mm’ye kadar çıkmıştır.

**Tablo 1.** Çapraz noktaların Öklid mesafeleri ve oluşan sapma değerleri.

Bölge	Noktalar	Test 1 (mm)	Test 2 (mm)	Test 3 (mm)
1	A-D	997.63	999.14	998.10
	B-C	937.61	937.67	937.56
	Fark	60.02	61.47	60.54
2	C-F	961.72	962.46	962.65
	D-E	962.53	962.83	962.31
	Fark	0.81	0.37	0.34
3	E-H	998.39	998.26	999.72
	F-G	938.41	939.26	939.92
	Fark	59.98	59	59.8

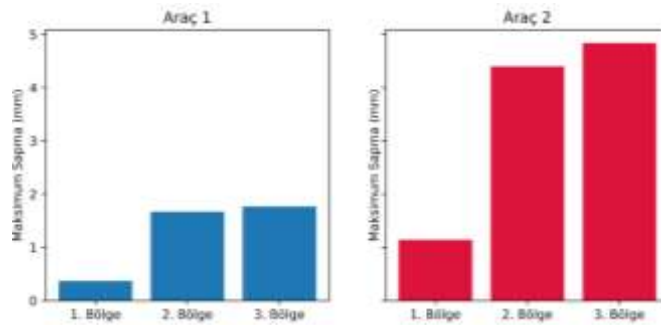


Şekil 12. Noktaların oluşturulan düzleme olan sapması.

Tablo 2’de, araçlar üzerinde gerçekleştirilen iki testten elde edilen Öklid mesafeleri ve her bölge için bu değerlerin farkları gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 13’te bu testlerde z eksenini doğrultusunda her bölgede oluşan maksimum sapmalar gösterilmektedir. Bu sonuçlardan birinci aracın ön kısmında x-y düzleminde ve ikinci aracın orta ve arka kısmında z eksenini doğrultusunda oluşan eğriliklerin olduğu görülmektedir.

Tablo 2. İki araçtan elde edilen çapraz noktaların Öklid mesafeleri ve sapma değerleri.

Bölge	Noktalar	Araç 1 (mm)	Araç 2 (mm)
1	A-D	1078.82	821.39
	B-C	1087.81	820.27
	Fark	8.99	1.12
2	C-F	846.07	819.89
	D-E	847.92	821.68
	Fark	1.85	1.79
3	E-H	634.72	822.04
	Fark	0.16	1.29



Şekil 13. Araçlarda z eksenini doğrultusunda gerçekleşen sapma değerleri.

Literatürde şasi ölçümü üzerine gerçekleştirilmiş benzer çalışmalar vardır [3]–[6]. Bu çalışmalarda mekanik ölçüm yöntemleri kullanılmıştır. Ancak çalışmalarda ölçüm doğruluğuna dair bir veri paylaşılmadığından yöntemlerin teknik karşılaştırılması yapılamamıştır.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmanın bazı kısıtlamaları mevcuttur. Çalışma sonuçları nispeten dar bir veri kümesi ve ortam şartları altında gerçekleştirilmiştir. Sunulan yöntem hem bir model hem de araç üzerinde gerçekleştirilen test sonuçlarını sunuyor olmasına rağmen, hesaplanacak noktalar kullanıcı tarafından işaretlendiğinden belirtilen ölçüm hassasiyeti bireylere ve/veya bireylerin belirtilen sisteme olan uyumuna göre değişmesi mümkündür. Örneğin, karanlık veya aşırı parlak ortam koşulları altında

görüntü seçiciliğinin azalmasından ötürü ölçüm doğruluğu da azalmaktadır. Ancak çalışmanın model testleri aydınlatmanın uygun olduğu ofis ortamında, araç testleri ise aydınlatmanın ayarlandığı bir araç ekspertiz merkezinde gerçekleştirilmiştir. Gelecek çalışmalarda, kullanıcı hatalarını ortadan kaldırmak için belirtilen yöntem değiştirilmeden şasi üzerindeki noktaların otomatik algılanabileceği köşe motifleri barındıran modeller üzerinden veriler elde edilebilir. Bu yaklaşım elde edilen veri sayısını artıracığından oluşturulan düzlem doğruluğunun iyileştirilmesine olanak sağlayabilir.

## **V. SONUÇ**

Bu çalışmada, iki adet 8 MP kamera içeren bir stereo görüntüleme sistemi kullanarak şasi üzerinde bulunan eğriliklerin tespiti üzerine gerçek zamanlı bir yöntem sunulmuştur. Ayrıca önerilen sistemin bir test modeli ve iki araç üzerinde testleri gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarından elde edilen veriler, sunulan yöntemin x-y düzlemi üzerinde 0-2 mm ve z doğrultusunda 0-4 mm hassasiyet ile eğrilikleri başarılı şekilde tespit edebildiğini göstermektedir. Belirtilen yöntem ek bir ekipman gerektirmediğinden piyasada kullanılan mekanik yöntemlere göre daha ucuz ve kullanımı kolaydır. Bu nedenle önerilen yöntem ekspertiz merkezleri ve araç tamir noktalarında kullanım potansiyeli taşımaktadır.

**TEŞEKKÜR:** Desteklerinden ötürü TAMİŞ SERPAUTO'ya teşekkür ederiz.

## **VI. KAYNAKLAR**

- [1] M. H. Doğru, “Çoklu yükleme koşulları altında kamyon şasisinin topoloji optimizasyonu,” *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 2019, s. 3, ss. 856–867, 2019.
- [2] M. Ayaz, K. Erhan, A. Aktaş, E. Özdemir, ve H. Salihoğlu, “Araç yakıt tankı montajı için otomasyon sistem tasarımı ve uygulaması,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 3, ss. 357–366, 2015.
- [3] T. Granata, “Chassis measuring apparatus and method of measuring a chassis,” U.S. Patent 20010052174A1, 2000.
- [4] J. C. Hodge, “Apparatus and method for wheel alignment, suspension diagnosis and chassis measurement of vehicles,” U.S. Patent 5675515A, 1995.
- [5] K. Ayaz, İ. Sancaktar, ve S. Karagöl, “Mikroişlemci denetimli beş serbestlik derecesine sahip Robot İle Yüzey Ölçümü,” *III. Uluslararası Mesleki ve Teknik Bilimler Kongresi*, Gaziantep, Türkiye, 2018, ss. 2211–2218.
- [6] Nitromac. (2021, December 22). *New generation 3D wheel alignment system and chassis measurement system for heavy duty* [Online]. Available: <https://nitromac.com/en/urunler/otomotiv/wheel-alignments/wa3056-yeni-nesil-agir-vasitalara-ozel-3d-kamerali-rot-ayar-ve-sase-olcum-cihazı/>.
- [7] Y. Xiao and K. Bin Lim, “A prism-based single-lens stereovision system: from trinocular to multi-ocular,” *Image and Vision Computing*, vol. 25, no. 11, pp. 1725–1736, 2007.
- [8] Z. Zhang, “A flexible new technique for camera calibration,” *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, vol. 22, no. 11, pp. 1330–1334, 2000.

- [9] S. Bi, Y. Gu, Z. Zhang, H. Liu, C. Zhai, M. Gong, “Multi-camera stereo vision based on weights,” *2020 IEEE Int. Instrumentation and Measurement Technology Conf. (I2MTC)*, Dubrovnik, Croatia, pp. 1–6, 2020.
- [10] J. Cui, D. Feng, C. Min, and Q. Tian, “Novel method of rocket nozzle motion parameters non-contact consistency measurement based on stereo vision”, *Optik (Stuttg.)*, vol. 195, no. July, 2019.
- [11] Y. Hu, Q. Chen, S. Feng, T. Tao, A. Asundi, and C. Zuo, “A new microscopic telecentric stereo vision system - Calibration, rectification, and three-dimensional reconstruction,” *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 113, pp. 14–22, 2019.
- [12] T. Jiang, H. Cui, and X. Cheng, “A calibration strategy for vision-guided robot assembly system of large cabin,” *Measurement*, vol. 163, no. 107991, 2020.
- [13] A. L. Kaczmarek, “Stereo vision with equal baseline multiple camera set ( EBMCS ) for obtaining depth maps of plants,” *Computers and Electronics in Agriculture*, vol. 135, pp. 23–37, 2017.
- [14] Y. Yu, C. Long, and Z. Weiwei, “Stereo vision based obstacle avoidance strategy for quadcopter UAV,” *2018 Chinese Control And Decision Conf. (CCDC)*, Shenyang, China, 2018, pp. 490–494.
- [15] C. Wang, Q. Zhang, S. Lin, W. Li, X. Wang, Y. Bai and Q. Tian, “Research and experiment of an underwater stereo vision system,” *OCEANS 2019 - Marseille*, Marseille, France, 2019 pp. 1–5.
- [16] F. Oleari, F. Kallasi, D. L. Rizzini, J. Aleotti, and S. Caselli, “An underwater stereo vision system : from design to deployment and dataset acquisition,” *OCEANS 2015*, Genova, Italy, 2015.
- [17] Y. Li, P. Chen, and M. Zhang, “The vehicle distance measurement system based on binocular stereo vision,” *Proc. of the 2015 Int. Conf. on Electrical and Information Technologies for Rail Transportation*, Shandong, China, 2015, pp. 437–444, , doi: 10.1007/978-3-662-49370-0.
- [18] Y. Li and C. Papachristou, “Road pothole detection system based on stereo vision,” *IEEE Nat. Aerospace and Electronics Conf. (NAECON)*, Dayton, USA, 2018, pp. 292–297.
- [19] D. Gupta, R. Sharma, V. Basant, H. Jha, and D. Chakravarty, “Autonomous navigation and path planning for ground vehicle in indoor environment,” *2020 7th Int. Conf. Signal Process. Integr. Networks (SPIN 2020)*, Noida, India, pp. 510–513, 2020.
- [20] S. Liu, X. Wang, S. Li, X. Chen, and X. Zhang, “Obstacle avoidance for orchard vehicle trinocular vision system based on coupling of geometric constraint and virtual force field method,” *Expert Systems with Applications*, vol. 190, 2022.
- [21] C. Guindel, D. Martín, and J. M. Armingol, “Traffic scene awareness for intelligent vehicles using ConvNets and stereo vision,” *Robotics and Autonomous Systems*, vol. 112, pp. 109–122, 2019.
- [22] S. Cafiso, A. Di Graziano, and G. Pappalardo, “In-vehicle stereo vision system for identification of traffic conflicts between bus and pedestrian,” *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Ed.)*, vol. 4, no. 1, pp. 3–13, 2017.
- [23] İ. Sancaktar, “Harici fiksator uygulaması kırık kemiklerin tedavisinde otomatik redüksiyon yapabilen medikal robotun gerçekleştirilmesi,” *Doktora Tezi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye*, 2018.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Kilis Yüzeysel Su Kaynaklarından İzole Edilen Fekal Streptokokların Antibiyotik Hassasiyet Profilleri

 Hatice Aysun MERCİMEK TAKCI <sup>a,\*</sup>,  Sevil TOPLAR <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen Fakültesi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, Lisansüstü Enstitüsü, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: mersimek@hotmail.com/aysunmercimek@kilis.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1081523

### ÖZ

Bu çalışmada Kilis ilinde 2 farklı lokasyondan alınan yüzeysel su örneklerindeki fekal streptokok kirlenmesi ve izolatların antibiyotik hassasiyet profillerinin araştırılması amaçlanmıştır. Eylül 2020’de alınan su örneklerinin fekal streptokok bakteri sayısı 11 EMS (en muhtemel sayı)/100 mL olarak tespit edilmiştir. Fekal streptokok izolatlarının klindamisin, tetrasiklin ve eritromisin standart antibiyotiklere direnç gösterdikleri ve çoklu antibiyotik direnç indeksi 0.48 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, Kilis yüzeysel su lokasyonlarındaki fekal kaynaklı ve çoklu dirence sahip streptokoklara ilişkin bakteriyolojik kirlenme, ekosistemdeki dengeyi tehdit eder düzeydedir.

**Anahtar Kelimeler:** Antibiyotik hassasiyeti, İndikatör bakteri, Kilis, Su kalitesi

## Antibiotic Susceptibility Pattern of Fecal Streptococci Isolated From Kilis Surface Water Bodies

### ABSTRACT

In this present study, it is aimed to investigate the fecal streptococcus pollution frequency and antibiotic susceptibility pattern of isolates in surface water samples taken from 2 different location, Kilis. Fecal streptococcus number of water samples taken in September 2020, was determined as 11 MPN (most probable number)/100 mL. It was detected that fecal streptococcal isolates were resistant to clindamycin, tetracycline and erythromycin standard antibiotics and the multiple antibiotic resistance index was 0.48. As a result, bacteriological contamination of fecal originated and multi-resistant streptococci in the Kilis surface water locations threatens the balance in the ecosystem.

**Keywords:** Antibiotic susceptibility, Indicator bacteria, Kilis, Water quality.

# I. GİRİŞ

Yüzeysel sular göller, akarsular, nehirler ve göletler gibi, çoğu şehir ve kırsal topluluk için başlıca içme suyu kaynakları ve diğer evsel kullanımlar olarak hizmet eden su kütleleridir [1]. Sanayileşmiş ve gelişmekte olan ülkelerde yüzeysel suların çevresel kontaminasyonu küresel bir sorundur [2]. Yüzeysel sular kirleticilerin su kütlelerine boşaltılması için kullanılan borular veya insan yapımı kanallar gibi) hem noktasal kaynaklardan ve kentsel akıntılar gibi noktasal olmayan kaynaklardan gelen insan yapımı kirlenmeye oldukça açıktır [3]. Çevresel ve antropojenik faktörlere bağlı olarak evsel, endüstriyel ve hastane atıklarının arıtılmadan yüzeysel su kaynaklarına deşarj edilmesi mikrobiyal yükü arttırmaktadır [4-5]. Su kütlelerindeki su kaynaklı patojen kontaminasyonu ve ilişkili hastalıklar, dünya çapında önemli bir su kalitesi sorunu haline gelmiştir [6].

Su güvenliği veya kalitesi, hijyen denetimi ve mikrobiyal su kalite değerlendirmesinin bir kombinasyonu ile tanımlanmaktadır. Bu yaklaşım, su kaynaklarındaki gerçek fekal kirlilik seviyesi hakkında sayısal bilgilerin yanı sıra olası kirlilik kaynakları hakkında bilgi vermektedir.

Genellikle koliformlar, fekal koliformlar ve fekal streptokoklar su kaynaklarındaki mikroorganizmaların temel indikatörü olarak tanımlanmaktadır. Bu indikatörlerin varlığı su kaynaklarının mikrobiyal yükünün değerlendirilmesi açısından önemlidir [7].

Fekal streptokoklar veya enterokoklar, *E. faecalis*, *E. faecium*, *S.bovis*, *E. avium*, *S. equines*, *S. mitis*, *S. salivarius* türlerini içeren fekal örneklerde normal olarak gözlenen *Streptococcus* spp. türleri olarak bilinmektedir [8]. Bu organizmaların doğal yaşam alanı insan ve hayvanların kalın bağırsağıdır. Fekal kirliliğin geleneksel indikatör bakterileri arasında yer alan fekal streptokoklar gram pozitif, katalaz negatif, spor oluşturmeyen, safra tuzları ve sodyum azit içeren besi ortamlarında 35°C'de gelişmektedirler [9]. Enterokoklar yalnızca yüzeysel sularda fekal kontaminasyonun indikatörü olmalarından dolayı değil gıda bozulmasındaki katkılarından dolayı da kapsamlı incelenmiştir.

Bu çalışmada, Kilis yüzeysel su kaynaklarından alınan örneklerde kültüre dayalı analizlerle potansiyel insan patojenini hedefleyen total ve fekal streptokok indikatör bakteri düzeyleri ve fekal streptokok türlerinin antibiyotik hassasiyet profilleri incelenmiştir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### **A.1. Örneklerin Toplanması**

Yüzeysel su örnekleri, 36.842353, 36.823024 (İstasyon A) ve 36.902786, 36.954326 (İstasyon B) coğrafi koordinatlı iki farklı su kaynağından toplanmıştır, 21 Eylül 2020, Kilis. Örnekler steril bakteriyolojik numune şişeleri (250 mL) kullanılarak APHA (1998) [10] ve WHO (2006) [11] kurallarına uygun olarak temin edilmiştir. Su örnekleri bir buz kabında laboratuvara getirilmiş ve mikrobiyolojik analizlere kadar ışığa duyarlı bir kaptan +4°C'de saklanmıştır.

### **A.2. Total ve Fekal Streptokokların Belirlenmesi**

Streptokok sayımı için En Muhtemel Sayım (EMS) tekniği kullanılmıştır [12]. Çift kuvvetli 10 mL azid dekstroz broth içeren 3 tekrarlı tüplere su örneklerinden 10 mL; diğer iki tek kuvvetli sete ise su örneklerinden 1 ve 0.1 mL aktarılmıştır. Karıştırılmış deney tüpleri 35±0.5°C'de 24-48 saat için inkübe edilmiştir. Setlerdeki bulanıklık not edilmiş ve EMS tablosu ile karşılaştırılarak su örneklerindeki total streptokok kirliliği belirlenmiştir. 1 mL su örneklerinin aktarıldığı tek kuvvetli azid dekstroz broth içeren 3 seri tüp 44.5°C'de 24-48 saat inkübe edilmiştir. Bakteriyel gelişim gözlenen tüpler fekal streptokok pozitif olarak değerlendirilmiştir.

### A.3. Fekal Streptokokların İzolasyonu ve Karakterizasyonu

44.5°C’de geliştirilen deney setlerinde gelişim gözlenen tüplerden seri sulandırma yapılarak Brain Heart Infusion (BHI) agara yayma kültür şeklinde inokülasyon yapılmıştır. Seçilen tek düşmüş kolonilerin tanımlanması için gr boyanma ve kültürel karakteristikleri (H<sub>2</sub>S üretimi, hareket, %6.5 NaCl içeren BHI brothda üreme, pH’sı 9.6’a ayarlanmış BHI brothda üreme, BHI broth içeren tüplerde 10 ve 45°C’de üreme, hemoliz zonu oluşturma, katalaz ve oksidaz) test edilmiştir.

### A.4. Antibiyotik Hassasiyet Profillerinin Belirlenmesi

Streptokok izolatlarının antibiyotik hassasiyet profilleri Clinical & Laboratory Standards Institute (CLSI) kılavuzları ve tavsiyelerine göre %5 koyun kanı içeren Mueller-Hinton agar (Oxoid, UK) plaklar üzerinde disk difüzyon yöntemi [13] kullanılarak sürdürülmüştür. İnsan sağlık sistemi için önemli olan 6 standart antibiyotiğe Ampisilin (AMP; 10 µg), Klindamisin (DA; 2 µg), Tetrasiklin (TE; 30 µg), Eritromisin (E; 15 µg), Penisilin (P; 10 µg) ve Vankomisin (VA; 30 µg) (HiMedia, Hindistan) karşı suşların hassasiyetleri belirlenmiştir. *E. coli* ATCC 25922 suşu kalite kontrol için kullanılmıştır. 37°C’de 24 saat inkübasyonu takiben standart disklerin etrafındaki inhibisyon zonu hesaplanmış ve sonuçlar CLSI kılavuzu ile karşılaştırılmıştır. Duyarlılık testleri 3 tekrarlı sürdürülmüştür. Çoklu antibiyotik direnç (ÇAR) indeksi Krumperman (1983) tarafından belirtilen formüle göre hesaplanmıştır [14].

## III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hepsi dışkı kökenli olmayan koliform grubu mikroorganizma florası insanların ve sıcakkanlı hayvanların alt sindirim sistemlerinde enterik patojenleri de içerebilen "fekal koliform" olarak tanınmakta ve yüzeysel sulardaki fekal kirlenmenin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir [15]. Fekal kontaminasyon indikatörleri (koliform ve streptokok) yüzeysel su örneklerinin biyolojik kirlilik parametrelerinin belirlenmesinde bu bakterilerin varlığı incelenmektedir.

Kilis ili yüzeysel sularından alınan A ve B istasyon örneklerindeki total streptokok seviyesi 11 EMS/100 mL olarak tespit edilmiştir. Tek kuvvetli azid dekstroz broth içeren seri tüpler 44.5°C’de üreme göstermiş olup bu istasyonlarda fekal streptokok varlığı da belirlenmiştir. Türkiye’de uygulanan yönetmeliğe (TS-266 2005) [16] ve WHO (2017) [17] kılavuzları insan tüketimi için amaçlanan içme suyu ve su için aşırı kullanılan yüzey suyu kaynaklarının fekal koliform bakteri (0 EMS/100 mL) içermemesini öngörmektedir. Çalışmamızda fekal kirlenmeye ilişkin bulgular, evsel ve endüstriyel atık su sistemlerinin kontrolsüz bir şekilde yüzey sularına deşarj edilmesini açıkça vurgulamaktadır. Su ortamlarında fekal koliformların varlığı, suların insan veya diğer hayvanların dışkı maddesi ile kirlendiğini göstermektedir. Koloren ver ark. (2011) tarafından Gaga Gölü’nde yapılan araştırmada, çalışmamıza benzer olarak fekal streptokok kirlenmesi saptanmıştır [15]. Nil Nehrin’de yapılan çalışmada Azzam ve ark. (2017) çalışmamızı destekler nitelikte fekal streptokok kirlenmesi rapor etmişlerdir [18]. Aksaray Karasu sulama ve drenaj kanalının bakteriyolojik kalitesinin belirlendiği çalışmada da fekal streptokok bakterilerin varlığına ilişkin sonuçlar ortaya konmuştur [19]. Kırsal Virginia havzasında Hagedorn ve ark. (1999) insan, çiftlik hayvanları ve vahşi yaşam kaynaklı fekal kirlenme belirleyicisi olarak fekal streptokok bakterileri izole etmişlerdir [20]. Çalışmamıza benzer şekilde Gazze şeridi-Filistin kıyı suyu örneklerinin mikrobiyal kompozisyonunda fekal streptokokların varlığı belirtilmiştir [21]. Giresun Yağlıdere akarsuyu su örneklerinin bakteriyolojik incelemesinde Akkan ve ark. (2019) fekal streptokok kirlenmesi tespit etmişlerdir [22].

Toplanan su örneklerinden gram boyanma karakterlerine ve yöntemde belirlenen biyokimyasal testlere göre toplamda 10 adet fekal streptokok izole edilmiştir. Bu suşların ampisilin, klindamisin, tetrasiklin, eritromisin, penisilin ve vankomisin antibiyotiklerine karşı hassasiyet profilleri belirlenmiştir. Tablo 1’de izolatların farklı antibiyotiklere karşı gösterdiği hassasiyet yüzdeleri verilmiştir. İncelenen 6 standart antibiyotik arasında izolatların %100’nün tetrasikline karşı dirençli olduğu belirlenirken bunu

%90'nın dirençli olduğu klindamisin antibiyotiği takip etmektedir. Eritromisine karşı suşların %100'ü orta dirençli iken, test edilen diğer antibiyotiklere karşı suşlar hassasiyet göstermişlerdir.

*Table 1. Su izolatu fekal streptokokların antibiyotik duyarlılık profilleri.*

<b>Antibiyotikler</b>	<b>Direnç (%)</b>	<b>Orta direnç (%)</b>	<b>Hassasiyet (%)</b>
Ampisilin (AMP)	0	0	100
Klindamisin (DA)	90	0	0
Tetrasiklin (TE)	100	0	0
Eritromisin (E)	0	100	0
Penisilin (P)	0	0	100
Vankomisin (VA)	0	0	100

Sonuçlarımıza göre standart antibiyotiklerin %50'sine karşı direnç gözlenirken, %50'sine karşı da hassasiyet tespit edilmiştir. Krumperman (1983)'a göre ÇAR indeksi antibiyotik dirençlilik vaka sayısı/(test edilen antibiyotik sayısı x total izolat sayısı) formülüne göre hesaplanmıştır. Fekal streptokok izolatlarının ÇAR indeksi 0.48 olarak belirlenmiştir. >0.2 ÇAR indeks değerine sahip çoklu ilaç dirençli bakteriler, insanlara zararlı olabilecek fekal mikroorganizmaların artan dağılımı ile birlikte su kütlelerinin yüksek riskli kirlenmeye maruz kaldığını göstermektedir. Hassan ve ark. (2020) tarafından Lebir Nehri'nin iki farklı noktasından izole ettikleri fekal streptokokların çalışmamıza benzer şekilde ampisiline karşı hassasiyet tetrasikline karşı ise direnç gösterdikleri belirtilmiştir [23]. İzolatların ÇAR indeksi >0.2'den düşük olup, çoklu direnç gözlenmemiştir. Mainz şehri yüzeysel su ve içme sularında fekal streptokok yükünü belirleyen Schwartz ve ark. (2003) tarafından izolatların tetrasiklin ve eritromisine karşı direnç profilleri çalışmamızı desteklemektedir [24]. Gazze şeridi-Filistin kıyı suyu örneklerinden izole edilen fekal streptokokların çalışmamızda gözlenen hassasiyetlerine karşı suşların %76.7'si ampisiline, %75.1'i penisiline ve %39.6'sı vankomisine karşı dirençlilik göstermiştir. Farklı lokasyonlardan elde edilen izolatların ÇAR indeksi değeri (>0.33) çalışmamızın sonuçlarını desteklemektedir [21]. Orogü ve ark. (2017) Nijerya'nın Ilorin ve Kwara bölgelerinden aldıkları arıtılmamış su kaynaklarında fekal streptokok kirliliği belirlemiş ve antibiyotik hassasiyet çalışmalarında izolatların sadece eritromisine karşı direnç gösterdiklerini kaydetmişlerdir [25].

## **IV. SONUÇ**

Çalışmamızın sonuçları, direnç genlerini diğer duyarlı sucul mikroorganizmalara yayabilen farklı antibiyotik direncine sahip fekal streptokok bakterilerin Kilis yüzey sularındaki varlığını göstermektedir. Örneklerdeki bakteriyolojik kirlenme, potansiyel hayvansal ve endüstriyel atık rezervuarı olarak antropojenik kirliliğin etkilerine işaret etmektedir. Su bakterilerinin ekolojisi, çeşitliliği ve antibiyotik dirençliliğin yayılımına ilişkin sonuçlarımız ve literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda, su habitatları etkileyici bakteri çeşitliliğine ev sahipliği yapmakta ve klinik ilişkili antibiyotik direnç genlerini barındırmaktadır. Koliform ve fekal streptokok gibi bilinen insan kommensal bakterilerdeki direnç genlerinin çevresel bakterilerde yayılması ve bu direncin insanlara transferinin söz konusu olduğu yüzeysel su kaynakları için kalite standartlarının etkin bir şekilde uygulanması salgın hastalıkların engellenmesi açısından önemlidir.

## **V. KAYNAKLAR**

[1] T. Ichor, E.U. Umeh, and E.E. Duru, "Microbial contamination of surface water sources in rural areas of Guma local government area of Benue State, Nigeria," *International Journal of Medical Science and Public Health*, vol. 2, no.2, pp. 43-51, 2014.



- [2] T. Akkan, and T. Topkaraoglu, "Determination of antibiotic resistance levels of *Escherichia coli* isolates obtained from freshwater sources: Batlama Creek," *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, vol. 4, no. 3, pp. 539-544, 2019.
- [3] Bundesverband der Deutschen Gas-und Wasser wirtschaft C.V (ed) (2001) *Wasserstaistik 1999/2000 V.G.W.*, Bonn Germany. pp. 589-593.
- [4] J.N. Muniz, K.G. Duarte, F.H. Ramos Braga, N.S. Lima, D.F. Silva, W.C.A. Firmo, M.R.V. Batista, F.M.A.M. Silva, R. de C.M. Miranda, and M.R.C. Silva, "Limnological quality: Seasonality assessment and potential for contamination of the pindaré river watershed, pre-amazon region, Brazil," *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 3, pp. 1-13, 2020.
- [5] A. Sunday, and F. Oyinade, "Bacteriological assessment of selected hand-pumped boreholes water sources in malete environs, Kwara State Nigeria, " *Journal of Natural and Applied Sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 47-58, 2020.
- [6] P.K. Pandey, P.H. Kass, M.L. Soupir, S. Biswas, and V. Singh, "Contamination of water resources by pathogenic bacteria, " *AMB Express*, vol. 4, no. 1, pp. 1-16, 2014.
- [7] M. José Figueras, and J.J. Borrego, "New perspectives in monitoring drinking water microbial quality," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 7, no. 12, pp. 4179-4202, 2010.
- [8] C.M. Manjusha, U. Megha, P. Sadasivan, and P. Harikumar, "Isolation and characterisation of total Streptococci and fecal Streptococci from Kuppam river basin in South west coast of India," *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, vol. 3, no. 3, pp. 164-175, 2014.
- [9] J.P.S. Cabral, "Water microbiology. Bacterial pathogens and water," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 7, no. 10, pp. 3657-3703, 2010.
- [10] *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, 1998.
- [11] *Guidelines for drinking-water quality*, WHO, 2006.
- [12] *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 14 th Edition, American Public Health Association, American Works Association, Water Environment Federation, 9:110-9:112.
- [13] A.W. Bauer, W.M. Kirby, J.C. Sherris, and M. Turck, "Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method," *American Journal of Clinical Pathology.*, vol. 45, no. 4, 493-496, 1966.
- [14] P.H. Krumpermann, "Multiple antibiotic resistances indexing of *E. coli* to identify high-risk sources of fecal contamination of foods," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 46, no. 1, 165-170, 1983.
- [15] Z. Koloren, B. Tas, and D. Kaya, "Microbiological pollution of Gaga Lake in Ordu (Turkey) Abstract," *The Black Sea Journal of Sciences*, vol. 1, no. 3, pp. 74-85, 2005.
- [16] *Sular-insani tüketim amaçlı sular*, Türk Standartlar Enstitüsü TS 266, 2005.
- [17] *Guidelines for drinking water quality*, WHO, 2006.

- [18] M.I. Azzam, S.M. Ezzat, B.A. Othman, and K.A. El-Dougdoug, "Antibiotics resistance phenomenon and virulence ability in bacteria from water environment," *Water Science*, vol. 31, pp. 109-121, 2017.
- [19] H. Çelebi, "Karasu kanal sularında belirli mikroorganizma türlerinin araştırılması," *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, c. 6, s. 2, pp. 182-189, 2018.
- [20] C. Hagedorn, S.L. Robinson, J.R. Filtz, S.M. Grubbs, T.A. Angier, and R.B. Reneau Jr, "Determining sources of fecal pollution in a rural virginia watershed with antibiotic resistance patterns in fecal Streptococci," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 65, no. 12, pp. 5522-5531, 1999.
- [21] A.E. Abdelraouf, H. Philippe, J.E. Kamal, A. Adnan, A. Samir, E. Fatma, and R.A. Alaa, "Antimicrobial resistance of *Staphylococcus aureus*, fecal streptococci, Enterobacteriaceae and *Pseudomonas aeruginosa* isolated from the coastal water of the Gaza strip-Palestine," *International Arabic Journal of Antimicrobial Agents*, vol. 6, no. 3, pp. 1-13, 2016.
- [22] T. Akkan, S. Mehel, and C. Mutlu, (2019). "Determining the level of bacteriological pollution level in Yağlıdere Stream, Giresun," *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Researchs*. vol. 5, no.2, pp. 83-88, 2019
- [23] N.L.A. Hassan, K.K. Yern, and N.A.M. Zain, "Isolation of antibiotic resistant bacteria from rivers in Terengganu, Malaysia," *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, vol. 3, no. 2, pp. 291- 307, 2020.
- [24] T. Schwartz, W. Kohnen, B. Jansen, and U. Obst, "Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms," *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 43, pp. 325-333, 2003
- [25] J.O. Orogu, G.P. Oyeyiola, and O.O. Adebisi, "Antibiotic resistance pattern of bacteria isolated from pipe-borne chlorinated (treated) water and untreated water in ilorin," *MOJ Bioequivalence & Bioavailability*, vol. 4, no. 1, pp. 183-191, 2017.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Kuzeybatı Anadolu Güç Sisteminde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Optimal Boyutlandırılması ve Yerleşimi

 Rukiye B.AYMAZ<sup>a,\*</sup>,  Mehmet Ali YALÇIN<sup>b</sup>,  Talha Enes GÜMÜŞ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Elektrik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: rukiye.baymaz@kocaeli.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1078418

### ÖZ

Bu çalışmada güç sistemlerine eklenecek dağıtık üretim (DÜ) kaynaklarının bağlantı yeri ve güç değerlerinin belirlenmesi problemi, sezgisel optimizasyon yöntemlerinden genetik algoritma (GA) kullanılarak hesaplanmıştır. Optimizasyon probleminin çözümünde amaç fonksiyonu olarak aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve sistem bara gerilimlerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle sistem bara gerilimlerinin belirli aralıkta tutulması kısıt olarak optimizasyon problemine eklenmiştir. Önerilen yaklaşım Kuzeybatı Anadolu (KBA) 114 baralı güç iletim sistemine 2 farklı amaç fonksiyonu için uygulanmıştır. Bu yaklaşımla güç sisteminin ağ topolojisini değiştirmeksizin dağıtık üretim kaynaklarının eklenmesi halinde her durum için aktif güç kayıplarının azaldığı ve bara gerilim profilinin iyileştiği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Genetik algoritma, Dağıtık üretim, Optimizasyon, Yenilenebilir enerji kaynakları

## Optimal Sizing and Allocation of Renewable Sources in Northwest Anatolia Power System

### ABSTRACT

In this study, the problem of determining the location and sizing of the distributed generation (DG) resources added to the power systems has been calculated using genetic algorithms (GA), one of the heuristic optimization methods. The optimization problem aims to minimize the active power losses and improve the system bus voltages as an objective function. Therefore, keeping the system bus voltages within the defined limits has been added to the optimization problem as a constraint. The proposed approach has been applied for two objective function to 114 bus North West Anatolia (KBA) power system. With this approach, it has been observed that the active power losses for each case have been reduced and the bus voltage profile has been improved when distributed generation resources are added without changing the network topology of the power system.

**Keywords:** Genetic algorithms, Distributed generation, Optimization, Renewable energy sources

# I. GİRİŞ

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak elektrik enerjisi hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Fosil kaynaklar sınırlı olduğundan, enerji tüketim artışını karşılamak için yeni kaynak arayışına girilmiştir. Fosil kaynaklı karbon salınımlı elektrik santralleri ile karşılaştırıldığında nispeten çevreye zarar vermeyen yenilenebilir enerji kaynaklarının (YEK) kullanımı ülkemizde ve dünyada yaygınlaşmaktadır. Enerji ihtiyacındaki artışın yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulumuyla karşılanması, çevre açısından temiz olmaları ve sınırlı miktardaki geleneksel enerji kaynaklarının yerini almaları nedeniyle daha iyi bir alternatif sunmaktadır [1] – [3]. 2021 küresel enerji raporuna göre, elektrik enerjisi talebi 10 yıldan fazla süredir en hızlı büyümesine doğru ilerlemektedir. Ayrıca politikacılar petrol ve doğal gaz fiyatlarındaki artışlardan dolayı elektrik enerjisinin karbondan arındırılması hızlandırmak için elektrik enerjisinin ulaşım ve ısınmada kullanılması yönünde adımlar atmaktadır. Elektrik üretiminde yenilenebilir enerji katkısının %30'lara çıkacağı öngörülmektedir [4].

Elektrik enerji sistemlerinde Dağıtık Üretim (DÜ) genellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşan, yüklere yakın yerlere entegre edilebilen elektrik üretim tesisleri olarak tanımlanmaktadır [5]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının diğer üretim kaynaklarıyla birlikte kullanılabilmesi, sistemde oluşan harmoniklerin azaltılması [6], güç kalitesinin iyileştirilmesi [7], sistem güvenilirliğinin iyileştirilmesi [7] ve gerilim profilinin iyileştirilmesi DÜ ünitelerinin tercih edilmesinde başlıca etkenlerdir. Güç sistemlerinin yapısına baktığımızda doğrudan iletim sistemine bağlanan üretim tesislerinin yanı sıra dağıtım sistemine bağlanan üretim tesisleri de yaygınlaşmaktadır [8], [9]. Böylelikle elektrik enerjisi ihtiyacını anlık olarak karşılayacak tesisler tüketiciye yakın yerlere kurulabilir. Tüketici tarafında da elektrik enerji üretilmesi çift yönlü bir enerji akışı oluşturmaktadır. Bu tip üretim sistemlerinin üretim süreksizliği ve belirsizliği nedeniyle şebekeyle entegrasyonu zor hale gelmekle beraber elektrik üretimindeki süreksizlik ve belirsizlikler elektrik enerji sistemleri yük akışlarında anlık değişimlere sebep olmaktadır. Bu durum şebeke de gerilim problemlerine yol açmaktadır. Reaktif güç akışını değiştirdikleri için dağıtık üretimin boyutları ve konumları gerilim kararlılığında önemli bir etkidir. Güç sistemine eklenecek yenilenebilir enerji kaynağının bağlantı noktaları ve güçleri hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Dağıtık üretimin şebekenin nihai performansını kötü etkilememesi için dağıtık üretimlerin güçleri ve konumları farklı çözüm yöntemleri kullanılarak belirlenebilmektedir. Bu çözüm yöntemleri nümerik, analitik metot; optimal boyutlandırma ve konumlandırma için kayıp hassaslık faktörünün kullanımını içermektedir [10], [11].

Dağıtık üretimler enerji verimliliğinde ve gerilim profilinde iyileşme sağlayarak güç sistemine katkıda bulunurlar ancak bu katkılar kaynakların optimal boyutlandırılması ve yerleşimi için uygun optimizasyon algoritmalarının kullanımı ile mümkündür [12]. Popovic ve arkadaşları güvenilirlik kısıtlı dağıtım ağının kabul edebileceği şekilde kaynakların optimum yerleşimi için bir yöntem formüle etmişler ve dağıtık üretimin maksimum gücün %20'sini geçmeyecek şekilde kısıtlandırılmasını önermişlerdir [13]. Mouti ve Hawary dağıtım ağlarında yapay arı kolonisi algoritması aracılığıyla dağıtık üretimin tahsisi ve boyutlandırılmasını için yeni bir optimizasyon yaklaşımı sunmuşlardır. Optimizasyonda aktif ve reaktif güç kısıtını %40'ı geçmeyecek şekilde ve eklenecek dağıtık üretim sayısını 2 adet olarak belirlemişlerdir [14]. Stokastik optimizasyon yöntemlerinden parçacık sürü optimizasyonu, sürünün partikül adlı birkaç bireyi içerdiği popülasyon tabanlı bir metottur. Hız ve konuma sahip olan parçacıklar iterasyon yaparlar ve daha önceki iterasyon deneyimini kullanarak optimum pozisyona hareket ederler. Varesi dağıtık üretimleri gerilim profilini iyileştirecek ve güç kaybı minimizasyonu sağlayacak şekilde yerleştirmek için parçacık sürü optimizasyonu kullanmıştır [15]. Moradi ve Abedini dağıtık üretimin gücünün ve yerleşimin belirlenmesinde gerilim kararlılığı, bakır kayıpları ve gerilim kararlılığı indisini kısıt olarak kullanan hibrid genetik ve parçacık sürü optimizasyonu önermişlerdir. Genetik algoritma kaynakların yerleşimi için, parçacık sürü optimizasyonu ise kaynakların gücünün belirlenmesi için kullanılmıştır. Önerilen algoritma, genetik algoritma ve parçacık sürü optimizasyonunun performansından daha iyi bir performans sağlamıştır [16]. Gümüş ve arkadaşları genetik algoritma ve çevresel etki analizi ile değişen yük taleplerini göz önünde bulundurarak IEEE 34 baralı test sisteminde güç kaybı minimizasyonu sağlamış ve gerilim kararlılığını kontrol etmek için de gerilim kararlılığı indisini geliştirmişlerdir. Gerilim ve reaktif güç kontrolünün

kapasitör bankı ve dağıtım statik kompensatörü (DSTATCOM) ile sağlanması, bu durumlara dağıtık üretimlerin eklenmesinden oluşan 4 farklı durumda sistemin davranışını incelemişlerdir. Tüm durumlar hem geleneksel Newton-Raphson algoritması hem de evrimsel tabanlı genetik algoritma ile değerlendirilmiş olup güç kaybı minimizasyonu için tüm baraların belli gerilim sınırları içinde tutulması halinde evrimsel tabanlı genetik algoritmanın daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Genel sonuçlar test sistemiyle DSTATCOM ve Dağıtık Üretimlerin birlikte bulunduğu durumun en iyi güç kaybı minimizasyonu ve sera gazı emisyon azaltımı sağladığını göstermiştir [17].

Bu çalışmada; dağıtık üretim tesislerinin güç sistemindeki optimal yerinin ve boyutunun belirlenmesi bir optimizasyon problemi olarak modellenmiş ve genetik algoritma optimizasyon yöntemi ile çözülmüştür. Bu çalışmada literatürde yapılan çalışmalardan farklı olarak güç sistemindeki yüklerde artış olması durumunda hedeflenen amaç fonksiyonlarındaki değişimler gözlemlenmiş ve %8'e kadar yük artımı [24] durumunda da sistem kayıplarının azaldığı, bara gerilim değerlerinin iyileştiği gözlemlenmiştir.

## **II. MATERYAL VE METOT**

### **A. GENETİK ALGORİTMA**

Genetik Algoritma, doğal sistemlerde ve canlı popülasyonlarında gözlenen genetik ve evrim mekanizmalarından ilham alan ilkelere dayanan genel amaçlı bir arama tekniğidir. Temel ilkeleri, zaman içinde gelişen kodlanmış bilgi bireyleri olarak bir soruna yönelik çözüm popülasyonunun (genotipler) sürdürülmesidir [19].

Genetik algoritma genellikle üç aşamadan oluşur. Bu aşamalar, bir başlangıç popülasyonunun oluşturulması, uygunluk fonksiyonunun değerlendirilmesi ve yeni bir popülasyonun üretilmesi olarak sıralanabilir. Problemin her bir çözüm adayı kromozom ya da genotip olarak adlandırılır. Kromozomlar birçok genden oluşur. Popülasyon mevcut nesildeki çözüm topluluğudur. Her yeni nesilde yeni bir popülasyon oluşmaktadır. Problem tipine bağlı olarak yeni nesil sayısının artmasıyla popülasyonun yerel minimum ya da yerel maksimuma ulaştığı varsayılır. Uyumluluk değeri bireyin problemdeki performansını gösterir. Yüksek uyumluluk değerine sahip birey problemin iyi bir çözüm anlamına gelir. Çözüm uzayı probleme uygulanabilecek tüm çözüm adaylarının birleşimidir. Optimizasyon problemlerinde GA'nın tercih edilmesinin başlıca sebebi çözüm uzayındaki çözüm adaylarının çokluğudur. GA ve operatörlerini kullanarak, çözüm uzayının sadece küçük bir kısmı değerlendirilir ve en iyi ya da en iyiye yakın çözümlere ulaşılır. Popülasyon nesilden nesile geliştikçe kötü çözümler yok olma, iyi çözümler ise daha iyi çözümler oluşturmak için kullanıma eğilimindedirler. Bu da sonunda yüksek performanslı bireylerden oluşan bir nesil oluşturur [20].

Şekil 1'de çalışmada kullanılan genetik algoritma akış diyagramı verilmiştir.



*Şekil 1. Genetik Algoritma akış şeması.*

## B. KBA GÜÇ SİSTEMİ

Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketinden (TEİAŞ) alınan verilere göre, Türkiye kurulu gücü 99.374,3 MW'tır. İletim sistemleri bölgelere ayrılarak her bölge kendi merkezinden kontrol edilmekte olup Kuzeybatı Anadolu bölgesinde bu bölgelerden birisidir. KBA bölgesinde işletme gerilimi 380 kV ve 154 kV'tur. Toplamda 12 tane 380 kV ve 102 tane 154 kV'luk bara (trafo merkezi) bulunmaktadır. Güç sisteminde bulunan 114 baranın 18'i üretim barası, geri kalan 96 bara yük barasıdır [18]. Bu güç sisteminde 5 otoprodüktör santral, 4 özel santral, 7 termik santral ve 2 hidrolik santral bulunmaktadır. Üretim santrallerinin değerleri Tablo 1'de verildiği gibidir [18]. KBA 114 baralı güç sisteminin tüm hat parametre değerleri [18]'den alınmıştır.

*Tablo 1. KBA 114 baralı güç sistemi üretim değerleri [18]*

KBA'NIN SORUMLULUĞUNDA BULUNAN ÜRETİM SANTRALLERİNİN ÜRETİM DEĞERLERİ				
İstasyon Adı	P (MW)	Q (MVar)	P (pu)	Q (pu)
380 kV Ada DGKÇS 1	1432	186	14,32	1,86
380 kV Ada DGKÇS 2	722	72	7,22	0,72
154 kV Çolakoğlu	474	116	4,74	1,16
154 kV Enerji Sa	41	4	0,41	0,04
154 kV Nuh Enerji	58	14	0,58	0,14
154 kV Entek 2	97	30	0,97	0,30
154 kV Sarıyar	160	17	1,60	0,17
154 kV Yeni Çates	228	97	2,28	0,97
154 kV Bozöyük Akenerji	111	18	1,11	0,18
154 kV Seyitömer	370	120	1,10	0,10
154 kV Tutes A	125	10	1,25	0,10
154 kV Tutes B	130	10	1,30	0,10
154 kV Bursa DGKÇS	715	135	7,15	1,35
154 kV Orhaneli	130	10	1,30	0,10
154 kV Entek 1	137	9	1,37	0,09
380 kV Bursa DGKÇS	350	67	3,50	0,67
380 kV Tutes Şalt	105	5	1,05	0,05
380 kV Seyitömer	370	0	3,70	0,00

## C. PROBLEMİN FORMÜLASYONU

Dağıtık üretimler, yenilenebilir kaynaklarla daha temiz enerji sağlamanın yanında gerilim profilini, güç kalitesini ve sistem verimini iyileştirmek, güç kayıplarını azaltmak gibi amaçlarla dağıtım sistemlerine entegre edilebilirler. Ancak DÜ'lerden maksimum fayda sağlayabilmek için en uygun güçte ve en uygun yere entegre edilmesi önemli bir konudur [21]. En uygun güç ve yerin belirlenmesi için çeşitli optimizasyon yöntemlerinden faydalanılmaktadır [22]. Bu çalışmada dört farklı durum ele alınmış olup amaç fonksiyonu olarak aktif güç kayıplarının azaltılması ve gerilim profilinin iyileştirilmesi kullanılmıştır.

### C. 1. Aktif Güç Kayıplarının Minimize Edilmesi

Birinci amaç fonksiyonu dağıtım sistemindeki toplam aktif güç kayıplarını minimize etmektir. Amaç fonksiyonu Denklem 1 de verildiği gibi formüle edilir.

$$\min \text{Toplam } P_{kayıp} = \sum_{k=1}^{N_{hat}} R_{hat} \cdot I_{hat}^2 \quad (1)$$

Burada  $R_{hat}$  hattın direnci,  $I_{hat}$  hat akımıdır.

### C. 2. Gerilim Profilinin iyileştirilmesi

İkinci amaç fonksiyonu sistemdeki bütün bara gerilimlerinin 1 pu'e en yakın değere getirilmesidir. Bu nedenle ikinci amaç fonksiyonu Denklem 2'de verildiği gibi formüle edilir.

$$\min GS = \sum_{i=1}^N (1 - V_i)^2 \quad (2)$$

Denklem 2'de i ilgili bara numarası ve N toplam bara sayısını ifade etmektedir.

### C. 3. Kısıtlar

Optimizasyon probleminde kısıt olarak, sisteme eklenecek dağıtık üretim kapasitesinin toplam yük değerinden küçük olması ve bara gerilim değerlerinin 0.95-1.05 pu arasında tutulması hedeflenmektedir. Kısıt fonksiyonları Denklem 3'de verilmiştir.

$$\sum P_{DÜ} < \sum P_{yük} \text{ ve } 0.95 < V_{bara} < 1.05 \quad (3)$$

## III. BULGULAR

Önerilen yaklaşım KBA 114 baralı güç sisteminde uygulanmış ve sonuçlar temel durum ile karşılaştırılmıştır. Güç sistemi MATLAB-MATPOWER kullanılarak modellenmiştir [23]. Güç sistemine eklenecek dağıtık üretimlerin güçleri ve bağlantı noktaları genetik algoritma ile bulunmuştur. Benzetim çalışmasında dört farklı durum değerlendirilmiştir.

Durum 1: Amaç fonksiyonu olarak aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve Denklem 3 ile verilen kısıtlar kullanılmıştır. Yük değerleri olduğu gibi alınmıştır. Genetik algoritma ile belirlenen dağıtık üretim gücü KBA 114 baralı güç sisteminin toplam üretiminin %24.58'ini oluşturmaktadır.

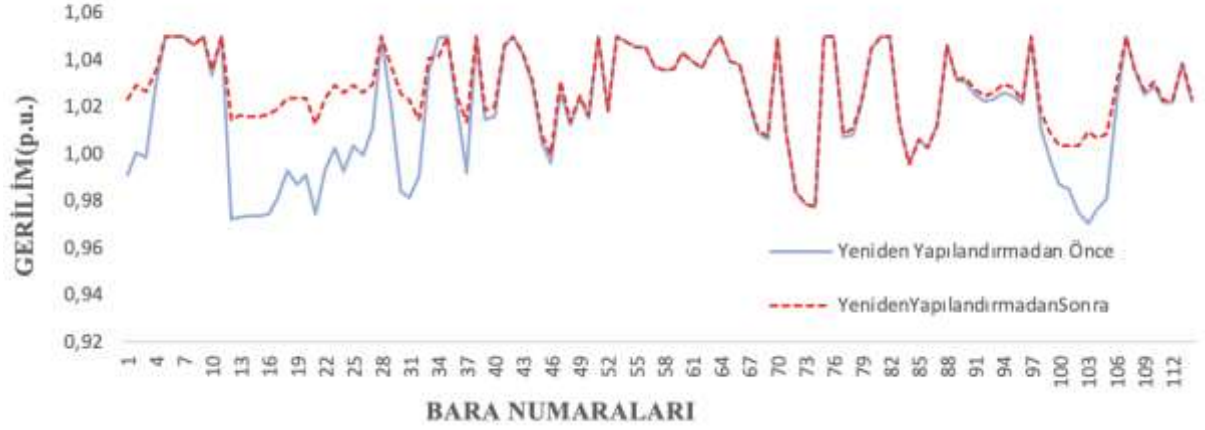
Durum 2: Amaç fonksiyonu olarak aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve gerilim profilinin iyileştirilmesi amaçlanmış ayrıca Denklem 3 ile verilen kısıtlar kullanılmıştır. Yük değerleri olduğu gibi alınmıştır. Genetik algoritma ile belirlenen dağıtık üretim gücü KBA 114 baralı güç sisteminin toplam üretiminin %24.38'ini oluşturmaktadır.

Durum 3: Amaç fonksiyonu olarak aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve Denklem 3 ile verilen kısıtlar kullanılmıştır. Toplam yük değeri %8 artırılmıştır [24]. Genetik algoritma ile belirlenen dağıtık üretim gücü KBA 114 baralı güç sisteminin toplam üretiminin %29,7' sini oluşturmaktadır.

Durum 4: Amaç fonksiyonu olarak aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve gerilim profilinin iyileştirilmesi amaçlanmış ayrıca Denklem 3 ile verilen kısıtlar kullanılmıştır. Toplam yük değeri %8 artırılmıştır [24]. Genetik algoritma ile belirlenen dağıtık üretim gücü KBA 114 baralı güç sisteminin toplam üretiminin %27,3' ünü oluşturmaktadır.

Tüm durumlarda optimal bağlantı noktaları ve boyutları genetik algoritma belirlenen KBA 114 baralı güç sistemi optimizasyon yapılmamış KBA 114 baralı güç sistemiyle karşılaştırılmıştır. Durum 1,

Durum 2, Durum 3 ve Durum 4'e ait gerilim profilinin iyileşmesi sırasıyla şekil 2, şekil 3, şekil 4 ve şekil 5'de gösterilmektedir. Grafikte yer alan yeniden yapılandırmadan önce ifadesi KBA 114 baralı güç sisteminin optimizasyon yapılmadan önceki gerilim değerlerini ifade etmektedir. Yeniden yapılandırmadan sonra ifadesi ise optimizasyondan sonraki değerleri göstermektedir.

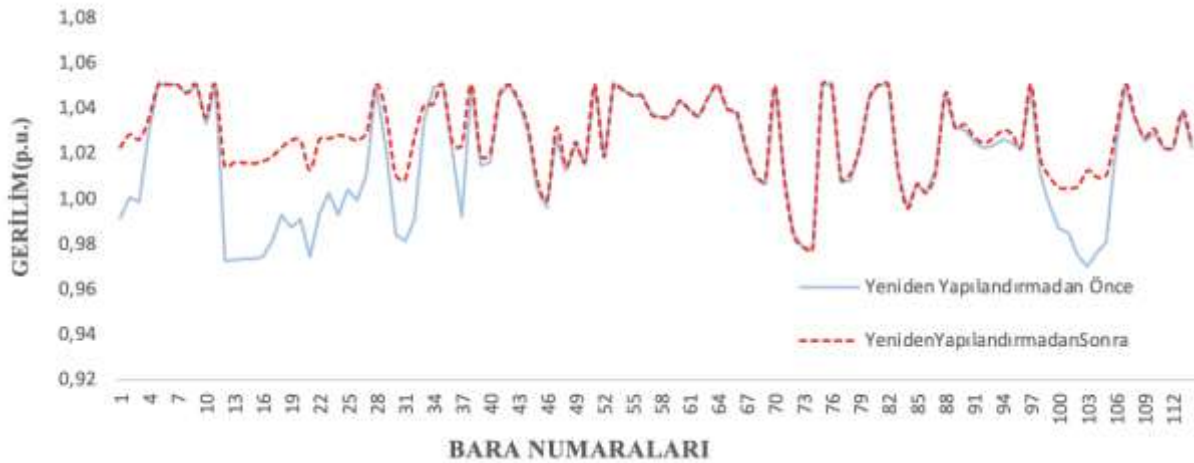


Şekil 2. Durum 1'e ait gerilim profili.

Durum 1 için dağıtık üretim değerleri tablo 2'de gösterilmektedir. Güç kayıpları %27 azalmıştır.

Tablo 2. Durum 1'e göre dağıtık üretimin ekleneceği baraları, güçleri ve güç kaybını gösteren tablo.

Metot	Bara	DÜ Gücü (MW)	P <sub>Kayıp</sub> (MW)
Genetik algoritma	13	231,3370	206,75
	15	244,4355	
	16	202,7134	
Amaç fonksiyonu (aktif güç kayıplarının minimize edilmesi)	18	222,7261	
	19	199,7224	
	23	211,9434	
	24	215,5790	
	26	233,8526	
	30	123,6096	
	103	80,1285	



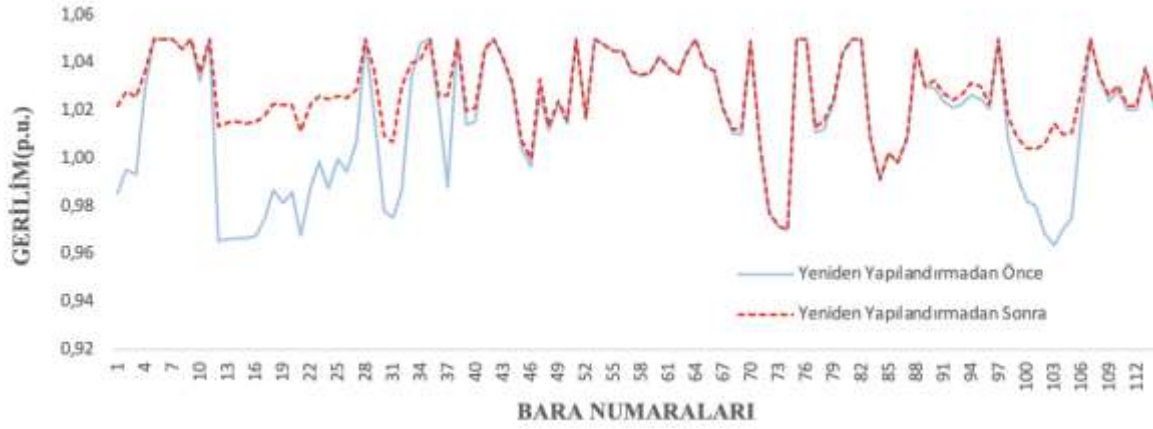
Şekil 3. Durum 2'ye ait gerilim profili.



Durum 2'ye göre dağıtık üretim değerleri Tablo 3'te gösterilmektedir. Güç kayıpları %27 azalmıştır.

**Tablo 3.** Durum 2'ye göre dağıtık üretimin ekleneceği baraları, güçleri ve güç kaybını gösteren tablo.

Metot	Bara	DÜ Gücü (MW)	P <sub>Kayıp</sub> (MW)
Genetik algoritma	13	235,5587	204,42
	15	238,9561	
	16	223,5597	
Amaç fonksiyonu (aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve gerilim profilinin iyileştirilmesi)	19	229,7044	
	22	211,1126	
	24	234,3709	
	25	128,7376	
	26	238,7255	
	32	121,6427	
	103	88,3326	

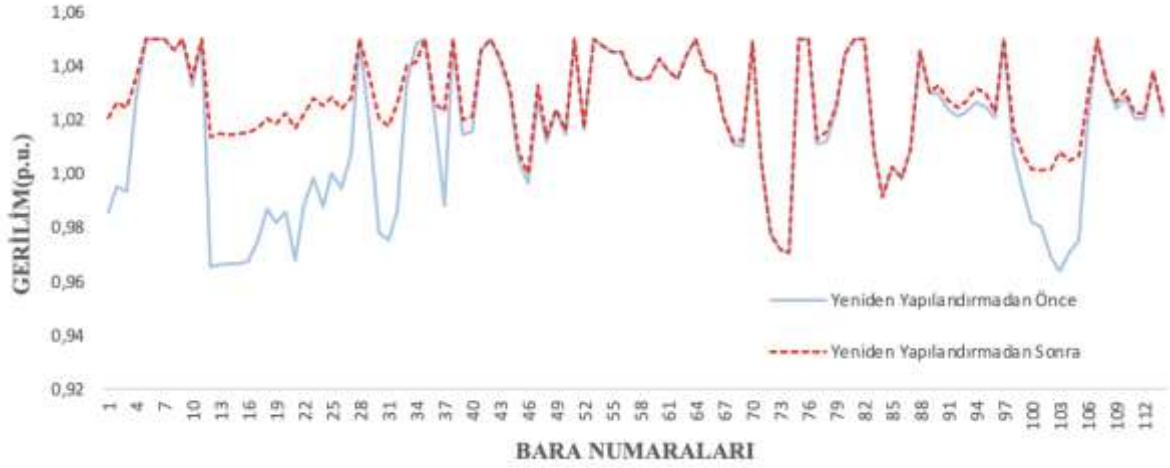


**Şekil 4.** Durum 3'e ait gerilim profili.

Tablo 4 durum 3'e ait dağıtık üretim değerlerini göstermektedir. Güç kayıpları %34,3 azalmıştır.

**Tablo 4.** Durum 3'e göre dağıtık üretimin ekleneceği baraları, güçleri ve güç kaybını gösteren tablo.

Metot	Bara	DÜ Gücü (MW)	P <sub>Kayıp</sub> (MW)
Genetik algoritma	13	246,2067	186,74
	14	219,9213	
	15	247,3779	
Amaç fonksiyonu (aktif güç kayıplarının minimize edilmesi)	18	233,8808	
	19	218,6966	
	23	171,0659	
	24	231,4271	
	26	239,0297	
	32	170,1789	
	103	105,8310	



Şekil 5. Durum 4'e ait gerilim profili.

Durum 4'e göre genetik algoritma ile belirlenen dağıtık üretim değerleri tablo 5'te gösterilmektedir. Güç kayıpları %33,8 azalmıştır.

Tablo 5. Durum 4'e göre dağıtık üretimin ekleneceği baraları, güçleri ve güç kaybını gösteren tablo.

Metot	Bara	DÜ Gücü (MW)	P <sub>Kayıp</sub> (MW)
Genetik algoritma	13	228,2228	188,024
	15	243,1686	
	16	220,5422	
Amaç fonksiyonu (aktif güç kayıplarının minimize edilmesi ve gerilim profilinin iyileştirilmesi)	20	245,9556	
	21	189,7756	
	23	220,2021	
	24	243,7229	
	30	101,0931	
	32	132,7693	
	103	88,0978	

## IV. SONUÇ

Bu çalışmada dağıtık üretimlerin güç sisteminde optimal bağlantı noktası ve boyutlarının belirlenmesi problemi sezgisel yöntemlerden genetik algoritma optimizasyon yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Optimizasyon probleminin amacı sistem aktif güç kayıplarının azaltılması ve bara gerilim değerlerinin belirlenen aralıklarda tutulmasıdır.

Önerilen yaklaşım KBA 114 baralı güç iletim sistemine dört farklı senaryo ile uygulanmış ve elde edilen sonuçlar optimizasyon öncesi durumlar ile karşılaştırılmıştır. DÜ'lerin güç sistemine önerilen yaklaşım ile belirlenen yer ve boyutta entegre edilmesi ile güç sisteminin aktif kayıplarının azaldığı ve bara gerilim değerlerinin iyileştiği bütün senaryolarda gözlemlenmiştir. Tek amaç fonksiyonunun olduğu senaryo durumlarında dahi güç kayıplarının en az %24 azaldığı gözlemlenmiştir. Güç sisteminde %8'e kadar yük artımı durumunda bile önerilen yaklaşımın kayıpları azalttığı ve bara gerilim değerlerini iyileştirdiği görülmüştür.

Gelecek çalışması olarak güç sistemi gerilim kararlılığı değerlendirilmesi adına optimizasyon probleminde gerilim kararlılık indeksinin iyileştirilmesi amaç fonksiyonu olarak eklenebilir. Böylelikle

yük artışı olması durumunda sistemin kararlılık durumunun detaylı incelenmesine imkân sağlanmış olacaktır.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] H. Bevrani, A. Ghosh, and G. Ledwich, “Renewable energy sources and frequency regulation: Survey and new perspectives,” *IET Renewable Power Generation*, vol. 4, no. 5, pp. 438–457, Sep. 2010.
- [2] N. Eghtedarpour and E. Farjah, “Distributed charge/discharge control of energy storages in a renewable-energy-based DC micro-grid,” *IET Renewable Power Generation*, vol. 8, no. 1, pp. 45–57, 2014.
- [3] V. Veera, V. Satya, N. Murty, and A. Kumar, “Optimal DG integration and network reconfiguration in microgrid system with realistic time varying load model using hybrid optimisation; Optimal DG integration and network reconfiguration in microgrid system with realistic time varying load model using hybrid optimisation”, *IET Smart Grid*, vol. 2, no. 2, pp. 192 – 202, 2019.
- [4] (2021, 10 Aralık), “2021-Kuresel-Enerji-Raporu-Ozeti”, [Çevrimiçi]. Erişim: <https://www.dunyaenerji.org.tr/2021-kuresel-enerji-raporu/>
- [5] T. Ackermann, G. Ran Andersson, and L. Sö Der A, “Distributed generation: a definition,” *Smart Grid and Renewable Energy*, Vol.8 No.7, July 18, 2017, doi:10.1016/S0378 7796(01)00101-8.
- [6] Y. Alinejad-Beromi, M. Sedighzadeh and M. Sadighi, "A particle swarm optimization for sitting and sizing of Distributed Generation in distribution network to improve voltage profile and reduce THD and losses," 2008 43rd International Universities Power Engineering Conference, 2008, pp. 1-5.
- [7] S. Chaitusaney and A. Yokoyama, “Prevention of reliability degradation from recloser-fuse miscoordination due to distributed generation,” *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 23, no. 4, pp. 2545–2554, 2008.
- [8] V. V. S. N. Murty and A. Kumar, “Optimal placement of DG in radial distribution systems based on new voltage stability index under load growth,” *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 69, pp. 246–256, 2015.
- [9] A. Ali, M. U. Keerio, and J. A. Laghari, “Optimal Site and size of Distributed Generation Allocation in Radial Distribution Network Using Multi-objective Optimization,” *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, vol. 9, no. 2, pp. 404–415, Mar. 2021.
- [10] D. Q. Hung and N. Mithulanathan, “Multiple distributed generator placement in primary distribution networks for loss reduction,” *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 60, no. 4, pp. 1700–1708, 2013.
- [11] D. Q. Hung and N. Mithulanathan, “Loss reduction and loadability enhancement with DG: A dual-index analytical approach,” *Applied Energy*, vol. 115, pp. 233–241, Feb. 2014.
- [12] M. Pesaran, P. Dang Huy, and V. K. Ramachandramurthy, “A review of the optimal allocation of distributed generation: Objectives, constraints, methods, and algorithms,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 293-312, 2016.
- [13] D. H. Popovicápopovicá, J. A. Greatbanks, M. Begovic´c, B. Begovic´c, and A. Pregelj, “Placement of distributed generators and reclosers for distribution network security and reliability”, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 27, pp. 398-408, 2005.

- [14] F. S. Abu-Mouti and M. E. El-Hawary, "Optimal Distributed Generation Allocation and Sizing in Distribution Systems via Artificial Bee Colony Algorithm," *IEEE TRANSACTIONS ON POWER DELIVERY*, vol. 26, no. 4, 2011.
- [15] K. Varesi, "Optimal Allocation of DG Units for Power Loss Reduction and Voltage Profile Improvement of Distribution Networks using PSO Algorithm," 2011, Accessed: Nov. 03, 2021. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/275354162>
- [16] M. H. Moradi and M. Abedini, "A combination of genetic algorithm and particle swarm optimization for optimal DG location and sizing in distribution systems," *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 34, no. 1, pp. 66–74, Jan. 2012.
- [17] T. E. Gümüş, C. Aksoy Tirmikçi, C. Yavuz, M. A. Yalçın, and M. Turan, "Power loss minimization for distribution networks with load tap changing using genetic algorithm and environmental impact analysis," *Tehnicki Vjesnik*, vol. 28, no. 6, pp. 1927–1935, Nov. 2021.
- [18] E. M. Nihat, "Nihat Pamuk, 380 ve 154 kV'luk Kuzeybatı Anadolu Şebekesi Güç Akışı Benzetimleri", Yüksek lisans tezi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye, 2009.
- [19] M. Gandomkar, M. Vakilian, and M. Ehsan, "A combination of genetic algorithm and simulated annealing for optimal DG allocation in distribution networks," in *Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering*, 2005, vol. 2005, pp. 645–648.
- [20] Y. Alinejad-beromi, M. Sedighzadeh, M. R. Bayat, and M. E. Khodayar, "Using genetic algorithm for distributed generation allocation to reduce losses and improve voltage profile.", 42nd International Universities Power Engineering Conference (UPEC 2007), 2007, 4-6 september, brighton, united kingdom.
- [21] K. M. Muttaqi, A. D. T. Le, M. Negnevitsky, and G. Ledwich, "An algebraic approach for determination of DG parameters to support voltage profiles in radial distribution networks," *IEEE Transactions on Smart Grid*, vol. 5, no. 3, pp. 1351–1360, 2014,.
- [22] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F. G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, and J. Gómez, "Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 1753–1766, May 2011.
- [23] R. D. Zimmerman, C. E. Murillo-Sánchez, and R. J. Thomas, "MATPOWER: Steady-state operations, planning, and analysis tools for power systems research and education," *IEEE Transactions on Power Systems*, vol. 26, no. 1, pp. 12–19, Feb. 2011.
- [24] (2022, 10 Şubat). "2021 Yılı Elektrik Üretim-Tüketim Raporu.". [Çevrimiçi]. Erişim: <https://www.teias.gov.tr/tr-TR/aylik-elektrik-uretim-tuketim-raporlari>



# Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

## Modeling of the Thermodynamic and Environmental Impact Assessment of a Geothermal Energy-Based Power and Hydrogen Generation Plant

 Fatih YILMAZ<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Isparta, TÜRKİYE

\* Corresponding author's e-mail address: fatiyilmaz7@gmail.com

DOI: 10.29130/dubited.1070353

### ABSTRACT

In this proposed study, hydrogen and power generation by low-temperature geothermal energy supported Kalina cycle is thermodynamically investigated with an energy and exergy efficiencies approaches. This combined plant includes a Kalina cycle and a PEM electrolysis for power and hydrogen generation. The key purpose of this paper is to generate power and hydrogen in an environmentally benign way. Furthermore, environmental impact analysis is discussed to investigate the carbon dioxide emission that will be released if the power and amount of hydrogen obtained are produced with natural gas. As coming to the examination results, the energy and exergy performance of the overall plant 7.94% and 37.64%, respectively. Also, the net power and hydrogen production rates are computed as 100.5 kW and 0.0001191 kgs<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Energy, Exergy, Geothermal, Hydrogen, Kalina cycle

## Jeotermal Enerji Destekli Güç ve Hidrojen Üretim Tesisinin Termodinamik ve Çevresel Etki Değerlendirmesinin Modellenmesi

### Öz

Önerilen bu çalışmada, düşük sıcaklıklı jeotermal enerji destekli Kalina çevrimi ile hidrojen ve güç üretimi termodinamik olarak enerji ve ekserji verimlilikleri ile kapsamlı şekilde incelenmiştir. Bu birleşik tesis, güç ve hidrojen üretimi için bir Kalina çevrimi ve bir PEM elektrolizi içerir. Bu makalenin temel amacı, çevre dostu bir şekilde güç ve hidrojen üretmektir. Ayrıca elde edilen hidrojenin gücü ve miktarının doğal gaz ile üretilmesi durumunda ortaya çıkacak olan karbondioksit salınımını araştırmak için çevresel etki analizi tartışılmaktadır. Analiz sonuçlarına göre, tüm tesisin enerji ve ekserji verimliliği sırasıyla %7.94 ve %37.64'dür. Ayrıca net güç miktarı ve hidrojen oranı 100.5 kW ve 0.0001191 kgs<sup>-1</sup>'dir.

**Anahtar Kelime:** Enerji, Ekserji, Jeotermal, Hidrojen, Kalina çevrimi

Received: 08/02/2022, Revised: 22/05/2022, Accepted: 27/05/2022

# **I. INTRODUCTION**

Energy is an important subject for the development of humanity. As factors such as industrialization, urbanization, and globalization development, the need for energy and also the use of its have increased step by step. The light of these increments, the utilization of fossil-based fuels increased to fulfill the demand the energy. However, it is widely known that the usage of fossil-based fuels has great effects on our globe as environmental problems. Some of these problems are, for example, global warming, ozone depletion, melting of glaciers, floods, and acid rains. Moreover, a 2050 zero-emissions roadmap published by the IEA highlights the need to reduce the coal-fired energy generation by 6% to achieve the required emissions reduction [1]. On the other hand, in tackling these environmental problems, one of the most significant keywords is the addressed of renewable energy sources from energy generation to several areas.

On the other hand, in sustainable development, in addition to renewable energy sources, hydrogen, which is an energy carrier, will take its place in the future green renewable energy sources, as it has many advantages such as high energy density, high efficiency in production and consumption stages [2]. However, the generation the hydrogen from fossil-based fuels still continues which is accounts for almost %96 [3]. That is, it is mean that the environmental problems still remain. For this reason, the researchers should be mainly focused on the green hydrogen generation method that is the renewable energy-based hydrogen generation option. In particular, interest in renewable energy-supported hydrogen production methods such as solar, geothermal, biogas and wind are on the rise, which must be due to the above-mentioned situations. In this respect, it can be stated that geothermal energy has a very good potential for our country. Moreover, when looking at open literature studies, many researchers have carried out various studies on this subject. Zhang et al. [4] showed a review research of the Kalina cycle (KC). They compared that of the Rankine and KC based on energetic and exergetic performances and then stated that the KC has a family of configurations used in different fields. Yilmaz[5] proposed a geothermal energy power plant that produces clean water and power. Comprehensive thermodynamic modeling is addressed by the author and then whole energetic and exergetic performances are determined as 10.18 % and 56.83 %. Th author [6] conducted a thermodynamic analysis of the geothermal energy based integrated cycle that generates power, hydrogen, hot water, heating, cooling and drying. The energy and exergy performance of the entire study are computed as 37.65 % and 39.26 %, respectively.

Thermodynamic and economic investigation of the geothermal energy supported various power plants is proposed and analyzed by Ambriz-Diaz et al. [7]. Their modeled plant uses low-grade geothermal water and produces cooling, power, and dehydrated crops. They employed and integrated the KC, organic Rankine cycles (ORC), and Goswami cycle, in this modeled system. Referring to their consequences, the overall energetic and exergetic efficiency of the polygeneration cycle is 30.68 % and 27.43 %, respectively. Zare and Palideh [8] examined a low-temperature geothermal energy-based power cycle that integrates the KC and thermoelectric generator. They investigated a thermodynamic and economic performance analysis to examine the modeled plant's performance. Looking at the results, they highlighted a 7.3 % increase in performance under a typical operating condition. Furthermore, Siddique and Dincer [9] to generate the power, fresh water, cooling, and hydrogen, a new solar and geothermal integrated multigeneration plant is proposed and analyzed. They resulted that the modeled plant has 42.3% energetic performance ratio. Moreover, the aim of the hydrogen generation, Yuksel et al. [10] modeled a multigeneration plant which is the integration of geothermal energy.

Referring to the above-mentioned literature survey, there are many studies about the low-grade geothermal power to main of generating many useful crops e.g., power, heating, cooling, hydrogen and etc., However, in the studies examined, ORC systems working with hydrocarbon group fluids are widely used. In this proposed research study, an ammonia-water mixed KC is employed to power and hydrogen generation. The main importance and difference of this study is the investigation of hydrogen production by a low-temperature KC and thermodynamically investigated. In addition, the environmental impact analysis is studied to examine the carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions that will occur if natural gas is used

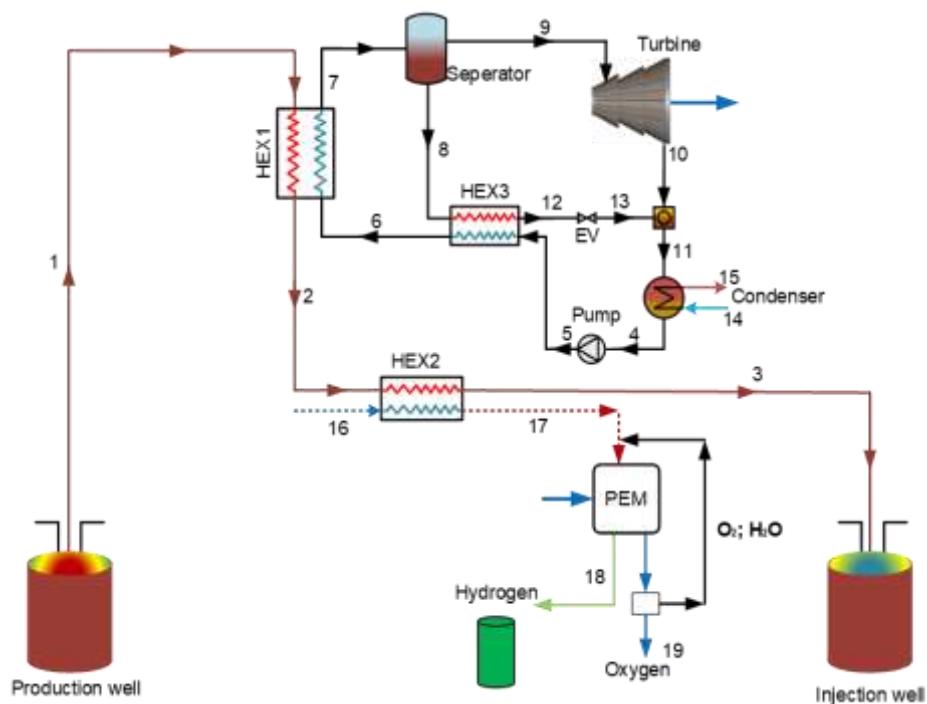
instead of geothermal to obtain beneficial outputs from the whole system. Furthermore, a parametric work is executed to examine the effects of the main limitations which are the changing of the geothermal water temperature, mass fraction rate of ammonia, and turbine inlet pressure on the modeled system's performance. Moreover, the innovative aspects of this proposed study can be expressed as follows;

- Design and analysis of a combined plant to generate green hydrogen
- Thermodynamic analysis of hydrogen production by PEM electrolysis
- To conduct the energy and exergy efficiency analysis of the total system
- Examination of performance change with parameter study

## II. SYSTEM DESCRIPTION

This paper basically composed of a geothermal source, a KC to generate power, and a PEM electrolyzer which generates hydrogen that is as shown in Fig.1. KC systems are power generation system that works with ammonia-water mixture fluid, which is generally used in low-temperature applications. Firstly, it transfers the geothermal water heat, which comes out at 120 °C at state 1, to the ammonia-water fluid in the heat exchanger 1 (HEX1) and then KC is working. Then, with the geothermal water goes in the HEX2 at state 2, hot water at 80 °C required for PEM electrolysis is obtained. Hydrogen is produced in PEM electrolysis with some of the electrical power generated in KC. Subsequently, the ammonia-water solution at state 7 goes in the separator, where it is separated into rich solution and weak solution form at constant pressure and temperature. With the high mass fraction rate of this fluid enters the Turbine at state 9 and then where is expand and power generation occurs. On the contrary, the weak mass fraction rate fluid at a relatively high temperature enters HEX3 at state 8, where it preheats the ammonia-water mixture coming from state 5. In conclusion, the geothermal fluid exiting at state 1 enters HEX1 and HEX2, respectively, and returns injection well at state 3, between approximately 50-70 °C, after KC and PEM provide the thermal energy required for electrolysis.

In conclusion, the geothermal fluid exiting at state 1 enters HEX1 and HEX2, respectively, and returns injection well at state 3, between approximately 50-70 °C, after KC and PEM provide the thermal energy required for electrolysis.



*Figure 1. Schematic layout of the geothermal supported KC.*

### III. ANALYSIS AND MODELING

The modeled system is integrated that to acquire the amount of power and hydrogen, in a sustainable way. In the light of this aim, the proposed study is comprehensively examined and modeled that is the thermodynamic performance and environmental impact evaluation approaches. moreover, the assumptions made to analyze this proposed geothermal-powered system are presented in Table 1.

*Table 1. Modeled system' assumed parameters.*

Parameter	Value	Unit
Inlet temperature of the geothermal fluid	120	°C
Mass flow rate of geothermal	10	kgs <sup>-1</sup>
$\eta_{isen,Pump}$ [11]	80	%
$\eta_{isen,Turbine}$ [11]	85	%
Working fluid	NH <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O	-
Pinch point temperature	20	°C
Pump compression rate	2.5	-
Pump inlet pressure	900	kPa
Effectiveness of HEXs [12]	80	%
PEM effectiveness	56	%
PEM power rate	$\dot{W}_T * (0.3)$	kW
Reference point temperature	25	°C
Reference point pressure	101.325	kPa

For the environmental impact assessment, the CO<sub>2</sub> emission rates that can be reduced as a result of using natural gas with different upper heating values in order to obtain the same capacity are examined. Therefore, the analysis part of this paper splitting the two parts.

#### A.1. Thermodynamic analysis

Comprehensive thermodynamic modeling of the geothermal energy-based KC is addressed to generate power and hydrogen, in this subpart. For this aim, the mathematical formulation of the thermodynamic analysis is applied that is generally based on the general mass, energy, entropy, and exergy equivalence of any thermal systems. These formulations of the thermodynamic can be modeled as follows[13–15];

$$\sum \dot{m}_{in} = \sum \dot{m}_{out} \quad (1)$$

In Equation 1, "in" and "out" subscripts are determined the inlet and outlet flow. Referring to thermodynamic laws, at steady-state flow conditions, the inlet mass flow rate is equal to the outlet mass flow rate. After that, the mathematical formulation of the energy balance can be specified as;

$$\sum \dot{m}_{in} \left( h_{in} + gZ_{in} + \frac{v_{in}^2}{2} \right) + \dot{W}_{in} + \dot{Q}_{in} = \sum \dot{m}_{out} \left( h_{out} + gZ_{out} + \frac{v_{out}^2}{2} \right) + \dot{W}_{out} + \dot{Q}_{out} \quad (2)$$

In the above-mentioned equation,  $\dot{W}$ ,  $\dot{Q}$  and  $h$  terms describe the heat rate, work rate, and specific enthalpy. General entropy equilibrium is also given as below;

$$\sum \dot{m}_{in} s_{in} + \dot{S}_{gen} = \sum \frac{\dot{Q}_c}{T_c} + \sum \dot{m}_{out} s_{out} \quad (3)$$

where, the terms  $s$  and  $\dot{S}_{gen}$  define specific entropy and entropy generation concepts. As coming the finally, the exergy formulation of the general plant can be written as below;



$$\sum \dot{m}_{in} ex_{in} + \dot{E}x_{in}^W + \dot{E}x_{in}^Q = \sum \dot{m}_{out} ex_{out} + \dot{E}x_{out}^W + \dot{E}x_{out}^Q + \dot{E}x_{des} \quad (4)$$

here,  $\dot{E}x_{in}^W$  and  $\dot{E}x_{in}^Q$  terms describe the work and heat exergy rates. Also, these terms can be formulated as below;

$$\dot{E}x^W = \dot{W} \quad (5)$$

$$\dot{E}x^Q = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T_c}\right) \quad (6)$$

Additionally,  $\dot{E}x_{des}$  is the exergydestruction (irreversibility) rate and written as below;

$$\dot{E}x_{des} = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (7)$$

In the light of the above-mentioned mathematical formulation of thermodynamics, a detailed thermodynamic equation of the demonstrated plant's parts is tabulated in Table 2.

**Table 2.** Thermodynamic balance equations of the examined plant's components.

Components	Balance equation
HEX1	MB: $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$ ; $\dot{m}_6 = \dot{m}_7$ EnB: $\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_6 h_6 = \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_7 h_7$ EntB: $\dot{m}_1 s_1 + \dot{m}_6 s_6 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_2 s_2 + \dot{m}_7 s_7$ ExB: $\dot{m}_1 ex_1 + \dot{m}_6 ex_6 = \dot{m}_2 ex_2 + \dot{m}_7 ex_7 + \dot{E}x_{des,HEX1}$
HEX2	MB: $\dot{m}_{16} = \dot{m}_{17}$ ; $\dot{m}_2 = \dot{m}_3$ EnB: $\dot{m}_{16} h_{16} + \dot{m}_2 h_2 = \dot{m}_{17} h_{17} + \dot{m}_3 h_3$ EntB: $\dot{m}_{16} s_{16} + \dot{m}_2 s_2 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{17} s_{17} + \dot{m}_3 s_3$ ExB: $\dot{m}_{16} ex_{16} + \dot{m}_2 ex_2 = \dot{m}_{17} ex_{17} + \dot{m}_3 ex_3 + \dot{E}x_{des,HEX2}$
HEX3	MB: $\dot{m}_5 = \dot{m}_6$ ; $\dot{m}_8 = \dot{m}_{12}$ EnB: $\dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_8 h_8 = \dot{m}_6 h_6 + \dot{m}_{12} h_{12}$ EntB: $\dot{m}_5 s_5 + \dot{m}_8 s_8 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_6 s_6 + \dot{m}_{12} s_{12}$ ExB: $\dot{m}_5 ex_5 + \dot{m}_8 ex_8 = \dot{m}_6 ex_6 + \dot{m}_{12} ex_{12} + \dot{E}x_{des,HEX3}$
Separator	MB: $\dot{m}_7 = \dot{m}_8 + \dot{m}_9$ EnB: $\dot{m}_7 h_7 = \dot{m}_8 h_8 + \dot{m}_9 h_9$ EntB: $\dot{m}_7 s_7 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_8 s_8 + \dot{m}_9 s_9$ ExB: $\dot{m}_7 ex_7 = \dot{m}_8 ex_8 + \dot{m}_9 ex_9 + \dot{E}x_{des,Sep}$
Turbine	MB: $\dot{m}_9 = \dot{m}_{10}$ EnB: $\dot{m}_9 h_9 = \dot{m}_{10} h_{10} + \dot{W}_T$ EntB: $\dot{m}_9 s_9 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{10} s_{10}$ ExB: $\dot{m}_9 ex_9 = \dot{m}_{10} ex_{10} + \dot{W}_T + \dot{E}x_{des,T}$
Pump	MB: $\dot{m}_4 = \dot{m}_5$ EnB: $\dot{m}_4 h_4 + \dot{W}_P = \dot{m}_5 h_5$ EntB: $\dot{m}_4 s_4 + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_5 s_5$ ExB: $\dot{m}_4 ex_4 + \dot{W}_P = \dot{m}_5 ex_5 + \dot{E}x_{des,P}$
Expansion valve	MB: $\dot{m}_{12} = \dot{m}_{13}$ EnB: $\dot{m}_{12} h_{12} = \dot{m}_{13} h_{13}$ EntB: $\dot{m}_{12} s_{12} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{13} s_{13}$ ExB: $\dot{m}_{12} ex_{12} = \dot{m}_{13} ex_{13} + \dot{E}x_{des,P}$
Condenser	MB: $\dot{m}_{14} = \dot{m}_{15}$ ; $\dot{m}_{11} = \dot{m}_4$

	EnB: $\dot{m}_{14}h_{14} + \dot{m}_{11}h_{11} = \dot{m}_{15}h_{15} + \dot{m}_4h_4$ EntB: $\dot{m}_{14}s_{14} + \dot{m}_{11}s_{11} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{15}s_{15} + \dot{m}_4s_4$ ExB: $\dot{m}_{14}ex_{14} + \dot{m}_{11}ex_{11} = \dot{m}_{15}ex_{15} + \dot{m}_4ex_4 + \dot{E}x_{des,Con}$
PEM	MB: $\dot{m}_{17} = \dot{m}_{18} + \dot{m}_{19}$ EnB: $\dot{m}_{17}h_{17} + \dot{W}_{PEM} = \dot{m}_{18}h_{18} + \dot{m}_{19}h_{19}$ EntB: $\dot{m}_{17}s_{17} + \dot{S}_{gen} = \dot{m}_{18}s_{18} + \dot{m}_{19}s_{19}$ ExB: $\dot{m}_{17}ex_{17} + \dot{W}_{PEM} = \dot{m}_{18}ex_{18} + \dot{m}_{19}ex_{19} + \dot{E}x_{des,Con}$

In conclusion, the total energy and exergy efficiencies of the investigated plant can be formulated as below;

$$\eta_{sys} = \frac{\dot{W}_{net} + (\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2})}{\dot{m}_{geo}(h_1 - h_3)} \quad (8)$$

$$\psi_{sys} = \frac{\dot{W}_{net} + (\dot{m}_{H_2} ex_{H_2})}{\dot{m}_{geo}(ex_1 - ex_3)} \quad (9)$$

## A.2. Environmental impact assessment

There are many harmful emissions that occur as a result of burning fossil fuels. In this study, environmental impact analysis is addressed in order to calculate the CO<sub>2</sub> emission that may be released as a result of the combustion of natural gas, which has different upper calorific values, given in Table 3. In our country, namely Turkiye, natural gas has been preferred because it is widely used for both heating and electricity generation purposes. The amount of CO<sub>2</sub> released per kWh as a result of the combustion of natural gas is presented in Table 3.

*Table 3. CO<sub>2</sub> emission factors of the natural gas [16-17].*

Fuel types	HHV (Btu/scf)	CO <sub>2</sub> emission (kg/kWh)
Natural gas	975-1000	0.184
	1025-1050	0.181
	1075-1100	0.183

# IV. RESULTS AND DISCUSSION

## A.1. Model Validation and comparison

In this study, the KC cycle is preferred for power generation, and model validation is carried out with a study that is carried out in the literature by Zare and Palideh [8], in 2018. Zare and Palideh determined the energy efficiency of the system as 6.504 % when the turbine inlet pressure is fixed at 2000 kPa and the ammonia concentration at the inlet of the separator is fixed at 0.85. Under the same conditions, they stated that the energy efficiency of the traditional KCS 11 cycle is calculated as 6.063. On the other hand, in this study, which is designed under the same conditions for model validation, the electrical energy going to PEM electrolysis is neglected and the energetic efficiency of the KC, is computed as 6.559 %. As a result, the relative error rate between the energy efficiencies of this KC system proposed by the study of Zare and Palideh is 0.83%, and this value can be expressed quite consistently and logically.

**Table 4.** KC model validation [8].

Studies	Separator input pressure (kPa)	Separator input ammonia mass fraction	Energy Efficiency (%)	Exergy Efficiency (%)
Zare and Palideh	2000	0.85	6.504	52.91
Convictional KCS11	2000	0.85	6.063	49.32
Proposed KC system	2000	0.85	6.559	45.6

From another point of view, the energy and exergy efficiencies of different design KC systems are examined and their comparison is presented in Table 5. KCs are very suitable and widely preferred systems for low-temperature applications. As realized in Table 5 below, the efficiencies of these systems vary depending on many factors such as system design, working pressure and etc., It is possible to increase their efficiency by modifying simple KC systems.

**Table 5.** Performance comparison of different design KC systems.

Different studies	System	Energy efficiency (%)	Exergy efficiency (%)
Ref. [11]	Basic KC	7.22	32.20
Ref. [11]	Modified KC	26.96	39.14
Ref.[18]	KC	10.6	59.3
Re. [19]	Basic KC	9.71	33.39
Ref. [19]	Modified KC	8.314	31.262
Ref. [20]	KC system	8.31	31.26
Proposed study	KC+PEM	7.94	37.64

## A.2. Analysis results

This planned geothermal energy-based plant is thoroughly examined which is integrated the KC and PEM unit to generate power and hydrogen. To conducted these analysis method, Engineering Equation Solver (EES)[21] program is employed. In this context, energetic efficiency, exergetic efficiency, and irreversibility are researched extensively, and moreover, CO<sub>2</sub> emission decrease rate is calculated based on the natural gas use. Referring to the assumptions mentioned in Table 1, the thermodynamic analysis consequences are presented in Table 6. It is realized that the quantity of the net power and hydrogen rate of this examined plant are 100.5 kW and 0.0001191 kgs<sup>-1</sup>. Furthermore, energy and exergy efficiency of the entire cycle is determined as 7.94 % and 37.64 %, respectively.

**Table 6.** Analysis outcomes of the studied plant.

	Values	Unit
Net power generation rate	100.5	kW
Hydrogen generation rate	0.0001191	kgs <sup>-1</sup>
Total exergy destruction rate	301.7	kW
Calculated electrical power of PEM	30.14	kW
Energy efficiency	7.94	%
Exergy efficiency	37.64	%

A parametric work is also executed to examine how the influence of the geothermal reservoir outlet temperature on the system efficiency and the obtained power and hydrogen amounts, and these behaviors are presented in Figures 2 and 3. Looking at Figure 2, the whole energetic and exergetic performance of the advised plant increased by rising the geothermal reservoir temperature from 120 °C

to 145 °C. While the ammonia-water mixture at the separator inlet is constant at 0.8, both energy and exergy performances increased linearly for the overall cycle with a temperature of 25 °C source increase. Figure 3 illustrates the hydrogen and power production rate of the total cycle increasing with rising the geothermal reservoir temperature. The produced hydrogen rate goes from 0.0001 to 0.00022 kgs<sup>-1</sup> with the rise of the geothermal water temperature by 25°C. As a result of the rise in beneficial outputs, the performance of the model increases positively.

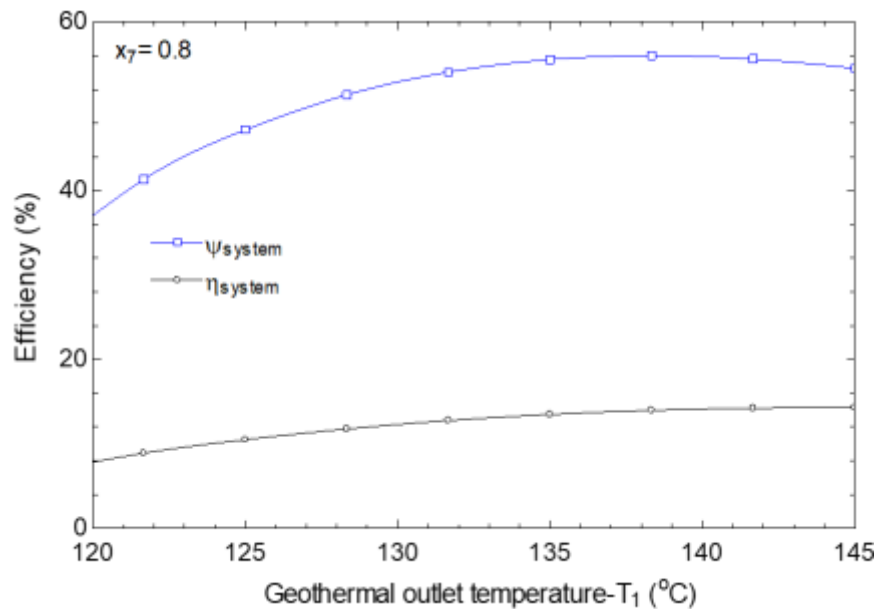


Figure 2. Performance ratios of the examined plant vs geothermal reservoir temperature.

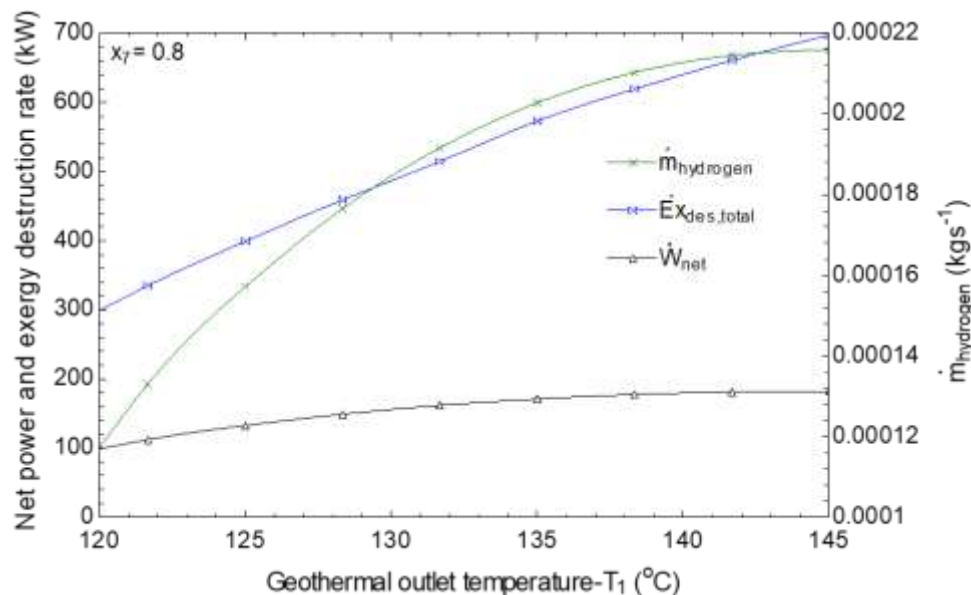


Figure 3. Useful products and exergy destruction rate of the overall plant vs geothermal reservoir temperature.

Another factor is the impact of changing the ammonia mass fraction rate at state 7 ( $x_7$ ) on the system performance and produced power and hydrogen from the cycle. Figure 4 shows the how the influence of the different  $x_7$  rates on the modeled cycle's performance. Increment in the  $x_7$  rate from 0.7 to 0.9, the mass flow rate of ammonia-water at point 7 reductions, and the mass rate of the rich mixture indirectly going to the turbine at point 9 decreases in parallel. Accordingly, the performance value of the cycle, which is energy and exergy performance, decreases as the power generation obtained in the

turbine decreases. The decreasing behavior seen in this graph is compatible with the study in the literature [8].

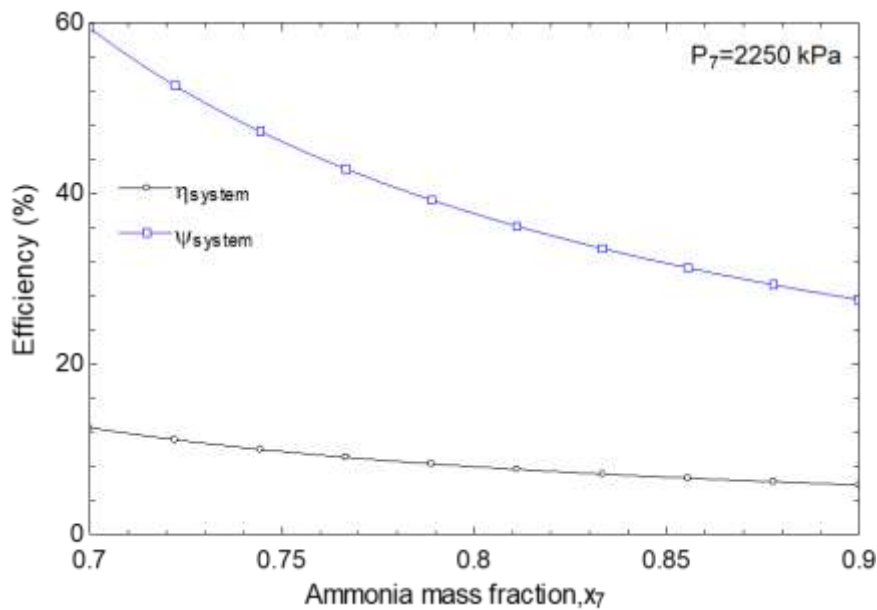


Figure 4. Performance ratios of the examined plant with different ammonia mass fraction.

The influence of varying the  $x_7$  rate on the total irreversibility of the total plant as well as on the generated hydrogen and net power rate from the system is examined and displayed in Figure 5. It is clear shown that all three parameters that are mentioned are reduced linearly by raising the  $x_7$  rate. That is, as a final, it can be emphasized that the rise in the  $x_7$  ratio has a negative impact on the whole plant, especially between 0.7 and 0.9. The main reason for this decline can be defined as a reduction in mass flow entering the separator at state 7 and then entering the turbine as a result of the growth in ammonia mass fraction between 0.7 and 0.9.

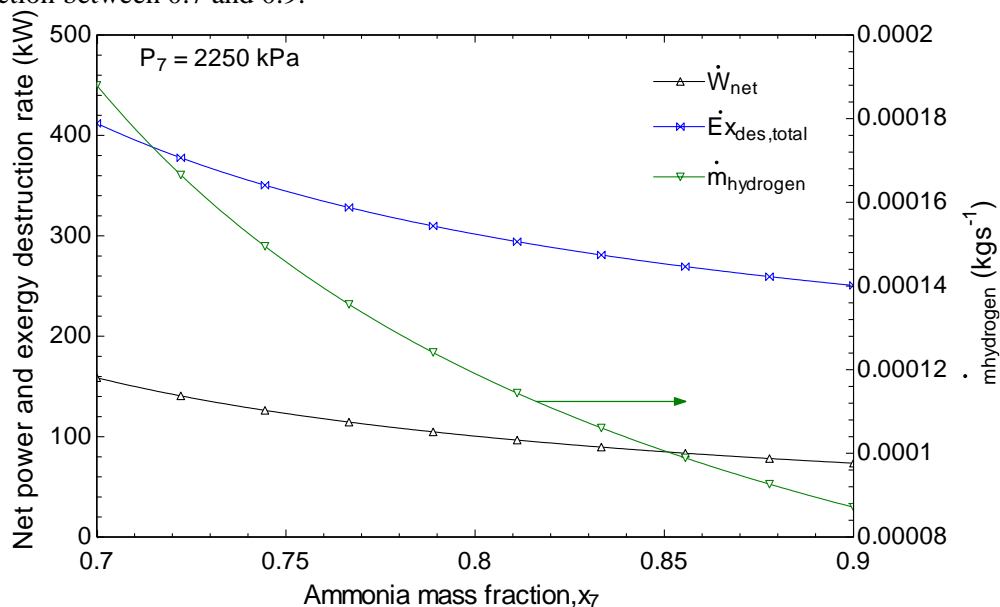


Figure 5. Useful products and irreversibility of the overall cycle with different ammonia mass fraction.

In the turbine section where power generation occurs in thermal systems such as KC, it is one of the important points to examine how the turbine inlet pressure change affects the whole system's performance. Therefore, Figures 6 and 7 indicate the performance, irreversibility, and acquired beneficial products of the modeled total cycle versus different turbine inlet pressure. Increasing the turbine inlet pressure from 1500 kPa to 2500 kPa leads to the energy and exergy efficiency of the overall

cycle increase, as mentioned in Figure 6. Contrary to this situation, as realized in Figure 7, the irreversibility of the whole plant decreased, as expected. Moreover, the increase of turbine inlet pressure has an optimistic impact on the of hydrogen and power rates. Referring to both these figures, the power generation increases as the system operates in higher pressure ranges with the increase of turbine input, and thus an increase in performance. As a result, for Figures 6 and 7, as the system operates at higher pressure (enthalpy) with the growth of the turbine inlet pressure, the net power generation increases, and accordingly, the system performance is also increased.

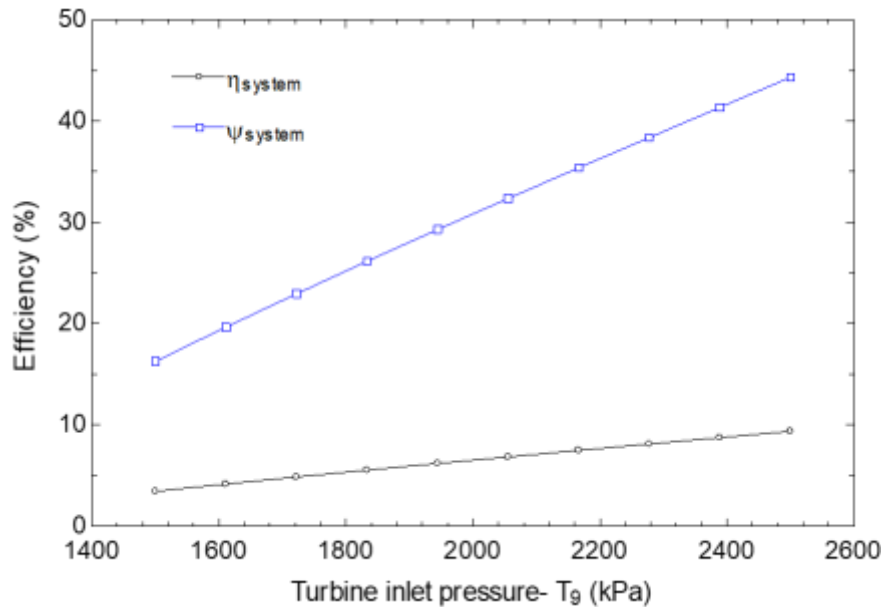


Figure 6. Impact of the turbine input pressure on the modeled plant' performance.

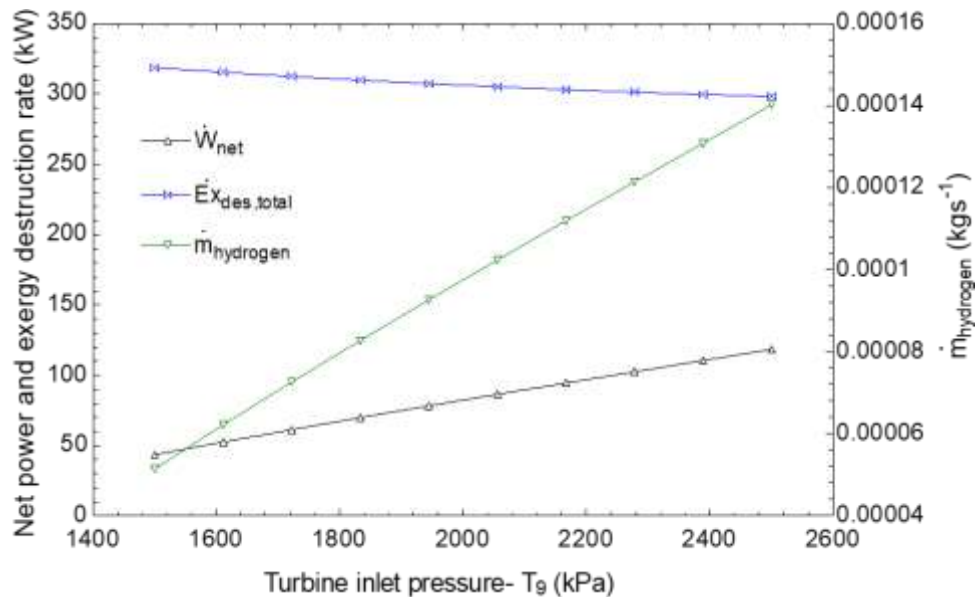


Figure 7. Impact of the turbine inlet pressure on the power, hydrogen and exergy destruction rates.

The pinch point temperature (PPT) is one of the significant factors that is must be examined in the system design. Especially since HEX1 is thermally interconnected with geothermal water and KC working fluid, the effects of  $PPT_{HEX-1}$  temperature change on system performance were investigated in this study. With the increase of  $PPT_{HEX-1}$  from 5 to 20 °C, the energetic and exergetic performance of the suggested system decreased in the expected direction, as revealed in Figure 8. The key reason for this reduces is the rise in the temperature difference between the two fluids with the rise of  $PPT_{HEX-1}$ , and the KC system operates in a lower temperature range.

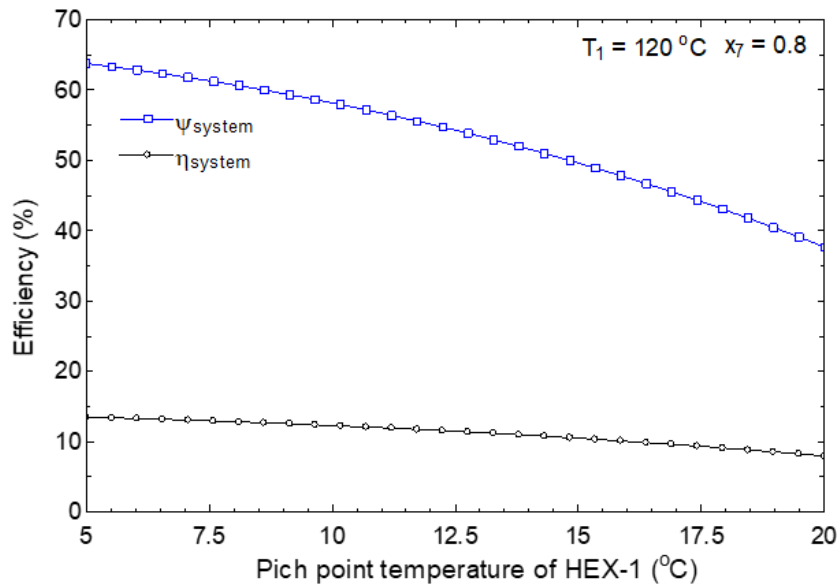


Figure 8. Effect of the  $PPT_{\text{HEX-1}}$  on the modeled plant' performance.

In the continuation, Figure 9 presents the effect of the  $PPT_{\text{HEX-1}}$  on the irreversibility and generated power and hydrogen rate of the overall systems. Again, it should be noted the power, hydrogen, and irreversibility rates of the modeled plant decrease with increasing the  $PPT_{\text{HEX-1}}$ . As a result of these two figures that are Figures 8 and 9, the selection of the ideal temperature of PPT is most important, in order to higher performance acquired.

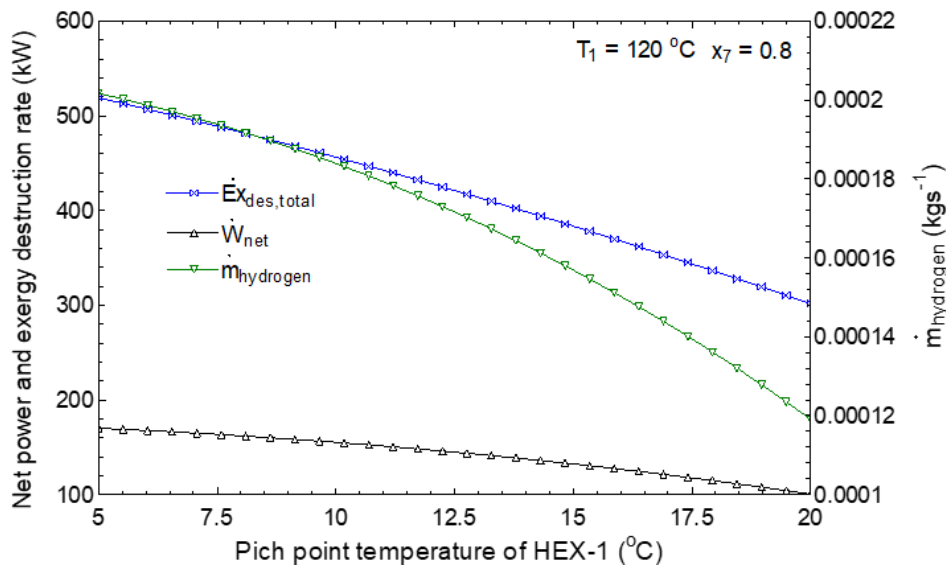
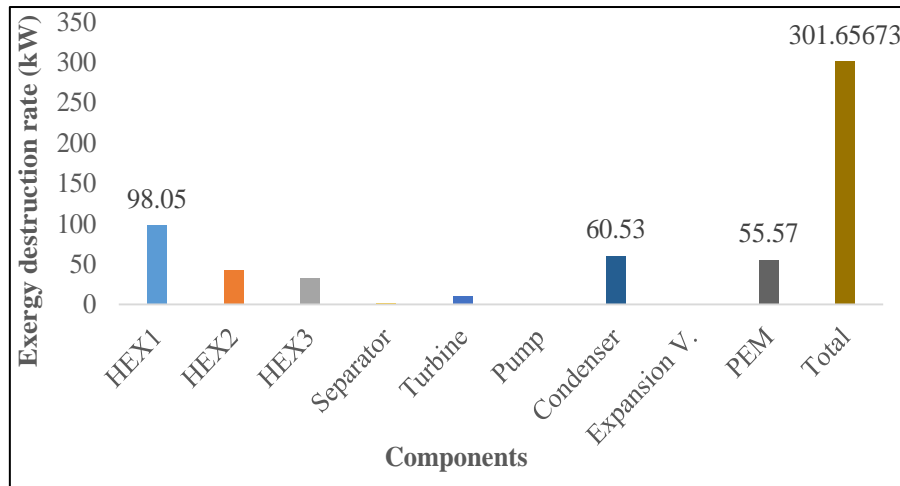


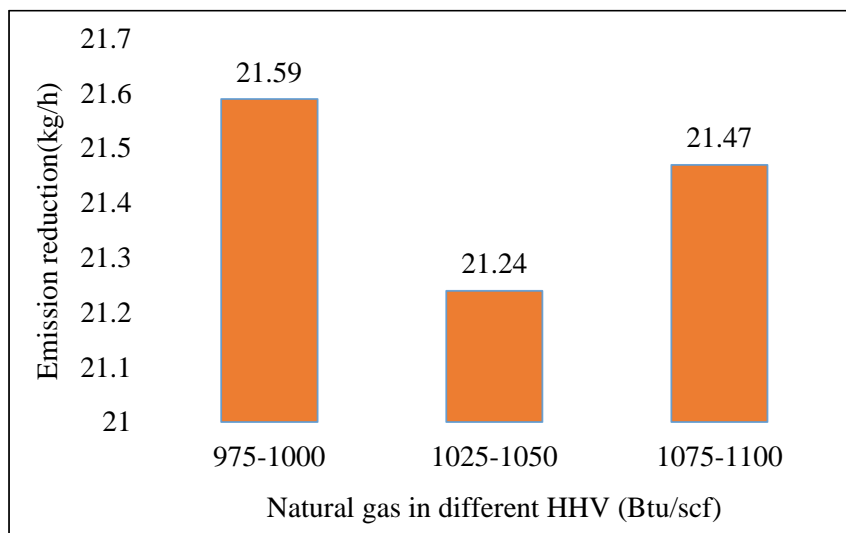
Figure 9. Effect of the  $PPT_{\text{HEX-1}}$  on the power, hydrogen and irreversibility.

The thermodynamic second law presents a detailed investigation the any modeled thermal system in terms of entropy and exergy balances. For this aim, the irreversibility of the suggested system's components is investigated and presented in Figure. 10. The irreversibility rate of the overall system is figured as 301.6 kW and the highest irreversibility is observed in HEX1 among the subcomponents. And then, the second-highest irreversibility is also observed in the condenser. The main reason for this situation is that more irreversibilities are seen in these components due to the high-temperature change.



**Figure 10.** Exergy destruction rate of the modeled system' components.

CO<sub>2</sub> emission reduction graph, which is the last chart of the analysis results, that is, the environmental impact evaluation figure. Considering the CO<sub>2</sub> emission values in Table 3, the amount of CO<sub>2</sub> emission analyzed if natural gas in different HHVs, is used for the power and hydrogen production, and it is presented in Figure 11. Referring to different HHV values, geothermal energy is preferred in this study, reducing the average CO<sub>2</sub> emission of 21.43 kg per hour. As finally, this figure shows the CO<sub>2</sub> emission to the atmosphere if natural gas is used to obtain the useful outputs obtained in this system.



**Figure.11.** CO<sub>2</sub> emission reduction rate of the examined plant.

## V.CONCLUSION

The main objective of the examined geothermal energy-based KC, which is generating power and hydrogen, is to examine the thermodynamic analysis and CO<sub>2</sub> emission reduction rate. Another of the main objectives is to observe in detail the hydrogen production from a low-grade geothermal energy source with a clean and sustainable method. Furthermore, to study the performance ratio, irreversibility, and power and hydrogen rate of the designed plant, a detailed parametric study is conducted. Finally, the CO<sub>2</sub> emission assumption that may occur if natural gas is used to achieve the same outputs has been investigated. Briefly, looking at the outcomes of the analysis, the prominent points can be highlighted as below;



- This system has the capacity to produce 100.5 kW of electricity and 0.0001191 kgs-1 of hydrogen in total.
- The total irreversibility rate is determined as 301.7 kW and the highest exergy destruction is determined in HEX1.
- The whole system has an energy efficiency of 7.94 % and an exergy performance of 37.64 %.
- It is concluded that it is possible to obtain higher system performance with the rise in geothermal reservoir temperature and turbine inlet pressure.

Looking at the coming years, it is a fact that many environmental problems are increasing step by step. For this purpose, with the integration of low-grade systems such as KC systems, it will be indispensable to be preferred for different purposes for instance heating, electricity, hydrogen, cooling.

### **Nomenclature**

$\dot{E}_x$	Exergy, kW
$\dot{m}$	Mass flow rate, kg/s
$h$	Specific enthalpy, kJ/kg
$s$	Specific entropy
$T$	Temperature, °C-K
$\dot{Q}$	Heat transfer rate, kW
$\dot{W}$	Work rate, kW

### *Subscripts*

$c$	Component
$des$	destruction
$gen$	generation
$geo$	geothermal
$in$	input
$out$	output

### *Acronyms*

EnB	Energy balance
EntB	Entropy balance
ExB	Exergy balance
HEX	Heat exchanger
KC	Kalina cycle
MB	Mass balance

## **REFERENCES**

- [1] IEA, “Global electricity demand is growing faster than renewables, driving strong increase in generation from fossil fuels - News - IEA, 2021.” <https://www.iea.org/news/global-electricity-demand-is-growing-faster-than-renewables-driving-strong-increase-in-generation-from-fossil-fuels> (accessed Dec. 04, 2021).
- [2] Y. Gevez and I. Dincer, “Investigation of a New Integrated Energy System with Thermochemical Hydrogen Production Cycle and Desalination,” *Appl. Therm. Eng.*, pp. 117842, 2021.
- [3] B. EWAN and R. ALLEN, “A figure of merit assessment of the routes to hydrogen,” *Int. J.*

Hydrogen Energy, vol. 30, no. 8, pp. 809–819, Jul. 2005.

- [4] X. Zhang, M. He, and Y. Zhang, “A review of research on the Kalina cycle,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 5309–5318, 2012.
- [5] F. YILMAZ, “Jeotermal Enerji Destekli Güç ve Temiz Su Üretim Sisteminin İncelenmesi ve Termodinamik Analizi,” *Acad. Platf. J. Eng. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 86–93, 2018.
- [6] Y. E. Yuksel, “Thermodynamic and performance evaluation of an integrated geothermal energy based multigeneration plant,” *El-Cezeri J. Sci. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 381–401, 2020.
- [7] V. M. Ambriz-Díaz, C. Rubio-Maya, O. Chávez, E. Ruiz-Casanova, and E. Pastor-Martínez, “Thermodynamic performance and economic feasibility of Kalina, Goswami and Organic Rankine Cycles coupled to a polygeneration plant using geothermal energy of low-grade temperature,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 243, p. 114362, 2021.
- [8] V. Zare and V. Palideh, “Employing thermoelectric generator for power generation enhancement in a Kalina cycle driven by low-grade geothermal energy,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 130, pp. 418–428, 2018.
- [9] O. Siddiqui and I. Dincer, “A new solar and geothermal based integrated ammonia fuel cell system for multigeneration,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 60, pp. 34637–34653, Dec. 2020.
- [10] Y. E. Yuksel, M. Ozturk, and I. Dincer, “Energetic and exergetic performance evaluations of a geothermal power plant based integrated system for hydrogen production,” pp. 78–90, 2018.
- [11] M. Z. Malik, F. Musharavati, S. Khanmohammadi, A. H. Pakseresht, S. Khanmohammadi, and D. D. Nguyen, “Design and comparative exergy and exergo-economic analyses of a novel integrated Kalina cycle improved with fuel cell and thermoelectric module,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 220, no. January, p. 113081, 2020.
- [12] H. Gnaifaid and H. Ozcan, “Development and multiobjective optimization of an integrated flash-binary geothermal power plant with reverse osmosis desalination and absorption refrigeration for multi-generation,” *Geothermics*, vol. 89, p. 101949, 2021.
- [13] T. J. Kotas, *The exergy method of thermal plant analysis*, 1st ed. London: Butterworth-Heinemann, 1985.
- [14] Y. A. Çengel and M. A. Boles, *Thermodynamics : an engineering approach*, 8th ed. Mc. New York: McGraw-Hil;2015, 2015.
- [15] I. Dincer and M. Rosen, *EXERGY : Energy, Environment and Sustainable Development.*, 2nd Ed. Oxford, UK: Elsevier Science, 2013.
- [16] O. Bamisile et al., “Comparative performance analysis of solar powered supercritical-transcritical CO<sub>2</sub> based systems for hydrogen production and multigeneration,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 52, pp. 26272–26288, 2021.
- [17] O. Bamisile et al., “Modelling and performance analysis of an innovative CPVT, wind and biogas integrated comprehensive energy system: An energy and exergy approach,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 209, no. December 2019, p. 112611, 2020.
- [18] A. Coskun, A. Bolatturk, and M. Kanoglu, “Thermodynamic and economic analysis and optimization of power cycles for a medium temperature geothermal resource,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 78, pp. 39–49, 2014.



- [19] S. Zheng et al., “Comparative analysis on off-design performance of a novel parallel dual-pressure Kalina cycle for low-grade heat utilization,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 234, p. 113912, 2021.
- [20] Y. Du, K. Chen, and Y. Dai, “A study of the optimal control approach for a Kalina cycle system using a radial-inflow turbine with variable nozzles at off-design conditions,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 149, no. 28, pp. 1008–1022, 2019.
- [21] S. Klein, “Engineering equation solver (EES), AcademicCommercial, V11.199. 2021. Madison, USA, F-chart software.” 2021, [Online]. Available: <http://www.fchart.com/>.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## DA Makinesi Hız Kontrolünün Q-Öğrenme Tabanlı PID Kontrolör ile Gerçek-Zamanlı Uygulaması

 Bekir Murat AYDIN<sup>a,\*</sup>,  Burhan BARAKLI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye*

*\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: murataydin@sakarya.edu.tr*

DOI: 10.29130/dubited.1111267

### ÖZ

Çalışmamızda Q-öğrenme tabanlı adaptif PID kontrolörün gerçek zamanlı bir sistemdeki performansı incelenmiştir. Gerçek zamanlı sistem olarak DA makine hız kontrolü sistemi tercih edilmiştir. DA makine sisteminden gelen hata sinyali üzerinden sistemin durum bilgisi ve Q-öğrenme yöntemi için ödül sinyali hesaplanmaktadır. Durum bilgisi ve ödül sinyali yardımı ile PID katsayıları artırılıp azaltılarak optimal katsayılara ulaşılmaktadır. Her PID katsayısı için bir adet Q-tablosu tanımlanmıştır. Simülasyon çalışması ve gerçek zamanlı uygulama ile kontrolör performansı incelenmiştir. Pekiştirmeli öğrenme ile tasarlanan kontrolörün klasik PID yapısı gibi başarılı olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Pekiştirmeli öğrenme, Adaptif PID, DA makinesi*

## Real-Time Application of DC Machine Speed Control with Q-Learning Based PID Controller

### ABSTRACT

In this study, the Q-learning based adaptive PID controller's performance has been examined on a real-time system. DC machine speed control system selected as a real-time system. The system's state and reward signal are calculated by using the error signal of the DC machine speed control system. With the help of state and reward signals, the algorithm adjusts PID parameters to find the optimal solution. One Q-table is defined for each PID parameter. Controller performance was examined with a simulation study and real-time application. It has been determined that the controller designed with reinforcement learning is successful like the classical PID structure.

**Keywords:** *Reinforcement learning, Adaptive PID, DC machine*

# I. GİRİŞ

Makine öğrenmesi algoritmalarından birisi olan pekiştirmeli öğrenme, yapı itibariyle diğer makine öğrenmesi yöntemlerinden farklıdır. Literatürde kullanılan makine öğrenmesi yöntemleri gözlemcili ve gözlemcisiz olarak ikiye ayrılabilirken pekiştirmeli öğrenme bu iki sınıfa da ait değildir. Temel olarak canlıların öğrenme içgüdüsunü örnek alır. Çevresi ile etki-tepki ilişkisi içerisindeki bir canlı karmaşık davranışları çevresinden gelen tepkiler ile öğrenebilir ve bulunduğu durumlar ile seçeceği eylemleri ilişkilendirir [1].

Canlıların öğrenmesi alanında yapılan çalışmalar ve makine öğrenmesi alanındaki gelişmeler 1950'li yıllara dayanmaktadır. Minsky, geliştirdiği stokastik nöral analog pekiştirmeli bilgisayar (SNARC) ile bir farenin beyin modeli ile bir labirentten çıkma bulmacasının benzetim çalışmasını yapmıştır [2]. Bu çalışma ile pekiştirmeli öğrenmenin karmaşık problemlerin çözümünde kullanılabileceği gündeme gelmiştir ve birçok pekiştirmeli öğrenme yöntemi geliştirilmiştir. Watkins ve Dayan, Richard E. Bellman tarafından ortaya atılan dinamik programlama yöntemi [1], [3]–[5] ile zamansal fark öğrenmeyi bir araya getirerek Q-öğrenme algoritmasını geliştirmişlerdir [6]. Q-öğrenme algoritması az sayıda durum ve aksiyon içeren sistemlerde optimal noktaya başarılı bir şekilde yakınsayabilmektedir. Sistemin durum ve aksiyon sayısı arttıkça Q-öğrenme algoritmasının optimal noktaya yakınsaması zorlaşmaktadır. 2015 yılında yapılan bir çalışma ile derin öğrenme ve Q-öğrenme birleştirilerek Derin Q-öğrenme Ağı (DQN) algoritması geliştirilmiştir [7]. Makalede DQN kontrolcülerinin karmaşık sistemlerde oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür ve DQN kontrolcülerin karmaşık sistemlerin kontrolünde kullanılmasının yolu açılmıştır. Karmaşık problemlerde pekiştirmeli öğrenmenin başarılı sonuçlar verdiği birçok çalışma yapılmıştır [7]–[12]. Guan ve Yamamoto yaptıkları çalışmada actor-critic yöntemini kullanarak; güçlü doğrusal olmayan durumlar içiren bir sistem için başarılı bir PID kontrolcü tasarlamıştır [13]. Yapılan diğer iki çalışmada farklı yüzeylerde farklı davranışı olan tekerlekli bir mobil robot için pekiştirmeli öğrenme tabanlı PID kontrolör tasarlanmıştır. Kabul edilebilir sınırlar içinde sistemi kontrol ettiği görülmüştür [14]–[16]. Başka bir çalışmada gemilerdeki dinamik pozisyonlama sisteminde üç-eksenli hareket için kullanılan üç adet PID kontrolcü için Q-öğrenme kullanılmıştır. İki eksende başarılı sonuçlar verirken üçüncü eksenlerdeki harekette osilasyona sebep olmuştur fakat ödül fonksiyonu güncellenerek düzeltilebilir [17]. Diğer bir çalışmada karmaşık, doğrusal olmayan bir sistemde actor-critic yönteminin konvansiyonel PID'den başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür [18]. Dikey kalkış sistemi için klasik PID yönteminden hem sinüsoidal hem sabit referans için başarılı olduğu görülmüştür [19]. Başka bir çalışmada hibrit mikro şebekelerde frekans dalgalanmalarını sönmlemek için kullanılan PID kontrolcü pekiştirmeli öğrenme yardımı ile tasarlanmış ve salp sürüsü algoritması ve klasik PID algoritmasına göre daha başarılı bir kontrolcü elde edilmiştir [20]. Yapılan bir çalışmada kayan-kipli kontrol ile beraber pekiştirmeli öğrenme yöntemi ile geliştirilen kontrolör beraber kullanılarak belirsiz parametrelili bir sistemde başarılı sonuçlar veren bir kontrolcü elde edilmiştir [21]. Başka bir çalışmada da enterkonnekte bir şebekede yük frekansı kontrolöründe pekiştirmeli öğrenme tabanlı geliştirilen kontrolcünün üstünlüğü görülmüştür [22]. Reaktif güç kontrolü, trafik ışıklarının kontrolü, video oyunları için kontrol, adaptif PID tasarımı gibi çeşitli uygulamalarda pekiştirmeli öğrenme kullanılmıştır.

PID kontrolcüler uygulanabilirliği ve basitliği açısından endüstride en çok tercih edilen kontrolcülerden birisidir. PID kontrolcü üstüne yapılan çalışmalar endüstride hızla uygulamaya konması açısından akademi ve endüstri arasında önemli bir ortak çalışma alanıdır [23]. Uzun yıllardır optimal PID katsayılarının ayarlanması için yöntemler geliştirilmektedir. Pekiştirmeli öğrenme yöntemlerindeki gelişmeler PID kontrolcü tasarımı alanında da kullanılmaya başlamıştır. Fırçasız DC motorun hız

kontrolü için yapılan bir çalışmada DDPG-PID kontrolcünün standart PID kontrolcünden daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir [24]. PID parametre optimizasyonu için parçacık sürü algoritması ve genetik algoritma ile pekiştirmeli öğrenme algoritması karşılaştırılmış, pekiştirmeli öğrenmenin daha hızlı yakınsadığı gözlemlenmiştir [25]. Bu konuda yapılan diğer bir çalışmada Derin Q-öğrenme ve Advantage Actor-Critic Yöntemi ile tasarlanan kontrolcülerin özellikle sistem parametresinin değiştiği durumlarda daha başarılı olduğu görülmüştür [26].

Bu çalışmada Q-öğrenme yöntemi ile DA makinesi hız kontrolü gerçekleştirilmiştir. Benzetim çalışması ve gerçek-zamanlı çalışmaya ait sonuçlar elde edilmiş ve değerlendirilmiştir. Önerilen yöntem ile gerçekleştirilen kontrolcünün başarılı bir şekilde kontrol işlemini gerçekleştirdiği görülmüştür. Pekiştirmeli Öğrenme, Q-öğrenme, kontrol yöntemi ve kullanılan yardımcı yöntemler ile alakalı bilgiler Materyal ve Yöntem başlığı altında verilmiştir. Bulgular ve Tartışma bölümünde sistemin benzetim ortamı ve gerçek-zamanlı çalışmaya ait olan sonuçları verilmiştir. Q-öğrenme ile tasarlanan kontrolcünün eğitim sürecinde kullanılan sistemden farklı sistemler üzerindeki performansı incelenmiştir.

## **II. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **A. Pekiştirmeli Öğrenme**

Pekiştirmeli öğrenme yöntemi Markov özelliğini sağlar. Yani ayrık zamanlı bir sistemde, sistemin  $n + 1$  anındaki durumu sadece  $n$  anındaki durumuna bağlıdır. Eğer sistem sonlu durum ve sonlu aksiyon uzayına sahipse ve Markov özelliğini sağlıyorsa uygulama Sonlu Markov Karar Verme Süreci diye adlandırılır [1]. Pekiştirmeli öğrenmede kontrolcü, diğer adıyla ajan, sistem ile üç temel işaret üzerinden iletişim kurar, bunlar; durum sinyali  $s \in \mathcal{S}$ , aksiyon sinyali  $a \in \mathcal{A}(\mathcal{S})$  ve sistemden gelen skaler ödül sinyali  $r \in \mathcal{R}(s, a)$ 'dir. Durum sinyali, sistemin bulunduğu hal hakkında ajana bilgi verir. Ödül sinyali, sistemin durumunun ne kadar iyi veya kötü olduğu hakkında geri bildirimdir. Aksiyon sinyali ise sisteme ajan tarafından uygulanarak sistemi bir sonraki duruma geçirir [1], [27]. Ajan, ortam ile etkileşime girerek durumlar ile eylemler arasında bir eşleştirme yapar. Bu eşleştirmeye politika,  $\pi(a|s)$  denir. Ajan, deneyimler ile politika belirlemek için değer fonksiyonu,  $\mathcal{V}_\pi(s)$  'i kullanır. Değer fonksiyonu, ortamdan gelen durumun ne kadar iyi olduğunu belirtir ve toplam beklenen ödül miktarı,  $G_n$  'nin bir fonksiyondur.  $s$  durumu için seçilecek olan  $a$  aksiyonunun ne kadar iyi olduğunu ise aksiyon-değer fonksiyonu olan  $Q(s, a)$  belirtir.

Toplam ödül miktarı,  $G_n$ ;

$$G_n = R_{n+1} + \gamma R_{n+2} + \gamma^2 R_{n+3} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \gamma^k R_{n+k+1} \quad (1)$$

Şeklinde ifade edilir. Eşit. (1)'de  $\gamma$ ,  $0 \leq \gamma \leq 1$  arasında seçilen zayıflatma faktörüdür.  $\gamma$  sıfıra ne kadar yakınsa ajan anlık ödüllere o kadar çok odaklanır. Çalışmamızda  $\gamma$  seçimi yapılırken ajanın toplam ödül miktarına daha çok odaklanması beklenmiştir. Bu nedenle  $\gamma = 0.99$  olarak seçilmiştir.

Buna göre sistemin bulunduğu durumun değer fonksiyonu;

$$\mathcal{V}_\pi(s) = E_\pi[G_n | S_n = s] \quad (2)$$

Eş. (2)'de  $E_\pi$  değeri beklenen değer anlamına gelmektedir. Eş. (2)'de verilen denklem düzenlenerek Eş. (3) ve Eş. (4)'te verilen denklemler elde edilmektedir.

$$\mathcal{V}_\pi(s) = \sum_a \pi(a|s) \sum_{s',r} p(s',r | s, a) [G_n | S_n = s] \quad (3)$$

$$\mathcal{V}_\pi(s) = E_\pi \left[ \sum_{k=0}^{\infty} \gamma^k R_{n+k+1} | S_n = s \right] \quad (4)$$

Eş. (3)'te  $p$ , stokastik sistemlerde  $s$  durumundan  $s'$  durumuna geçiş olasılığıdır. Eş. (4)'teki ifade düzenlenirse Eş. (5)'te verilen denklem elde edilir.

$$\mathcal{V}_\pi(s) = E_\pi \left[ R_{n+1} + \gamma \sum_{k=0}^{\infty} \gamma^k R_{n+k+2} | S_n = s \right] \quad (5)$$

O halde değer fonksiyonu Eş. (6)'da verilen denklem ile ifade edilebilir.

$$\mathcal{V}_\pi(s) = E_\pi [R_{n+1} + \gamma \mathcal{V}_\pi(s') | S_n = s] \quad (6)$$

Eş. (6)'da verilen ifade ile benzer şekilde; aksiyon-değer fonksiyonu, Eş. (7)'deki gibi ifade edilebilir.

$$Q(s, a) = E_\pi [R_{n+1} + \gamma Q(s', a') | S_n = s, A_n = a] \quad (7)$$

Pekiştirmeli öğrenme sürecinde ajanın amacı optimal politika,  $\pi_*$ 'ı bulmaktır. Optimal politikanın bulunması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Modeline bütünüyle hâkim olunan bir sistemde dinamik programlama yöntemiyle optimal politika elde edilebilir. Modeli tam olarak bilinmeyen sistemlerde ise Monte-Carlo ve Zamansal-Fark yöntemleri ile model kestirimi yapılabilir. Optimal politikanın bulunması için sistemin tüm durumlarının ve aksiyonlarının deneyimlenmesi gerekir.

Optimal değer fonksiyonu ve optimal aksiyon-değer fonksiyonları Eş. (8) ve Eş. (9)'da verilmiştir.

$$\mathcal{V}_*(s) = \max_{\pi} \mathcal{V}_\pi(s) \quad (8)$$

$$Q_*(s, a) = \max_{\pi} Q_\pi(s, a) \quad (9)$$

Şeklinde dir.

## A. 1. Q-Öğrenme Algoritması

Q-öğrenme, modelden bağımsız bir zamansal-fark yöntemidir. Aynı zamanda bir çeşit dinamik programlama yöntemidir [28]. Q-öğrenme algoritmasında temel amaç, sistemin bütün durumları ve her bir durum için seçilebilecek olan aksiyonlara ait aksiyon-değer fonksiyonlarını içeren bir Q-tablosu oluşturmaktır. Optimal Q-tablosu oluştuktan sonra bu tablo yardımı ile her bir durum için toplam ödül miktarını en yüksek yapacak olan aksiyonların seçilmesini sağlamaktır. Deterministik bir sistem için aksiyon değer fonksiyonu Eş. (10)'da verilmiştir.

$$Q(s, a) = [R_{n+1} + \gamma Q(s', a') | S_n = s, A_n = a] \quad (10)$$

Eğitim sürecinde ajan, sistemin bütün durumlarını ve her durum için seçebileceği aksiyonları deneyimlemesi gerekir. Daha önceden deneyimlemiş olduğu aksiyonları da tekrar tekrar deneyimleyerek aksiyon-değer fonksiyonunu optimal yapması gerekir. Bu sebeple eğitim süreci boyunca ajanın keşif-istifade dengesinin kurulması gereklidir. Keşif-istifade dengesi için literatürde genellikle adaptif  $\varepsilon$ -greedy algoritması kullanılır. Çalışmamızda da bu yöntem tercih edilmiştir.

$$\pi(a|s) = \begin{cases} \text{Rastgele } a \in \mathcal{A}(s), & \text{eğer } \xi < \varepsilon \\ \operatorname{argmax}_{a \in \mathcal{A}(s)} Q(s, a), & \text{diğer} \end{cases} \quad (11)$$

Eş. (11)'de adaptif  $\varepsilon$ -greedy yöntemi verilmiştir.  $\xi$  değeri,  $0 \leq \xi \leq 1$  aralığında rastgele seçilen bir sayıdır.  $\varepsilon$  değeri ise Eş. (12)'de verilen denklem ile 1'den başlayarak 0.005 değerine ulaşana kadar azalmaktadır.

$$\varepsilon = \varepsilon * (1 - \varepsilon_{decay}) \quad (12)$$

Her iterasyonda rastgele sayı üretici yardımı ile bir  $\xi$  sayısı üretilmektedir. Aksiyon seçiminden önce Keşif mi, istifade mi yapılacağına Eş. (12)'de verilen ifade ile ulaşılmaktadır.

Her iterasyonda kontrolcü aldığı ödüle göre  $Q(s, a)$  değerini güncelleyerek optimal  $Q_*(s, a)$  ve dolayısıyla optimal politikayı  $\pi_*(a|s)$  elde edebilir. Ajan,  $Q(s, a)$  değerlerini Eş. (13)'de verilen ifade yardımı ile güncellemektedir.

$$Q(s, a) = Q(s, a) + \alpha [R + \gamma(Q(s', a') - Q(s, a))] \quad (13)$$

Eş. (13)'te verilen  $\alpha$ , öğrenme oranıdır.  $\alpha$  ve  $\gamma$  değerleri birer hiper-parametredir.  $\alpha$  değeri sıfıra ne kadar yakınsa öğrenme süreci o kadar uzar fakat eğitim daha doğru bir noktaya yakınsar.  $\alpha$  değeri büyüdükçe eğitim süresi kısalmır ama yakınsadığı nokta optimal olmayabilir.  $\gamma$  değeri büyüdükçe ajan toplam ödül miktarına daha çok odaklanmaktadır. Çalışmamızda  $\alpha = 0.01$ ,  $\gamma = 0.99$  olarak seçilmiştir. Simgesel dilde Q-öğrenme algoritması;

- 1: Q-Tablosu oluştur, ilk değerleri sıfır ata.  $Q_i(\forall s \in \mathcal{S}, \forall a \in \mathcal{A}(s)) = 0$
- 2: Sistemi başlangıç durumuna getir
- 3:  $s$  durumu için bir  $a$  aksiyonu seç



- 4: Sisteme  $a$  aksiyonunu uygula
- 5: Sistemden  $s'$  ve  $R(s,a)$  bilgisini oku
- 6:  $s'$  'ye göre bir  $a'$  seç
- 7:  $Q(s, a) = Q(s, a) + \alpha[R(s, a) + \gamma(Q(s', a') - Q(s, a))]$
- 8:  $s = s', a = a'$
- 9: goto 4

## B. PID Kontrol

PID kontrol en yaygın kullanılan kontrol yöntemlerinden birisidir. Girişindeki sinyali oransal, integratör ve türevsel parametreleri ile çarparak çıkış sinyali üretir. Basitliği ve uygulanabilirliği sebebiyle en çok kullanılan kontrol yöntemlerinden birisidir.

$$U[k] = K_p e[k] + K_i \sum_{i=0}^k e[i] \Delta_k + K_d \frac{e[k] - e[k-1]}{\Delta_k} \quad (14)$$

Eş. (14)'te verilmiş olan  $e[k]$  hata sinyali ve  $\Delta_k$  örnekleme zamanı olmak üzere;  $K_p$ ,  $K_i$  ve  $K_d$  ise PID kontrolcü parametreleridir. PID kontrolcü sisteme iki adet kök ekler. Seçilen köklerin yerine göre sistem, istenilen davranışa yakın şekilde kontrol edilir.

## C. Ayrık Gruplama

Sürekli zamanlı sistemlerde sistemden okunan sinyaller sürekli işaret formundadır. Q-öğrenme kontrolcüsü ayrık işaretleri işleyebilmektedir. Veri gruplama işlemi sürekli zaman sistemden alınan verileri kabul edilebilir hata sınırları içerisinde belirli gruplara veya kovalara ayırarak Q-öğrenme algoritmasının gerçek-zamanlı sistemlerde kullanılabilmesini sağlar.

$$x = \begin{cases} 0 & X_{kon} < X_{min} \\ N & X_{kon} > X_{max} \\ \frac{(X_{kon} - X_{min})}{(X_{max} - X_{min})} * N & X_{min} \leq X_{kon} \leq X_{max} \end{cases} \quad (15)$$

Eş. (15)'te verilmiş olan  $x$ , ayrık değişken.  $X_{kon}$  sürekli zaman sistemden alınan sinyal,  $X_{min}$  ve  $X_{max}$  sinyalin alabileceği maksimum ve minimum değerler,  $N$  ise Seçilen aralıkta kaç adet grup diğer adıyla kova bulunacağını ifade eder.  $N$  sayısı arttıkça kontrol algoritmasını çalıştıran işlemcinin yükü artmaktadır.  $X_{min}$ ,  $X_{max}$  ve  $N$  değerleri kontrol edilecek olan sisteme uygun olarak seçilmelidir. Çalışmamızda  $N = 100$  olarak seçilmiştir.

## D. Ödül ve Aksiyon Fonksiyonu

PID kontrol sistemi için ödül fonksiyonu olarak hatanın mutlak değerini sıfıra yaklaştıracak bir fonksiyonu seçilmiştir. Ajanın örnekleme zamanı 10 milisaniye olmak üzere ödül fonksiyonu Eş. (16)'da verilmiştir.

$$R(s, a | s = S_n = s, A_n = a) = -sign(|e_n| - |e_{n-1}|) \quad (16)$$

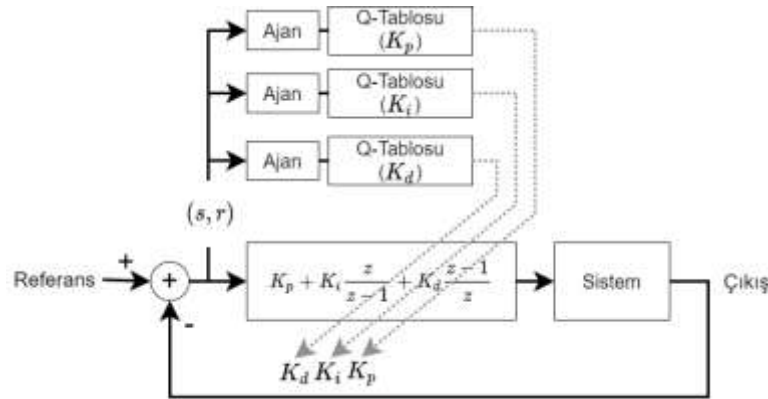
Eş. (16)'da  $|e_n|$ ,  $n$  anındaki hatanın mutlak değeri.  $|e_{n-1}|$ ,  $n - 1$  anındaki hatanın mutlak değeridir. Hatanın  $n$  anında mutlak değeri, bir adım önceki değerinden daha küçükse olarak 1 puan, daha büyükse -1 puan ödül olmaktadır. Pekiştirmeli Öğrenme Kontrolcüsünün amacı toplam ödül miktarını maksimum yapacak olan Q-tablosunu belirlemektir. Aksiyonlar her ajan için PID parametrelerinin artırılması, azaltılması veya sabit tutulması olmak üzere üç tanedir.  $K_p$ , [-0.05, 0, 0.05];  $K_i$ , [-0.01, 0, 0.01];  $K_d$  ise [-0.005, 0, 0.005] sayıları ile artıp azalmaktadır.

## E. Gerçek Zamanlı Deneysel Çalışma ve Benzetim Çalışması

Q-öğrenme tabanlı optimal PID kontrolcü tasarımı uygulamasında, PID kontrolcünün her parametresi için bir Q-öğrenme kontrolcüsü ve bir Q-tablosu oluşturulmuştur. Dolayısıyla sistemden alınan durum bilgisi ve aksiyon üç adet Q-öğrenme kontrolcüsüne gitmekte ve hepsi ayrı PID katsayısının ayarlamasını yapmaktadır. Sistem gerçek-zamanlı bir sistemdir ve sistemin durumu hata değeri ve hatanın değişim yönü bilgileri ile kestirilmektedir.

$$s = [f(e_n), f(e_n - e_{n-1})] \quad (17)$$

Eş. (17)'de  $f(e_n)$ ,  $n$  anındaki hata sinyalinin ayrık gruplama yapılması ile elde edilen değere karşılık gelmektedir.  $f(e_n - e_{n-1})$  fonksiyonu ise hatanın değişim yönünü ifade etmektedir.



Şekil 1. Çalışma Diyagramı

Şekil 1' de tasarlanan yapının çalışma diyagramı gösterilmiştir. Burada kullanılan DA makinesi hız kontrol sisteminin transfer fonksiyonu Eş. (18)'de verilmiştir.

$$G(s) = \frac{K_T}{s^2(J_m L_a) + s(B_m L_a + J_m R_a) + (B_m R_a + K_T K_b)} \quad (18)$$

Çalışmamızda kontrol edilecek olan sistem olarak DC motor hız kontrolü sistemi seçilmiştir. Sistemin açık çevrim transfer fonksiyonu eşitlik **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** de verilmiştir. Benzetim çalışması için Matlab-Simulink ortamı tercih edilmiştir. Gerçek-zamanlı çalışma için bir adet DC motor deney düzeneği kullanılmıştır. DC motor deney düzeneğini sürmek için bir sürücü kart ve kontrol işlemlerini yerine getirecek olan ADUC841 geliştirme kartı kullanılmıştır. Q-öğrenme algoritması bilgisayar üzerinde çalıştırılmış ve gerçek-zamanlı olarak ADUC841 mikrodenetleyicisi ile seri

kanaldan haberleştirilmiştir. Benzetim çalışması ve gerçek zamanlı kontrol için Q-öğrenme algoritması ise Matlab ortamında Reinforcement Learning Toolbox kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

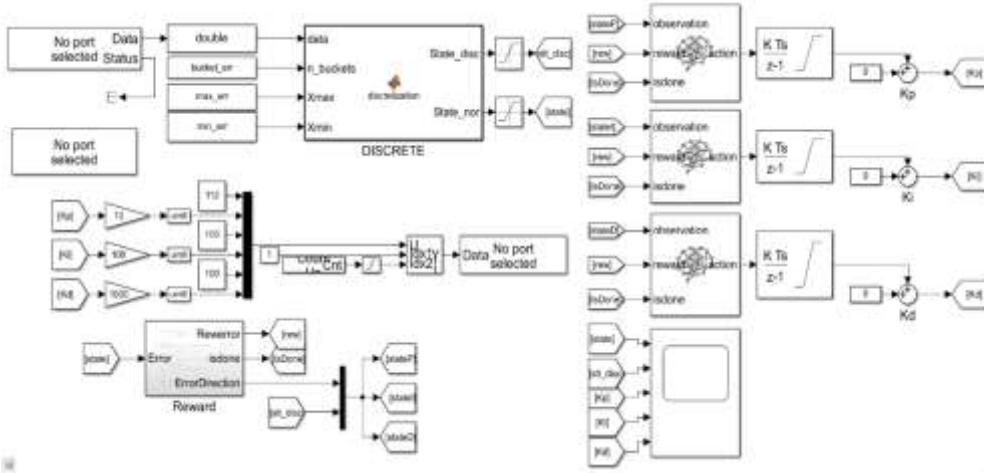


(a)

(b)

(c)

Şekil 2. (a) Deney Düzeneği Kontrol Kartı, (b) DA Makinesi Deney Düzeneği, (c) Deney Düzeneği Sürücü Kartı.

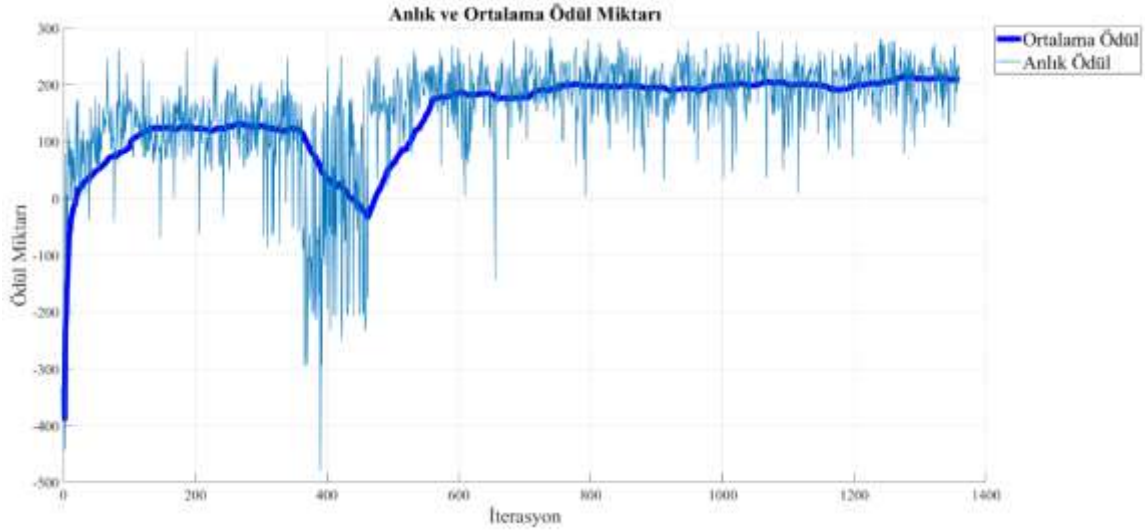


Şekil 3. Gerçek Zamanlı Çalışma Matlab Simulink Ortamı.

Şekil 2’de gerçek-zamanlı çalışma için kullanılmış olan düzeneğe ait görseller verilmiştir. Matlab-Simulink ortamında gerçek zamanlı çalışmanın benzetim çalışması yapılmış ve teorik sonuçlar benzetim ortamında doğrulanmıştır. Gerçek-zamanlı çalışmayı yapabilmek için Matlab-Simulink ortamında hazırlanan ve gerçek-zamanlı veri işleyen uygulamaya ait yapı Şekil 3’te verilmiştir.

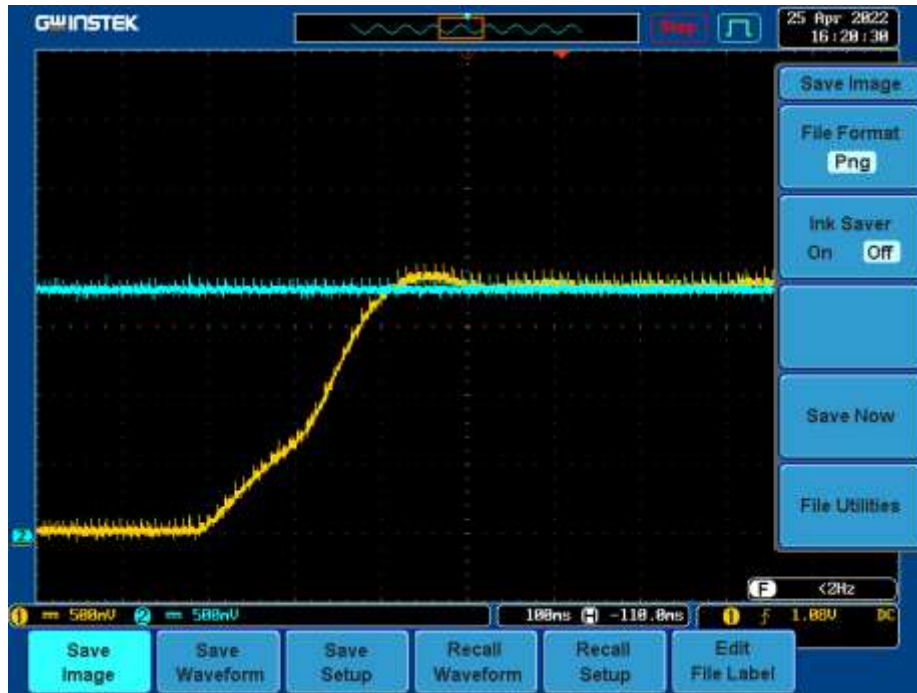
### **III. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Yapılan benzetim çalışması ve gerçek-zamanlı deney sonuçları elde edilmiş ve Q-öğrenme algoritmasının kontrol işlemini gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Eğitim süreci 1359 iterasyon sürmüştür. Eğitim sürecinin sonunda elde edilen Q-tabloları kullanılarak sistem çalıştırılmıştır. Gerçek-zamanlı sistem çalışırken Q-öğrenme algoritması 2 saniye boyunca çalıştırılmıştır.



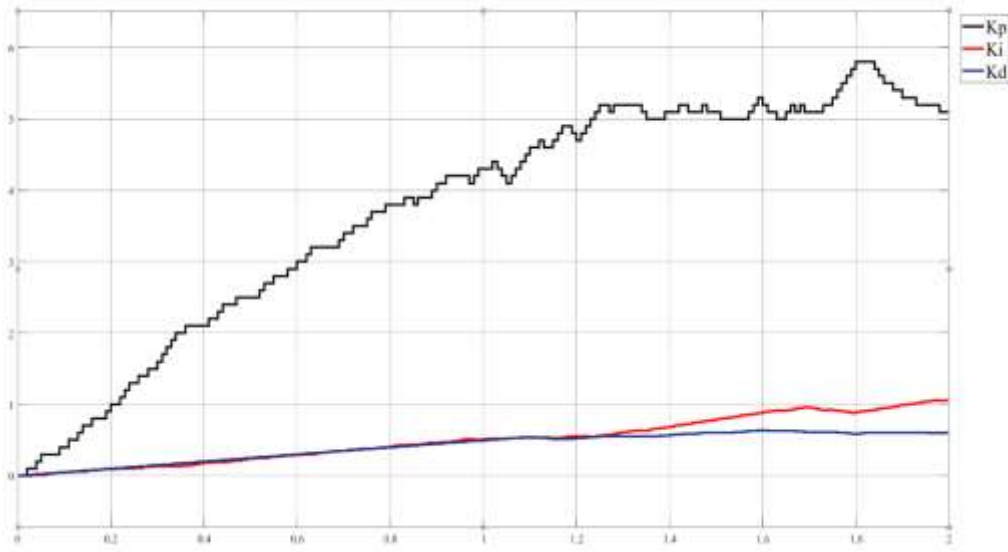
*Şekil 4. Eğitim Sürecindeki Ajanların Ortalama ve Anlık Ödül Miktarları.*

Ajanların eğitim süreci boyunca aldığı ortalama ve anlık ödül miktarları Şekil 4’te verilmiştir. Ajanlar eğitim sürecinin başında epsilon değerine göre keşif yapmaya yönelik aksiyonlar seçtiği için ortalama ödül miktarı düşüktür. İterasyon sayısı 100 civarlarındayken ortalama ödül miktarı 100 seviyelerine çıkmıştır. 100. İterasyonda ajan %60 olasılıkla keşif yapmaya yönelik eylem seçmektedir. 350 iterasyona kadar bu seviyelerde kalan ortalama ödül miktarı 450 iterasyon civarlarında -30 seviyesine düşmüştür. 450. İterasyonda ajan %10 olasılık ile keşif yapmaktadır. Ardından yaklaşık 550. iterasyonda 180 civarlarına çıkmış ve eğitim sürecinin sonuna kadar 200 seviyelerine yükselmiştir. Eğitimin sonlarına doğru epsilon değerine göre ajan %0.1 olasılık ile keşif yapmaya yönelik aksiyon seçmektedir.



*Şekil 5. Gerçek-Zamanlı Çalışma Cevabı.*

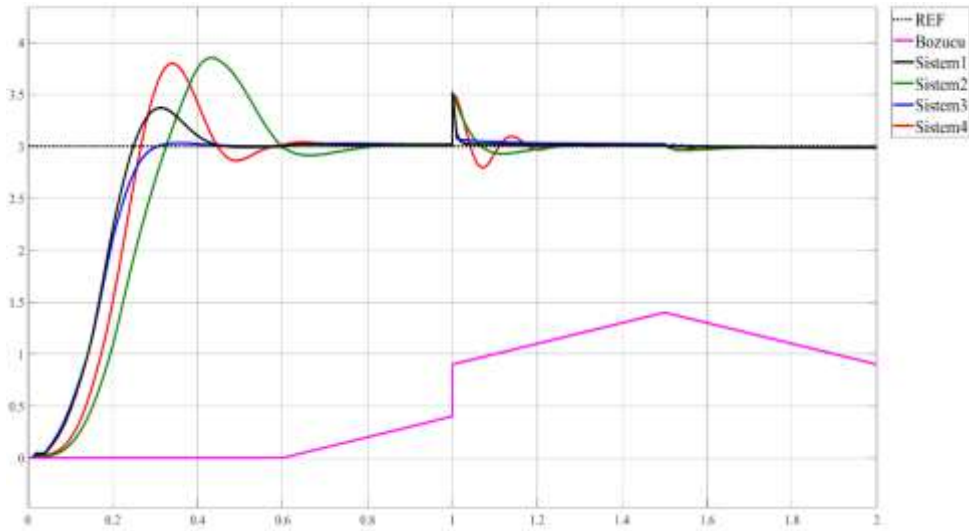
Şekil 5'te verilen sistem cevabı incelendiğinde çıkış; %7'lik bir aşım ile yaklaşık 450 milisaniyede referansa yerleşmiştir.



Şekil 6. PID Katsayılarının Değişimi.

Şekil 6'da verilen  $K_p$ ,  $K_i$  ve  $K_d$  parametrelerinin değişimi incelendiğinde,  $K_p$  katsayısı 5 değerine yaklaşırken;  $K_i$  katsayısı 1 değerine;  $K_d$  katsayısı ise 0.6 değerine yaklaşmıştır.

Eğitim sonrasında elde edilen Q-tabloları üzerinden sistem çalıştırılarak kontrolcünün performansı gözlemlenmiştir. Önerilen yöntem modelden bağımsız olduğundan dolayı kontrol edilen sistemin parametreleri değişse bile Q-öğrenme kontrolcüsü PID parametrelerini uygun değerlere ayarlayabilecektir.



Şekil 7. Sistem Parametre Değişimlerinin Etkisi.

Şekil 7’de görüldüğü üzere ajanlarımızın eğitiminin gerçekleştiği sistemin kazancı 0.98, zaman sabiti ise 120 milisaniyedir. Sistem1’de kazanç değişmezken zaman sabiti 60 milisaniye olarak seçilmiştir; Sistem1’in çıkışı %13’lük bir aşım ile 450 milisaniyede referansa ulaşmıştır. Sistem2’nin kazancı 1.2 ve zaman sabiti 250 milisaniyedir, %26’lük bir aşımla 800 milisaniyede referansa ulaşmıştır. Sistem3’ün kazancı 1.5, zaman sabiti ise 120 milisaniyedir, %2’den daha düşük bir aşım ile 300 milisaniyede referansa ulaşmıştır. Sistem4 ise kökleri  $s = -8.41$  ve  $s = -41.58$ ’ de olan ikinci dereceden bir sistemdir, %25’lik bir aşımla 580 milisaniyede referansa ulaşmıştır. Benzetim çalışması gerçekleştirilirken kontrol işareti sınırlandırılmıştır.

**Tablo 1. Sistem Parametreleri.**

Sistemin Modeli	Sistem	Sistem1	Sistem2	Sistem3	Sistem4
Sistemin Transfer Fonksiyonu	$\frac{0.98}{0.12s + 1}$	$\frac{0.98}{0.06s + 1}$	$\frac{0.98}{0.25s + 1}$	$\frac{1.5}{0.12s + 1}$	$\frac{400}{s^2 + 50s + 1}$

## **IV. SONUÇ**

Q-öğrenme tabanlı PID kontrolcüsü seçilen DA makinesi hız kontrolü sistemi üzerinde eğitilmiştir. Yaklaşık 950 iterasyon sonucunda öğrenme işlemi yeterli düzeye ulaşmıştır. Hem gerçek-zamanda hem de benzetim ortamında sistemi beklediği gibi kontrol ettiği görülmüştür. Modelden bağımsız bir yöntem olması sebebiyle modeldeki parametre değişimleri olsa dahi kontrol işlemi gerçekleştirilmiştir. Model tabanlı kontrolcülerle kıyaslandığında model parametrelerindeki değişimlere karşı daha çok toleranslıdır. Model parametrelerindeki küçük değişimlerin performans üzerinde etkisi çok az olduğu görülürken, parametrelerdeki büyük değişimlerin ana modelin performansına yakın bir performans gösterdiği görülmüştür. Sistemden alınan durum bilgisi ve ödül fonksiyonunun seçimi kontrolcü üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Sistemden daha çok veri alınabildiği uygulamalarda daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Sistemden daha çok veri alındığı uygulamalarda nöral ağ kullanılması uygundur. Nöral ağ yaklaşımı ile tasarlanan Q-öğrenme ajanları başarılı sonuçlar verecektir.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] R. S. Sutton and A. G. Barto, “An introduction to reinforcement learning,” *Decis. Theory Model. Appl. Artif. Intell. Concepts Solut.*, pp. 63–80, 2011.
- [2] M. L. Minsky, “Theory Of Neural-Analog Reinforcement Systems and Its Application To The Brain-Model Problem,” Princeton University, Princeton, 1954.
- [3] D. P. Bertsekas, *Dynamic Programming and Stochastic Control*. New York-London: Academic Press, 1976.
- [4] R. Bellman, “The Theory of Dynamic Programming,” *Bull. Am. Math. Soc.*, vol. 60, no. 6, pp. 503–515, 1954,.
- [5] R. Bellman, “Dynamic programming and stochastic control processes,” *Inf. Control*, vol. 1, no. 3, pp. 228–239, Sep. 1958.
- [6] C. J. C. H. Watkins and P. Dayan, “Q-learning,” *Mach. Learn. 1992 83*, vol. 8, no. 3, pp. 279–

292, May 1992.

- [7] V. Mnih *et al.*, “Human-level control through deep reinforcement learning,” *Nature*, vol. 518, no. 7540, pp. 529–533, 2015.
- [8] Q. Shi, H. K. Lam, B. Xiao, and S. H. Tsai, “Adaptive PID controller based on Q-learning algorithm,” *CAAI Trans. Intell. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 235–244, 2018.
- [9] F. L. Lewis and D. Vrabie, “Adaptive dynamic programming for feedback control,” *Proc. 2009 7th Asian Control Conf. ASCC 2009*, pp. 1402–1409, 2009.
- [10] B. P. Amiruddin and R. E. A. Kadir, “Ball and beam control using adaptive pid based on q-learning,” *Int. Conf. Electr. Eng. Comput. Sci. Informatics*, vol. 2020-Octob, no. October, pp. 203–208, 2020.
- [11] M. Ali, A. Mujeeb, H. Ullah, and S. Zeb, “Reactive Power Optimization Using Feed Forward Neural Deep Reinforcement Learning Method: (Deep Reinforcement Learning DQN algorithm),” *2020 Asia Energy Electr. Eng. Symp. AEEES 2020*, pp. 497–501, May 2020.
- [12] T. Tan, F. Bao, Y. Deng, A. Jin, Q. Dai, and J. Wang, “Cooperative deep reinforcement learning for large-scale traffic grid signal control,” *IEEE Trans. Cybern.*, vol. 50, no. 6, pp. 2687–2700, Jun. 2020.
- [13] Z. Guan and T. Yamamoto, “Design of a reinforcement learning PID controller,” *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, 2021.
- [14] I. Carlucho, M. De Paula, S. A. Villar, and G. G. Acosta, “Incremental Q-learning strategy for adaptive PID control of mobile robots,” *Expert Syst. Appl.*, vol. 80, pp. 183–199, Sep. 2017.
- [15] I. Carlucho, M. De Paula, and G. G. Acosta, “An adaptive deep reinforcement learning approach for MIMO PID control of mobile robots,” *ISA Trans.*, vol. 102, pp. 280–294, Jul. 2020.
- [16] M. Gheisarnejad and M. H. Khooban, “An Intelligent Non-Integer PID Controller-Based Deep Reinforcement Learning: Implementation and Experimental Results,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 68, no. 4, pp. 3609–3618, Apr. 2021.
- [17] D. Lee, S. J. Lee, and S. C. Yim, “Reinforcement learning-based adaptive PID controller for DPS,” *Ocean Eng.*, vol. 216, Nov. 2020.
- [18] X. song WANG, Y. hu CHENG, and W. SUN, “A Proposal of Adaptive PID Controller Based on Reinforcement Learning,” *J. China Univ. Min. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 40–44, Mar. 2007.
- [19] M. Ağralı, M. U. Soydemir, A. Gökçen, and S. Şahin, “Deep Reinforcement Learning Based Controller Design for Model of The Vertical Take-off and Landing System,” *Eur. J. Sci. Technol. Spec. Issue*, vol. 26, no. 26, pp. 358–363, 2021.
- [20] A. Younesi and H. Shayeghi, “Q-Learning Based Supervisory PID Controller for Damping Frequency Oscillations in a Hybrid Mini/Micro-Grid,” *Iran. J. Electr. Electron. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 126–141, Mar. 2019.
- [21] C. Mu, K. Wang, S. Ma, Z. Chong, and Z. Ni, “Adaptive composite frequency control of power systems using reinforcement learning,” *CAAI Trans. Intell. Technol.*, May 2022.
- [22] J. Khalid, M. A. M. Ramli, M. S. Khan, and T. Hidayat, “Efficient Load Frequency Control of Renewable Integrated Power System: A Twin Delayed DDPG-Based Deep Reinforcement

- Learning Approach,” *IEEE Access*, vol. 10, pp. 51561–51574, 2022.
- [23] J. C. Hung and J. D. Hewlett, “PID control,” *Control Mechatronics*, vol. 9, pp. 10.1-10.8, 2016.
- [24] P. Lu, W. Huang, and J. Xiao, “Speed tracking of Brushless DC motor based on deep reinforcement learning and PID,” *2021 7th Int. Conf. Cond. Monit. Mach. Non-Stationary Oper. C. 2021*, pp. 130–134, Jun. 2021.
- [25] X. Y. Shang, T. Y. Ji, M. S. Li, P. Z. Wu, and Q. H. Wu, “Parameter optimization of PID controllers by reinforcement learning,” *2013 5th Comput. Sci. Electron. Eng. Conf. CEEC 2013 - Conf. Proc.*, pp. 77–81, 2013.
- [26] R. Mukhopadhyay, S. Bandyopadhyay, A. Sutradhar, and P. Chattopadhyay, “Performance Analysis of Deep Q Networks and Advantage Actor Critic Algorithms in Designing Reinforcement Learning-based Self-tuning PID Controllers,” *2019 IEEE Bombay Sect. Signal. Conf. IBSSC 2019*, vol. 2019Januar, pp. 1–6, 2019.
- [27] W. Yu and A. Perrusquía, *Human-Robot Interaction Control Using Reinforcement Learning*. 2021.
- [28] C. J. C. H. Watkins, “Learning from delayed rewards. PhD thesis,” *PhD thesis*. 1989.





# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Kademeli İleri Geri Yayılım ve Gauss Fonksiyon Modelleri ile Pomza ve Diatomit İçeren Çimento Harçlarının Basınç Dayanımlarının Tahmini

 Uğur GÜVENÇ<sup>a</sup>,  Burak KOÇAK<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: bkocak96@hotmail.com

DOI: 10.29130/dubited.1106267

### ÖZ

Bu çalışmada, yapay sinir ağı (YSA) ve uyarlamalı ağ tabanlı bulanık çıkarım sistemi (ANFIS) ile pomza ve diatomit içerikli çimento harçlarının basınç dayanımlarının tahmini yapılmıştır. YSA için kademeli ileri geri yayılım algoritması, ANFIS için ise Gauss üyelik fonksiyonu tercih edilmiştir. Modellerin oluşturulmasında toplam 7 tip çimento ile üretilen harçların 2., 7., 28. ve 90. hidrasyon günlerinde belirlenen basınç dayanım sonuçlarından yararlanılmıştır. Modellerin eğitim ve test süreçlerinde; 5 giriş (hidrasyon günü, Portland çimento, pomza, diatomit, su) ve 1 çıkış (basınç dayanımı) parametresi kullanılmıştır. Deney sonuçlarıyla modelden elde edilen sonuçların karşılaştırılması  $R^2$ , MAPE ve RMSE gibi istatistiksel yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Test aşamasında kademeli ileri geri yayımlı YSA modeli için  $R^2$ , RMS ve MAPE değerleri sırasıyla 0,9999, %0,239045 ve 0,11581 olarak elde edilmiştir. Ayrıca gauss üyelik fonksiyon tipli ANFIS modeli için  $R^2$ , RMSE ve MAPE değerleri sırasıyla 0,9586, %7,445542 ve 2,845660 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, her iki modelin de faydalı ve güçlü modeller olduğu göstermektedir. Ancak kademeli ileri geri yayımlı YSA modeli ile gerçek sonuçlara daha yakın değerler elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ANN, ANFIS, pomza, diatomit, basınç dayanımı

## Estimation of Compressive Strength of Pumice-and Diatomite-Containing Cement Mortars with Cascade Forward-Back Propagation ANN and Gaussian Membership Function Typed ANFIS Models

### ABSTRACT

In this study, compressive strengths of pumice-and diatomite-containing cement mortars were estimated by artificial neural network (ANN) and adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS). Cascade forward-back propagation algorithm for ANN and Gaussian membership function for ANFIS are preferred. In the creation of models, the compressive strengths of the mortars produced with a total of 7 types of cement on the 2<sup>nd</sup>, 7<sup>th</sup>, 28<sup>th</sup>

and 90<sup>th</sup> days were used. During the training and testing stages of the models; 5 input (hydration day, Portland cement, pumice, diatomite and water) and 1 output (compressive strength) parameters are used. The comparison of the experimental results with the results obtained from the model was carried out with statistical methods such as R<sup>2</sup>, MAPE and RMSE. For the testing dataset, the R<sup>2</sup>, RMS and MAPE values for the cascade forward-back propagation ANN model were 0,9999, %0,239045 and 0,11581, respectively. Furthermore, the R<sup>2</sup>, RMSE and MAPE values for the gaussian membership function typed ANFIS model were 0.9586, %7.445542 and 2.845660, respectively. The data obtained show that both models are useful and powerful models. However, values closer to the real results with the cascade forward-back propagation ANN model were obtained.

**Keywords:** ANN, ANFIS, pumice, diatomite, compressive strength

## I. GİRİŞ

Çağımızda yapay zeka tabanlı uygulamalar, bir çok alan için olduğu gibi İnşaat Mühendisliği alanı için de farklı problem çözümleri ve faydaların sağlanması amacıyla yaygın ve etkin olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar arasında yer alan YSA ve ANFIS ile oluşturulan modeller bir çok araştırmacı tarafından çimento ve beton teknolojisinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmalardan birinde Sarıdemir [1], YSA ile iki farklı mimariye sahip modeller oluşturarak metakaolin ve silis dumanı ile hazırlanmış betonun basınç dayanımlarını tahmin etmeye çalışmıştır. YSA sisteminin eğitim ve testlerinde 33 farklı karışımdan oluşan 195 beton numunesinin basınç dayanım verilerini kullanmıştır. Bu iki model 130 veri ile eğitilmiş ve sonuçta metakaolin ve silis dumanı ile üretilen betonların 1, 3, 7, 28, 56, 90 ve 180 günlerindeki basınç dayanımlarını tahmin etmek için güçlü bir potansiyele sahip olduğunu belirtilmiştir [1]. Bir diğer çalışmada Adesanya vd. [2] YSA ve çok değişkenli doğrusal regresyon modelleri oluşturarak, alkali ile aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufu ve uçucu kül ile üretilen harçlarının büzülmesini tahmin etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre YSA modeli ile belirlenen sonuçların, daha güçlü bir korelasyon gösterdiği ve gerçek değerlere çok yakın olduğunu belirtmişlerdir [2]. Sakthivel vd. [3] yapmış oldukları çalışmada YSA ile hibrit örgü ve elyaf takviyeli çimento ile üretilen döşeme elemanlarının eğilme mukavemetlerini tahmin etmek için üç model oluşturmuştur. Her üç modelin belirleme katsayılarının (R<sup>2</sup>) %99,8, %98,8 ve %93,3 değerlerinde olduğu ve bu modellerin başarılı modeller olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca YSA için deneysel çalışmalardan daha önce elde edilen veya teorik ya da ampirik değerleri tahmin etmek için iyi ve etkili bir teknik olduğunu, bu sayede de yapılacak yeni deneyler için hem zaman hem de maliyetten tasarruf sağlayabileceğini ifade etmişlerdir [3]. Bir diğer çalışmada metakaolin ile üretilen çimento esaslı harçların basınç dayanımının tahmini için YSA ve ANFIS modelleri oluşturulmuştur. Bu modelleri performans indeksleriyle (R<sup>2</sup>, MAE, VAF, RMSE, a10) en iyi YSA ile ANFIS modellerini kıyaslamışlardır. Elde etmiş oldukları tahmin sonuçlarına göre YSA ve ANFIS modellerinin iyi sonuçlar verdiğini, ancak bu çalışma için YSA modelinin daha iyi olduğunu ifade etmişlerdir [4]. Ozcan vd. [5] yaptıkları çalışmada ANFIS ve YSA modelleriyle zeolit ve diatomit ile ürettikleri betonların basınç dayanımlarını tahmin etmişlerdir. Bu modeller için “numune yaşı (gün), Portland çimentosu, diatomit, zeolit, agrega, hiper akışkanlaştırıcı ve su” giriş parametreleri olarak, “basınç dayanımı” ise çıkış parametresi olarak belirlenmiştir. Çalışmada eğitim ve test sonuçları, R<sup>2</sup>, RMSE, MAPE gibi istatistiksel verilerle karşılaştırılmış ve her iki uzman sistemin de güçlü tahmin modelleri olabileceği sonucuna varılmıştır [5]. Ayrıca yapılan birçok çalışmada, YSA ve ANFIS uygulamalarının beton ve çimento harçlarının çeşitli özelliklerini tahmin etmek için kullanıldığı ve oldukça güvenilir yöntemler olarak ifade edildiği görülmektedir [5]-[12].

Bu çalışmada pomza ve/veya diatomit ile üretilen harçların basınç dayanımları kademeli ileri geri yayılım algoritmalı YSA ve gauss üyelik fonksiyon tipli ANFIS ile model geliştirilerek tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu modelleri oluştururken 7 tip çimento ile üretilen 7 tip çimento harcının basınç dayanımı verilerinden yararlanılmıştır. Her tip harç için üretilen 6 örneğin, 2., 7., 28. ve 90. hidrasyon günlerindeki basınç dayanım verileri kullanılmıştır. Modeller 5 giriş (hidrasyon yaşı, Portland

çimento, pomza, diatomit, su) ve 1 çıkış (basınç dayanımı) parametresinden meydana gelmektedir. Modellerin eğitiminde 168 adet, testinde ise 28 adet veri kullanılmıştır. Sonrasında deneysel basınç dayanımları ile modelden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış ve çalışmadaki ilgili bölümlerde açıklanmıştır.

## **II. DENEYSEL TASARIM**

### **A. MALZEME**

Bu çalışmada, çimento harcı numunelerinin üretilmesinde çimento, pomza, diatomit, su ve standart kum kullanılmıştır. Deneysel araştırmada kullanılan çimento, 3822 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına (Blaine) ve 3,18 g/cm<sup>3</sup> özgül ağırlığa sahip TS EN 197-1 [13] esaslarına uygun üretilen CEM I 42,5 R tipi Portland çimentodur. Yapılan elek analizi sonuçlarına göre 45 ve 90 µm elek üstünde kalan oranları ise sırasıyla %3,2 ve %0 olarak tespit edilmiştir. Pomzanın özgül yüzey alanı 2645 cm<sup>2</sup>/g olup, Betaş AŞ'den (Isparta) temin edilmiştir. Pomzanın özgül ağırlığı 2,70 g/cm<sup>3</sup>, 45 ve 90 µm elek üstünde kalan oranları ise sırasıyla %40,5 ve %7,8 olarak tespit edilmiştir. Diatomit, ticari bir firma olan EP Mineral'den elde edilmiş olup 6112 cm<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına sahiptir. Diatomitin özgül ağırlığı 2,58 g/cm<sup>3</sup>, 45 ve 90 µm elek üstünde kalan oranları ise sırasıyla %0,1 ve %0 olarak tespit edilmiştir.

X-ışını floresan (XRF) analizi (S8-Tiger, Bruker, Almanya) ile belirlenen ham maddelerin (çimento, pomza ve diatomit) kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Pomzanın ana kompozisyonu alüminyum dioksitten ve silisyum dioksitten oluşurken, diatomitin ana kompozisyonu çoğunlukla silisyum dioksitten (SiO<sub>2</sub>) oluşmaktadır.

*Tablo 1. Ham maddelerin kimyasal özellikler.*

<b>Kimyasal kompozisyonu</b>	<b>Diatomit (%)</b>	<b>Pomza (%)</b>	<b>Çimento (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	85,69	56,32	20,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	16,51	4,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	3,93	2,56
CaO	0,54	4,84	62,57
MgO	0,32	1,87	1,53
SO <sub>3</sub>	0,03	0,23	3,32
Na <sub>2</sub> O	0,25	5,18	0,26
K <sub>2</sub> O	0,18	5,09	0,66
Cl <sup>-</sup>	0,013	0,01	0,018
Kızdırma kaybı	9,97	2,65	2,38
Serbest CaO	–	–	1,78

### **B. ÇİMENTO HARÇLARININ HAZIRLANMASI**

Yapılan deneysel çalışma için harç numunelerinin hazırlanmasında toplam yedi tip çimento üretilmiş ve Tablo 2'de belirtildiği gibi kodlanmıştır. Çimento harç numuneleri TS EN 196-1 esas alınarak hazırlanmıştır [14]. Harçlar hazırlandıktan sonra hemen 4x4x16 cm boyutlarında üç parçalı prizma kalıplara yerleştirilmiştir. Daha sonra kalıplar bir sarsma tablasında standartta belirtilen esaslar doğrultusunda sarsılarak, harçların boşluk kalmayacak şekilde yerleşmesi sağlanmıştır. Harç numuneleri laboratuvar ortamında %90 nem ve 20±1 °C'de 24 saat kür edilmiştir. Daha sonra harç numuneleri kalıplardan çıkarılarak deney günlerine kadar 20±1 °C'de 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerine kadar kür havuzunda tutulmuştur. Daha sonra havuzlardan alınan numuneler her hidratasyon gününde ortalarından kırılmış ve kırılan bu numunelerin basınç dayanımları TS EN 196-1 esaslarına göre belirlenmiştir [14].

**Tablo 2.** Çimento kod ve tipleri.

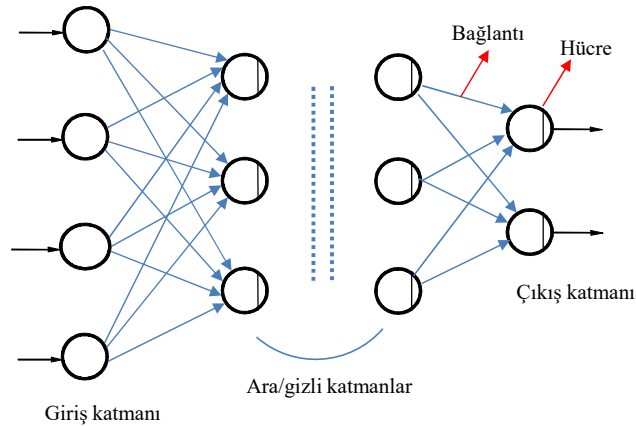
No	Kodu	Çimento tipi
1	R	Portland çimento
2	10P	%10 pomza ile üretilen çimento
3	20P	%20 pomza ile üretilen çimento
4	10D	%10 diatomit ile üretilen çimento
5	20D	%20 diatomit ile üretilen çimento
6	5P5D	%5+%5 pomza+diatomit ile üretilen çimento
7	10P10D	%10+%10 pomza+diatomit ile üretilen çimento

### **III. YAPAY SİNİR AĞLARI VE KADEMELİ İLERİ GERİ YAYILIM SİNİR AĞI**

Yapay sinir ağı (YSA), sinir sistemi işlevlerinin organizasyonel ilkelerini simüle ederek yapılandırılmış en yaygın kullanılan istatistiksel modellerden biri olarak ifade edilmektedir [1], [4]. YSA, gerçek sinir sisteminden ilham alınarak geliştirilmiş ve insan beyni gibi katmanlar halinde düzenlenmiş birbirine bağlı nöron serilerinden oluşmaktadır [1], [15]. YSA, birkaç nöron ile birbirine bağlı bir dizi veri yapısı aracılığıyla girdi-çıkıta arasındaki ilişkiyi belirleyen bir model olarak değerlendirilmektedir [2].

YSA'larda ağı mimarisi olarak da adlandırılan bağlantı yapıları, ağ içerisinde bilginin akış istikametine göre belirlenmektedir. Buna göre nöronların birbirlerine bağlanma şekillerine göre ileri (Feedforward) ve geri (Feedback) beslemeli olarak ikiye ayrılmaktadır. İleri beslemeli olanlarda nöronlar arasındaki iletişim, girişten çıkışa doğru düzenli katmanlar şeklinde ve tek yönlü bağlantılarla iletilmektedir. Bu sebeple ileri beslemeli YSA'da, nöronlar arasında bağlantı döngü oluşturmamakta, bu nedenle de hızlı çıktı üretilebilmektedir. Geri beslemeli YSA'da ise çıktı veya ara katmanlarda nöronlar, çıktıları giriş ya da önceki ara/gizli katmanlarda bulunan nöronlara yeniden girdi olarak iletilmektedir. Bu sayede bilgi, hem ileri hem de geri yönde aktarılmaktadır [16], [17].

Genel olarak YSA, giriş, ara/gizli ve çıkış katmanı olarak üç bölümden oluşmaktadır. İlk katman olan giriş katmanında hücreler, dış ortamdan aldıkları giriş bilgilerini gizli katmana herhangi bir hesaplama yapmadan ulaştırmaktadır. İkinci katman olan ara/gizli katman ise giriş katmanından aldığı bilgileri işleyerek çıkış katmanına göndermektedir. Üçüncü katmanda ise ara/gizli katmandan gelen bilgiler, çıkış katmanına gönderilmekte ve üretilen çıkışlar problemin çözümünü içermektedir [18], [19]. Şekil 1'de tipik bir YSA örneği görülmektedir [16].



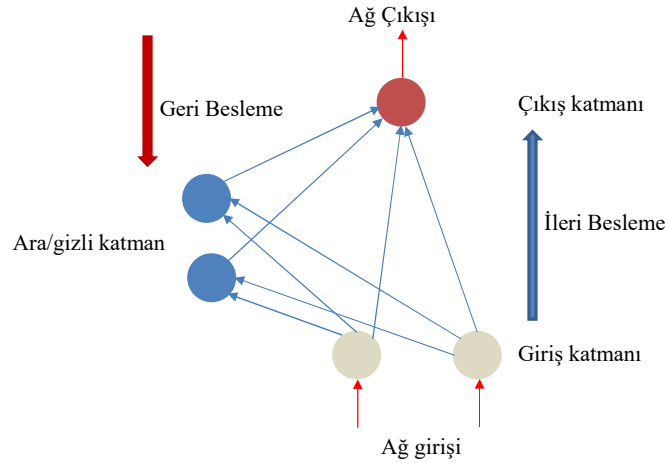
**Şekil 1.** Tipik bir YSA örneği.

YSA'da bir nöronun girdisi başka bir nörondan gelmekte ve nöronun aktivasyon fonksiyonunun çıktısı, ağıın çıktısını oluşturmaktadır olup Denklem 1 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\zeta = f(\sum_{i=1}^n w_{ij} x_i + \theta) \quad (1)$$

Burada, çıktı katmanındaki nöronun aktivasyon fonksiyonunun çıktısı, ağıın çıktısını oluşturmaktadır (Ç).  $\theta$  eşik değeri, n girdi katmanında bulunan toplam nöron sayısını,  $w_{ij}$  bağlantı ağırlıklarını,  $x_i$  girdi katmanındaki nöronların değerlerini, f ise aktivasyon fonksiyonunu ifade etmektedir [17], [20].

Yapay sinir ağı yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de çalışmada kullandığımız kademeli ileri geri yayımlı YSA modeli olup Şekil 2'de verilmektedir [21], [22].



**Şekil 2.** Kademeli ileri geri yayımlı YSA modeli.

Şekil 2'de gösterilen kademeli ileri geri yayımlı YSA modeli, ileri beslemeli ağlara benzemektedir. Buradaki fark, girdiden her katmana ve her katmandan da ardışık katmanlara bir ağırlık bağlantısı içermesidir. Bunun yanı sıra iki katmanlı ileri beslemeli ağlar, potansiyel olarak herhangi bir girdi çıktı ilişkisini öğrenebilirken, daha fazla katmanlı ileri beslemeli ağlar ise karmaşık ilişkileri daha hızlı öğrenebilmektedirler. Ayrıca kademeli ileri geri yayımlı YSA modeli, ağırlıkların güncellenmesi için geri yayılım algoritmasının kullanılmasında ileri beslemeli geri yayılım sinir ağına da benzemektedir. Bu ağıın ana belirtisi de her nöron katmanının önceki tüm nöron katmanlarıyla ilişkili olmasıdır [21], [22].

## **IV. ADAPTİF AĞ YAPISINA DAYALI BULANIK ÇIKARIM SİSTEMİ**

Bir karma sistem olarak tanımlan ANFIS, sinir ağlarından ve bulanık çıkarım sistemlerinden oluşmaktadır. Takagi, Sugeno ve Kang, bu modeli giriş-çıkış veri kümelerinden bulanık kurallar üretebildiği için tavsiye etmektedir. Bulanık kural formatı tipik olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

if x is A, y is B then z = f(x,y)

Kural formatında bulanık önerme kümeleri A ve B olarak ifade edilmektedir.  $z=f(x,y)$ , çıkarımdaki ham fonksiyonu belirtirken, buradaki x ve y giriş değişkenlerini gösteren polinom fonksiyonudur. Burada f 1. derece bir polinom ise 1. dereceden, sabit ise 0. dereceden Sugeno bulanık model olarak

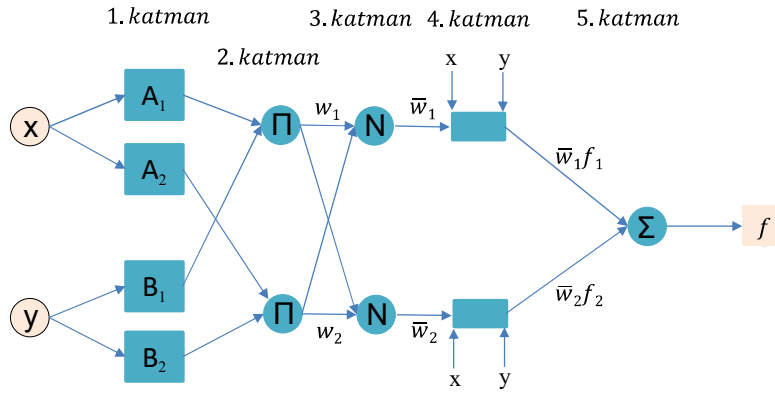
belirtilmektedir. Birinci dereceden Sugeno bulanık çıkarım sisteminde, kural 1 ve 2 olarak if-then kuralları Denklem 2 ve 3'te örneklenmiştir.

$$\text{Kural 1: } \textit{if } x \textit{ is } A_1, y \textit{ is } B_1, \textit{ then } f_1 = p_1 x + q_1 y + r_1 \quad (2)$$

$$\text{Kural 2: } \textit{if } x \textit{ is } A_2, y \textit{ is } B_2, \textit{ then } f_2 = p_2 x + q_2 y + r_2 \quad (3)$$

Burada x ve y üyelik fonksiyonları için tanımlanmış giriş bölümdeki bulanık kümeler, A ve B olarak belirtilmektedir. Çıkış parametreleri ise p, q ve r olarak belirtilmektedir. Bu sayede her kural için bir çıktı değeri sağlanmaktadır [5], [23]-[25].

İki girişli ve iki kurallı bir ANFIS mimarisine ait temel yapı Şekil 3'te verilmektedir [24].



Şekil 3. İki girişli ve iki kurallı ANFIS mimarisini.

Şekil 3'te görülen ANFIS mimarisini temel olarak 5 katmandan meydana gelmektedir.

1. Katman: Burada her düğüm (i), düğüm fonksiyonu ile uyumlu olup, çıkışı aşağıda örneklenmektedir.

$$o_{1,1} = \mu A_{(i)}(x), \quad \textit{için } i = 1, 2, \textit{ veya}$$

$$o_{1,1} = \mu B_{(i-2)}(y), \quad \textit{için } i = 3, 4$$

Belirtilen  $A_i$  ya da  $B_{i-2}$  kısa veya uzun gibi dilsel ifadeleri, x ya da y ise i-inci düğüm için girişleri belirtmektedir.  $o_{1,1}$ , A ya da B bulanık kümeleri için üyelik derecelerini belirtmektedir (Denklem 4).

$$o_{1,1} = \mu A_i(x) = \frac{1}{1 + [(x-c_i)/a_i]^{2b_i}} \quad (4)$$

Buradaki parametre değerleri, genelleştirilmiş çan eğrisi üyelik fonksiyonunda  $A_i$  dilsel etiketin üyelik derecesini belirtirken;  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  küme parametrelerini ifade etmektedir. Üyelik derecesi fonksiyonları, üyelik fonksiyon tipine bağlı olarak değişiklikler göstermektedir (Denklem 4). Bu katman çıkışı, öncül kısmın üyelik derecesi değerini ifade etmekte olup, öncül parametreler olarak tanımlanmaktadır.

2. Katman: Burada her düğüm, bir kuralın bulanık çıkarımı ile cebirsel çarpma operatörü yardımı ile hesaplanmaktadır (Denklem 5).

$$o_{1,2} = w_i = \mu A_i(x) \cdot \mu B_i(y) \quad \textit{için } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (5)$$

3. Katman: Burada her düğüm; bulanık çıkarımların, tüm düğümlerin bulanık çıkarımların toplamına bölünmesiyle belirlenmektedir (Denklem 6).

$$o_{l,3} = \bar{w}_i = \frac{w_i}{w_1+w_2+\dots+w_n} \quad \text{için } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6)$$

Bu katmandaki çıkışlar, normalize edilmiş olarak ifade edilmektedir. Burada  $\bar{w}_i$ ,  $i$ -inci düğümün çıkışını göstermektedir.

**4. Katman:** Bu katmandaki her düğüm, düğüm fonksiyonu ile normalize çıkışın çarpılmasıyla belirlenmektedir (Denklem 7).

$$o_{l,4} = \bar{w}_i \cdot f_i = \bar{w}_i \cdot (p_i \cdot x + q_i \cdot x + r_i) \quad \text{için } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (7)$$

Buradaki parametreler, ardıl parametre olarak tanımlanmaktadır ve  $p_i$ ,  $q_i$ ,  $r_i$  parametre kümelerini göstermektedir.

**5. Katman:** Bu katmandaki  $\Sigma$  etiketi, gelen işaretlerin toplamını, yani son çıkışı belirtmektedir (Denklem 7).

$$o_{l,5} = \sum_i \bar{w}_i \cdot f_i = \frac{\sum_i w_i \cdot f_i}{\sum_i w_i} \quad \text{için } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (8)$$

Bir ANFIS mimarisinin gerçek çıktı değeri bu son katmanda belirlenmektedir. Burada  $f$  sabit ise, 0. derece Sugeno bulanık modeli elde edilmekte olup hem Tsukamoto bulanık modelinde hem de Mamdani bulanık modelinde özel bir durum olarak ifade edilebilir [5], [12], [23]-[26].

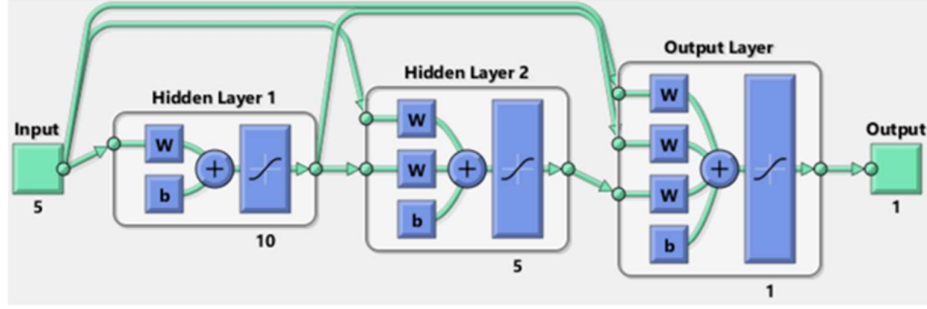
## **V. DENEYSEL TASARIM VE MODEL PARAMETRELERİ**

Kademeli ileri geri yayımlı YSA ve gauss üyelik fonksiyon tipli ANFIS modellerinin eğitimlerinde, hazırlanan çimento harçlarının basınç dayanımı için elde edilen verilerden (168 veri) yararlanılmıştır. Test aşamasında ise her bir çimento ve hidratasyon günü için hazırlanan 6 örneğin ortalaması olan verilerden (28 veri) yararlanılmıştır. Her iki model, hidratasyon yaşı, Portland çimento, pomza, diatomit ve su olarak 5 giriş; basınç dayanımı olarak 1 çıkış parametresinden meydana gelmektedir (Tablo 3).

**Tablo 3.** ANN ve ANFIS modeli giriş ve çıkış parametreleri.

Parametreler	Veriler		
	min.	max.	
Hidratasyon yaşı (gün)	2	90	
Portland Çimento (g)	360	450	
Giriş	Pomza (g)	0	90
	Diatomit (g)	0	90
	Su (g)	225	270
Çıkış	Basınç dayanımı (MPa)	17,4	62,7

YSA için kademeli ileri geri yayılım algoritması kullanılmıştır (Şekil 4). Bu modelin parametre değerleri ve yapısal özellikleri Tablo 4'te verilmiştir.



**Şekil 4.** Kademeli ileri geri yayılım sinir ağı model tasarımı.

**Tablo 4.** Kademeli ileri geri yayılım sinir ağı modelinin parametre değerleri.

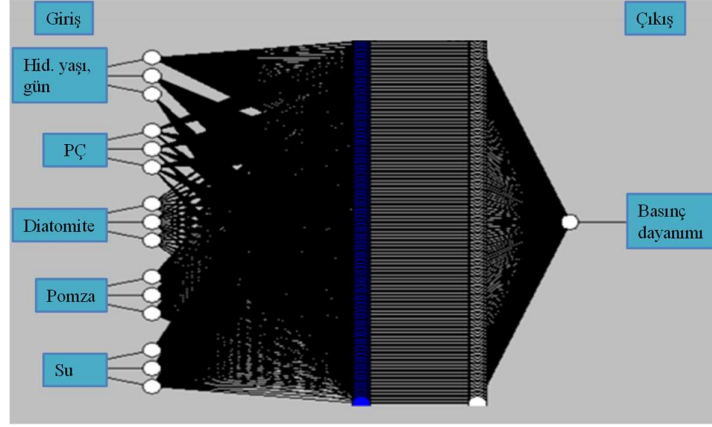
Parametre bilgisi	YSA
Giriş katmanı nöron sayısı	5
Çıkış katmanı nöron sayısı	1
Katman sayısı	3
Gizli/ara katman sayısı	2
Birinci gizli/ara katman nöron sayısı	10
İkinci gizli/ara katman nöron sayısı	5
Öğrenme döngüsü	4
Öğrenme sonucundaki hata	$1,54 \times 10^{-8}$
Epoch sayısı	4

ANFIS için MATLAB programı bulanık mantık araç kutusu ANFIS editöründen yararlanılmış ve buradaki “Gauss” üyelik fonksiyonu tercih edilmiştir. Bu model için farklı epochlarla farklı öğrenme algoritmaları denenmiş ve modelin toplam parametre değerleri Tablo 5’te, genel yapısı Şekil 5’te, giriş değişkenlerinin üyelik fonksiyonları ise Şekil 6’da verilmiştir.

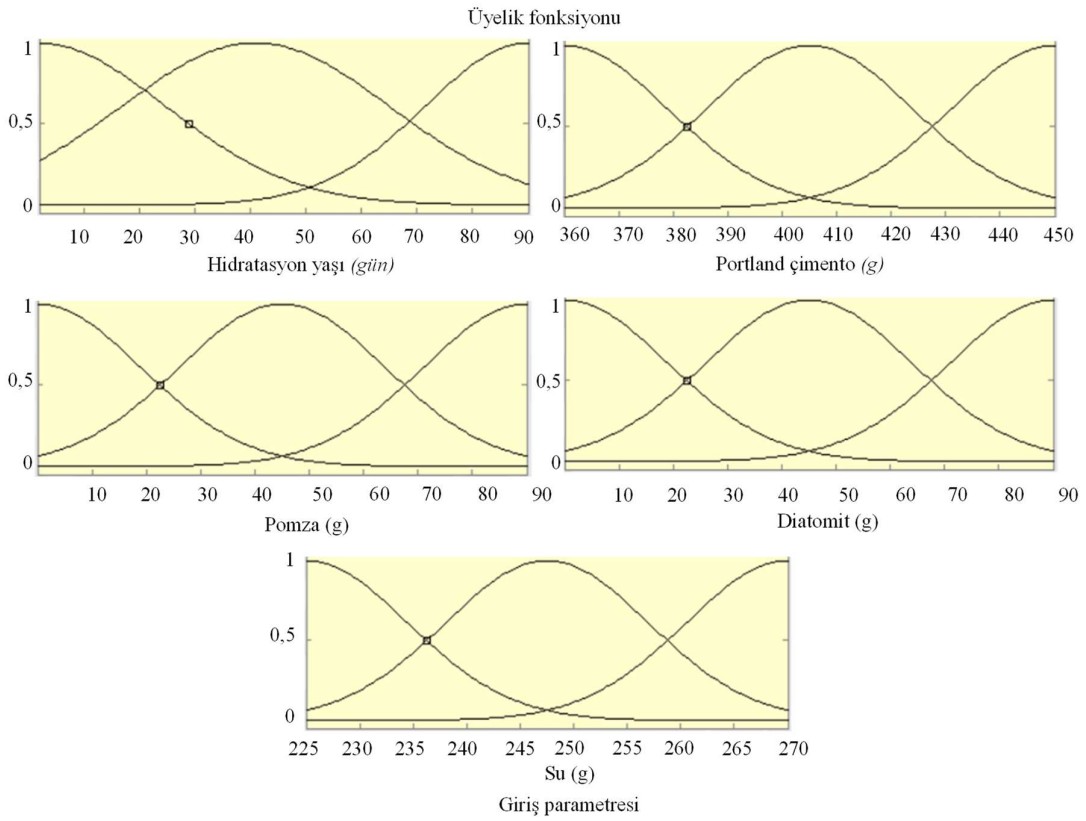
**Tablo 5.** ANFIS modeli parametre değerleri.

Parametre bilgisi	ANFIS
Düğüm sayısı	524
Giriş sayısı	5
Çıkış sayısı	1
Toplam parametre sayısı	273
Doğrusal parametre sayısı	243
Doğrusal olmayan parametre sayısı	30
Toplam bulanık kural sayısı	243
Eğitim veri çifti sayısı	168
Epoch sayısı	2





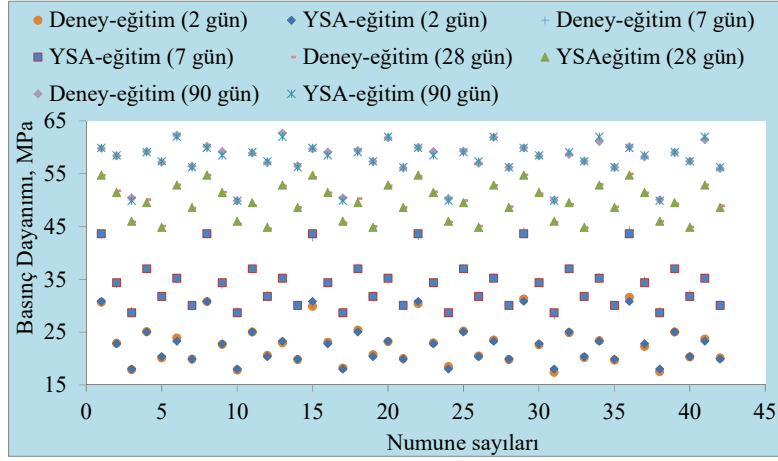
Şekil 5. ANFIS genel yapısı.



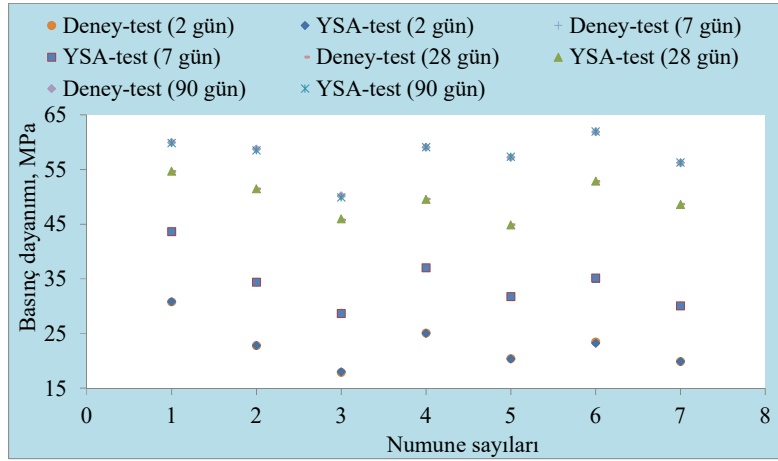
Şekil 6. ANFIS modeli giriş değişkenleri üyelik fonksiyonları.

## VI. BULGULAR

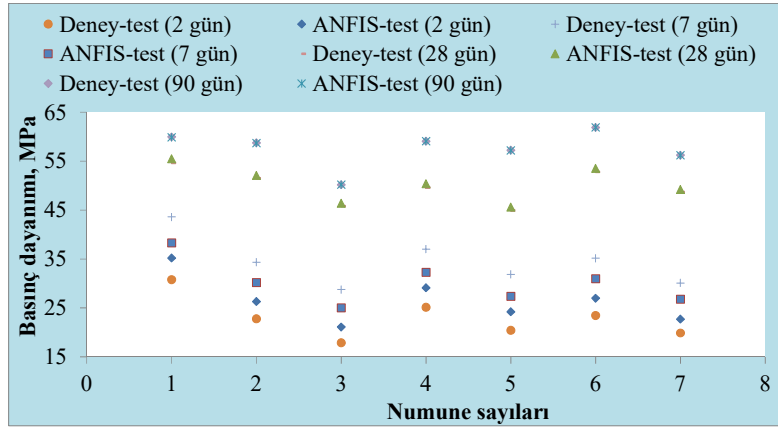
Eğitim ve test aşamasında deneylerden elde edilen basınç dayanımı verileri ve YSA modelinden elde edilen tahmin değerleri arasındaki karşılaştırma sırasıyla Şekil 7 ve 8’de verilmektedir. Test aşamasında deneylerden elde edilen basınç dayanımı verileri ve ANFIS modelinden elde edilen tahmin değerleri arasındaki karşılaştırma ise Şekil 9’da gösterilmektedir.



Şekil 7. Eğitim aşamasında deneylerden elde edilen basınç dayanımı verileri ve YSA modelinden elde edilen tahmin değerleri.



Şekil 8. Test aşamasında deneylerden elde edilen basınç dayanımı verileri ve YSA modelinden elde edilen tahmin değerleri.



Şekil 9. Test aşamasında deneylerden elde edilen basınç dayanımı verileri ve ANFIS modelinden elde edilen tahmin değerleri.

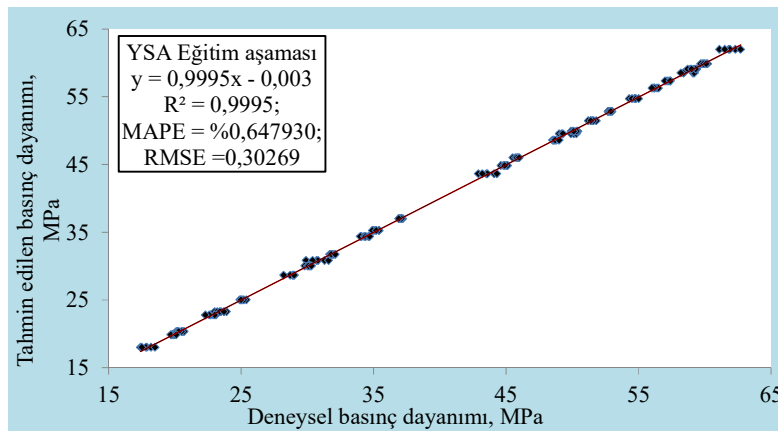
Deneylerden ve modellerden tespit edilen sonuçlar, RMSE (hata kareleri ortalamasının karekökü), MAPE (ortalama mutlak yüzde hata) ve  $R^2$  (belirleme katsayısı) gibi istatistiksel yöntemlerle kıyaslanmış ve formüller sırasıyla Denklem 9, 10 ve 11’de verilmiştir [3], [23].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - r_i)^2} \quad (9)$$

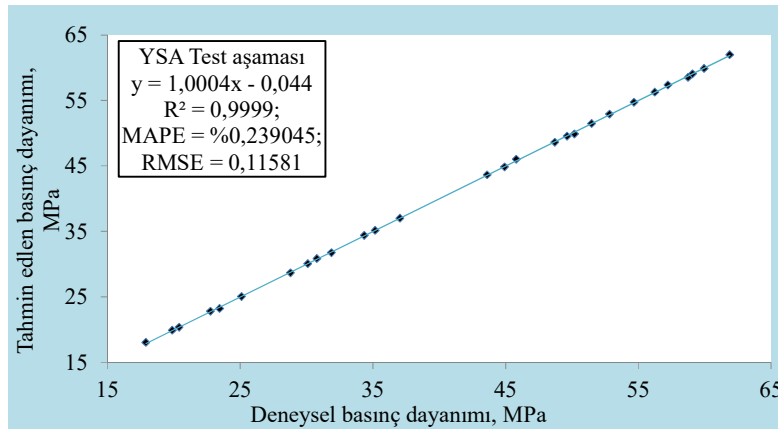
$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^N \left| \frac{r_i - y_i}{r_i} \right| \quad (10)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - r_i)^2}{\sum_{i=1}^N (r_i - y_m)^2} \quad (11)$$

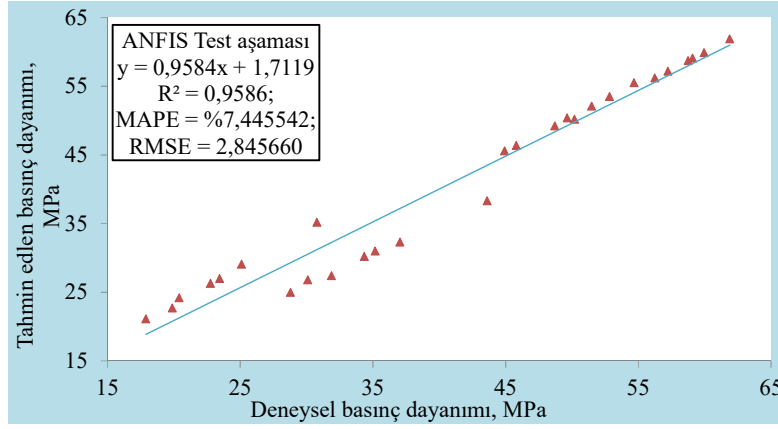
YSA modelinde eğitim ve test aşamasında hesaplanan istatistiksel veriler sırasıyla Şekil 10 ve 11’de gösterilmektedir. ANFIS modelinde test sürecindeki istatistiksel veriler ise Şekil 12’de verilmektedir.



Şekil 10. YSA modelinde eğitim sürecindeki verilerin istatistiksel özellikleri.



Şekil 11. YSA modelinde test sürecindeki verilerin istatistiksel özellikleri.

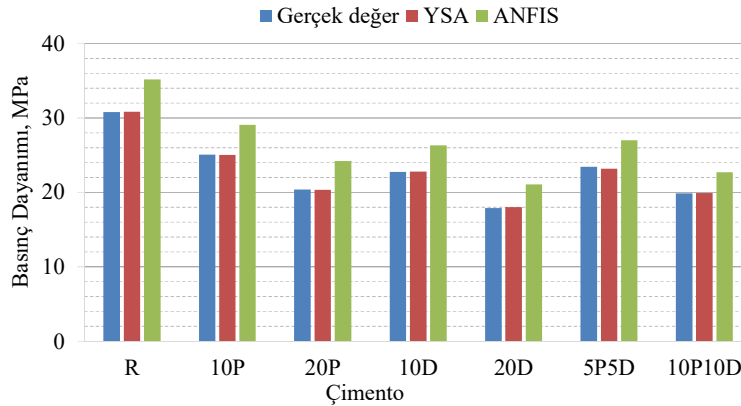


Şekil 12. ANFIS modelinde test sürecindeki verilerin istatistiksel özellikleri.

Eğitim sürecindeki YSA modeline ait  $R^2$ , MAPE ve RMSE sonuçları sırasıyla 0,9995, %0,647930 ve 0,302690 olarak hesaplanırken (Şekil 10), test aşamasında 0,9999, %0,239045 ve 0,115810 olarak hesaplanmıştır (Şekil 11). Test sürecindeki ANFIS modeline ait  $R^2$ , MAPE ve RMSE sonuçları ise sırasıyla 0,9586, %7,445542 ve 2,845660 olarak hesaplanmıştır (Şekil 12).

Her iki modelin test aşamalarındaki istatistiksel analizlerden  $R^2$ 'nin en küçük değeri olan 0,9586 ile 1'e çok yakın olan ANFIS modelinde bile tahmin edilen basınç dayanımı değerlerinin kuvvetli bir biçimde doğruyu yansıttığı ifade edilebilir. MAPE değerine göre, yine her iki modeldeki değerlerin %10'un altında olması "yüksek doğruluk" derecesine sahip ya da "çok iyi" olarak sınıflandırılmaktadır. Burada YSA modeliyle %99,76, ANFIS modeliyle %92,55 oranında doğrulukla çimento harçlarının basınç dayanımı sonuçlarını tahmin edebildiği ifade edilebilir. RMSE değeri dikkate alındığında da yine her iki modelin sifıra yakın olması tahmin sonuçlarının gerçek değerlere yakın olduğu göstermektedir. Hem eğitim hem de test sürecindeki istatistiksel endekslerin tümü dikkate alındığında YSA modelinden elde edilen 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerindeki basınç dayanımı tahminlerinin, gerçek değerlere çok yakın olduğu ifade edilebilir.

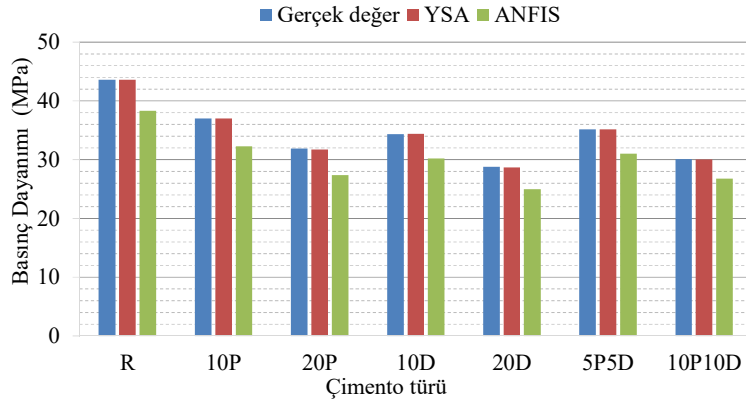
YSA ve ANFIS modellerinden tahmin edilen basınç dayanımları ile gerçek basınç dayanımlarının karşılaştırılması için 2., 7., 28. ve 90. hidratasyon günlerine ait bulgular Şekil 13, 14, 15 ve 16'da sırasıyla verilmiştir.



Şekil 13. 2. hidratasyon günü için basınç dayanımları.

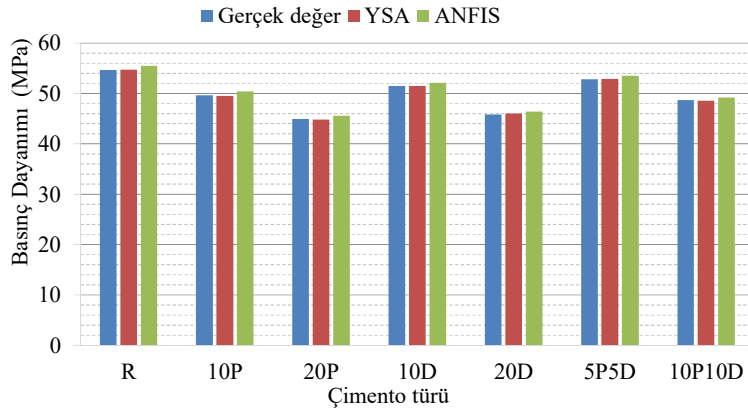
Çimento harçlarının basınç dayanımı deneyleriyle elde edilen 2. hidratasyon gününde en büyük değer 30,8 MPa ile R kodlu çimento harcında elde edilirken, en küçük değer 17,9 MPa ile 20D kodlu çimento harcında elde edilmiştir. YSA ile 2. hidratasyon gününde tahmin edilen basınç dayanımı, referans

çimento harcı ile kıyaslandığında tüm çimentolar içerisinde en fazla değişimin 0,25 MPa fark ve %1,08 hata oranıyla 5P5D kodlu çimento harcında, ANFIS modelinde ise en fazla değişimin -3,80 MPa fark ve %15,70 hata oranıyla 20P kodlu çimento harcında olduğu belirlenmiştir.



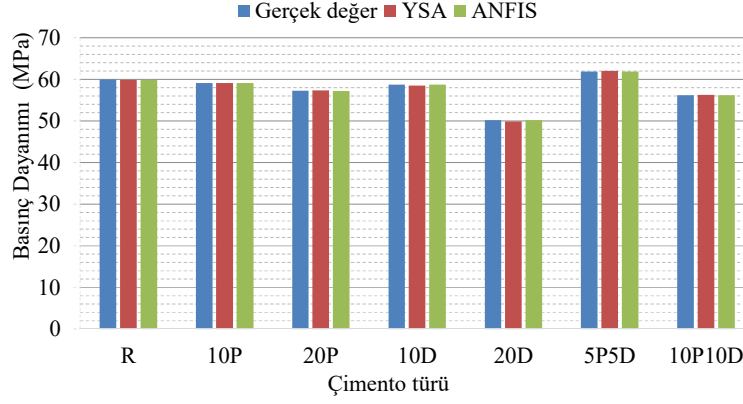
*Şekil 14. 7. hidrasyon günü için basınç dayanımları.*

7. hidrasyon gününde en büyük değer 43,6 MPa ile R kodlu çimento harcında elde edilirken, en küçük değer 28,8 MPa ile 20D kodlu çimento harcında elde edilmiştir. YSA ile 7. hidrasyon gününde tahmin edilen basınç dayanımı, referans çimento harcı ile kıyaslandığında tüm çimentolar içerisinde en fazla değişimin 0,13 MPa fark ve %0,40 hata oranıyla 20P kodlu çimento harcında, ANFIS modelinde ise en fazla değişimin 4,47 MPa farkla %16,30 hata oranıyla yine 20P kodlu çimento harcında olduğu belirlenmiştir.



*Şekil 15. 28. hidrasyon günü için basınç dayanımları.*

28. hidrasyon gününde en büyük değer 54,7 MPa ile R kodlu çimento harcında elde edilirken, en küçük değer 44,9 MPa ile 20P kodlu çimento harcında elde edilmiştir. YSA ile 28. hidrasyon gününde tahmin edilen basınç dayanımı referans çimento harcı ile kıyaslandığında tüm çimentolar içerisinde en fazla değişimin -0,21 MPa fark ve %0,46 hata oranıyla 20D kodlu çimento harcında, ANFIS modelinde ise en fazla değişimin -0,77 MPa farkla ve %1,52 hata oranıyla 10P kodlu çimento harcında olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 16.** 90. hidrasyon günü için basınç dayanımları.

90. hidrasyon gününde en büyük değer 61,9 MPa ile 5P5D kodlu çimento harcında elde edilirken, en küçük değer 50,2 MPa ile 20D kodlu çimento harcında elde edilmiştir. YSA ile 90. hidrasyon gününde tahmin edilen basınç dayanımı referans çimento harcı ile kıyaslandığında tüm çimentolar içerisinde en fazla değişimin 0,28 MPa fark ve %0,57 hata oranıyla 20D kodlu çimento harcında, ANFIS modelinde ise en fazla değişimin 0,05 MPa farkla ve %0,09 hata oranıyla 10D kodlu çimento harcında olduğu belirlenmiştir.

Her iki modelden belirlenen sonuçlar tüm hidrasyon günleri için bir bütün olarak değerlendirildiğinde, kabul edilebilir hata oranıyla basınç dayanımı değerlerine ulaşıldığı ifade edilebilir. 2. ve 7. hidrasyon günlerinde ANFIS modeli ile elde edilen en kötü tahmin değerinin bile sırasıyla %84,3 ve %83,7 olduğu, dolayısı ile kabul edilebilir sonuçlar olduğu değerlendirilebilir. Bununla birlikte 28. ve 90. hidrasyon günlerinde ise neredeyse gerçek değerlere ulaştığı görülmektedir. YSA modeli ile elde edilen sonuçlar ise tüm hidrasyon günleri için hemen hemen gerçek değerlere ulaşıldığını göstermektedir. Bu durum istatistiksel verilerle de örtüşmektedir. Bu bağlamda bu iki model içerisinde YSA modelinin, ANFIS modeline göre daha iyi bir tahmin modeli olduğu ifade edilebilir.

## **VII. SONUÇLAR**

Kademeli ileri geri yayımlı YSA ve gauss üyelik fonksiyon tipli ANFIS modelleri ile pomza ve/veya diatomit ile üretilen çimento harçlarının basınç dayanımlarının tahmini için yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara göre;

- Kademeli ileri geri yayımlı YSA ile gerçekleştirilen tahmin modelinde 2., 7., 28. ve 90. hidrasyon günlerinde en kötü tahminin bile sırasıyla %98,92, %99,87, %99,54 ve %99,43 doğrulukla sağlandığı;
- Gauss üyelik fonksiyon tipli ANFIS ile gerçekleştirilen tahmin modelinde 2., 7., 28. ve 90. hidrasyon günlerinde en kötü tahminin bile sırasıyla %84,30, %83,70, %98,48 ve %99,91 doğrulukla sağlandığı;
- Eğitim sürecindeki deneysel sonuçlar ile kademeli ileri geri yayımlı YSA ile gerçekleştirilen tahmin modelinin karşılaştırılmasında  $R^2$ , MAPE ve RMS sonuçlarının sırasıyla 0,9995, %0,647930 ve 0,30269 olarak belirlendiği ve “yüksek doğruluk” derecesine sahip ya da “çok iyi” olarak sınıflandırıldığı;
- Test sürecindeki deneysel sonuçlar ile kademeli ileri geri yayımlı YSA ile gerçekleştirilen tahmin modelinin karşılaştırılmasında  $R^2$ , MAPE ve RMS sonuçlarının sırasıyla 0,9999, %0,239045 ve 0,11581 olarak belirlendiği ve bu sonuçların kuvvetli bir biçimde doğruyu yansıttığı;

- Test sürecindeki deneysel sonuçlar ile gauss üyelik fonksiyon tipli ANFIS modeli ile elde edilen sonuçlarının kıyaslanmasında  $R^2$ , MAPE ve RMS sonuçlarının sırasıyla 0,9586, %7,445542 ve 2,845660 olarak belirlendiği ve bu sonuçların oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Bu veriler ışığında geliştirilen bu modellerin her ikisinin de faydalı ve güçlü modeller olduğu; ancak hidrasyon günlerinin tümü birlikte değerlendirildiğinde kademeli ileri geri yayımlı YSA ile gerçekleştirilen tahmin modelinden daha iyi sonuçlar elde edildiği, dolayısıyla bu model ile güvenilir basınç dayanımı tahminlerinin elde edilebildiği düşünülmektedir.

**TEŞEKKÜR:** Yazarlar, bu modelde kullanılmak üzere doktora çalışmasına ait olan deneysel verilerini paylaştan Sayın Yılmaz Koçak ve İbrahim Pınarcıya teşekkür ederler.

## **VIII. KAYNAKLAR**

- [1] M. Sarıdemir, "Prediction of compressive strength of concretes containing metakaolin and silica fume by artificial neural networks," *Advances in Engineering Software*, vol. 40, no. 5, pp. 350-355, 2009.
- [2] E. Adesanya, A. Aladejare, A. Adediran, A. Lawal, and M. Illikainen, "Predicting shrinkage of alkali-activated blast furnace-fly ash mortars using artificial neural network (ANN)," *Cement and Concrete Composites*, vol. 124, no. 104265, 2021.
- [3] P. B. Sakthivel, A. Ravichandran, and N. Alagumurthi, "Modelling and prediction of flexural strength of hybrid mesh and fiber reinforced cement-based composites using Artificial Neural Network (YSA)," *International Journal of Geomate*, vol. 10, no. 19, pp. 1623-1635, 2016.
- [4] D. J. Armaghani, and Asteris, P. G. "A comparative study of YSA and ANFIS models for the prediction of cement-based mortar materials compressive strength," *Neural Computing and Applications*, vol. 33, no. 9, pp. 4501-4532, 2021.
- [5] G. Ozcan, Y. Kocak, and E. Gulbandilar, "Compressive strength estimation of concrete containing zeolite and diatomite: an expert system implementation," *Computers and Concrete*, vol. 21, no. 1, pp. 21-30, 2018.
- [6] E. M. Golafshani, A. Behnood, and M. Arashpour, "Predicting the compressive strength of normal and High-Performance Concretes using ANN and ANFIS hybridized with Grey Wolf Optimizer," *Construction and Building Materials*, vol. 232, no. 117266, 2020.
- [7] M. J. Moradi, M. Khaleghi, J. Salimi, V. Farhangi, and A. M. Ramezaniapour, "Predicting the compressive strength of concrete containing metakaolin with different properties using ANN," *Measurement*, vol. 183, no. 109790, 2021.
- [8] M. Ahmad, K. Rashid, Z. Tariq, and M. Ju, "Utilization of a novel artificial intelligence technique (ANFIS) to predict the compressive strength of fly ash-based geopolymer," *Construction and Building Materials*, vol. 301, no. 124251, 2021.
- [9] M. I. Waris, V. Plevris, J. Mir, N. Chairman, and A. Ahmad, "An alternative approach for measuring the mechanical properties of hybrid concrete through image processing and machine learning," *Construction and Building Materials*, vol. 328, no. 126899, 2022.
- [10] Z. Pei, and Y. Wei, "Prediction of the bond strength of FRP-to-concrete under direct tension by ACO-based ANFIS approach," *Composite Structures*, vol. 282, no. 115070, 2022.

- [11] U. K. Sevim, H. H. Bilgic, O. F. Cansiz, M. Ozturk, and C. D. Atis, "Compressive strength prediction models for cementitious composites with fly ash using machine learning techniques," *Construction and Building Materials*, vol. 271, no. 121584, 2021.
- [12] T. Bhavani Chowdary, and V. Ranga Rao, "Design and Analysis of Lightweight Alkali-Activated Slag and Fly Ash Geopolymer Mortars using ANFIS-SSO," *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, pp. 1-14, 2021.
- [13] Çimento- Bölüm 1: Genel Çimentolar Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartlar Enstitüsü TS EN 197-1, 2012.
- [14] Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini, Türk Standartlar Enstitüsü TS EN 196-1, 2016.
- [15] I. Mansouri, and O. Kisi, "Prediction of debonding strength for masonry elements retrofitted with FRP composites using neuro fuzzy and neural network approaches," *Composites Part B: Engineering*, vol. 70, pp. 247-255, 2015.
- [16] M. H. Atasoy, "Beton basınç problemlerinin çözümlerinde SPSS ve YSA kullanılması," Yüksek Lisans Tezi, Matematik, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep, Türkiye, 2015.
- [17] F. Bayır, "Yapay sinir ağları ve tahmin modellemesi üzerine bir uygulama," Yüksek Lisans Tezi, İşletme, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2006.
- [18] K. K. Çevik, and E. Dandıl, "Yapay sinir ağları için net platformunda görsel bir eğitim yazılımının geliştirilmesi," *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, c. 5, s. 1, ss. 19-28. (2012).
- [19] E. Gulbandilar, and Y. Kocak, "Application of expert systems in prediction of flexural strength of cement mortars," *Computers and Concrete*, vol. 18, no. 1, pp. 1-16, 2016.
- [20] S.B. Özen, "Kaski atık su arıtma verilerinin yapay sinir ağları ve bulanık mantık yöntemleri ile tahmin edilmesi," Yüksek Lisans Tezi, İnşaat Mühendisliği, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 2018.
- [21] A. Shohda, M. A. Ali, G. Ren, J. G. Kim, and M. A. E. H. Mohamed, "Application of Cascade Forward Backpropagation Neural Networks for Selecting Mining Methods," *Sustainability*, vol. 14, no. 635, 1-14, 2022.
- [22] D. S. Badde, A. K. Gupta, and V. K. Patki, "Cascade and feed forward back propagation artificial neural network models for prediction of compressive strength of ready mix concrete," *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 1-6, 2013.
- [23] R. Temel, "Uçak Kara Kutusundan Alınan Veriler Kullanılarak Hücüm Açısı Ve Mach Sayısının YSA ve ANFIS ile Tahmini," Yüksek Lisans Tezi, Sivil Havacılık, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye, 2017.
- [24] K. A. Aali, M. Parsinejad, and B. Rahmani, "Estimation of Saturation Percentage of Soil Using Multiple Regression, YSA, and ANFIS Techniques," *Computer and Information Science*, vol. 2, no. 3, pp. 127-136, 2009.
- [25] J. S. Jang, "Input selection for ANFIS learning," *In Proceedings of IEEE 5th International Fuzzy Systems*, vol. 2, pp. 1493-1499, New Orleans, LA, USA, 1996.




[26] R. Acar, "Akarsulardaki Sediment Taşınımının Yapay Zekâ Uygulamaları Kullanılarak Tespiti," Yüksek Lisans Tezi, İnşaat Mühendisliği, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2019.



# Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

## Optimal Control for A SEIR Epidemiological Model Under the Effect of Different Incidence Rates

 Derya AVCI <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Mathematics, Balıkesir University, 10145, Balıkesir, TÜRKİYE

\* Corresponding author's e-mail address: dkaradeniz@balikesir.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1076222

### ABSTRACT

In this study, optimal control problem for a fractional SEIR epidemiological model under the effect of bilinear and saturate incidence rate functions is investigated. These rates play an important role in the realistic modeling of an epidemic by describing the interaction between susceptible and infected individuals of a population. This interaction is highly decisive in whether the disease will turn into a pandemic or not. Therefore, these functions can be defined in different forms depending on the course of the epidemic. The model discussed in this study is defined in terms of Caputo. Dimensional compatibility is guaranteed before posing the optimal control problem. The main objective of the proposed optimal control problem is to minimize the number of infected individuals and the cost of education given to susceptible individuals as a preventive measure. Euler-Lagrange equations corresponding to the optimality conditions of the considered model are first determined by Hamiltonian's formalism. Afterward, the optimal system with right and left fractional Caputo derivatives are solved numerically by the forward-backward sweep method combined with the fractional Euler method. Optimal solutions are interpreted graphically for varying values of the incidence rate coefficients and the fractional parameter. According to the simulation results, it is seen that the education given to susceptible individuals is significantly effective in slowing down the epidemic.

**Anahtar Kelimeler:** Optimal control, Hamiltonian formalism, Caputo fractional derivative, SEIR model, Bilinear incidence rate, Saturated incidence rate, Forward-backward sweep method, Fractional Euler method.

## Farklı İnsidans Oranlarının Etkisi Altında Bir SEIR Epidemiyolojik Modelinin Optimal Kontrolü

### ÖZET

Bu çalışmada, bilineer ve doymuş insidans hızı fonksiyonlarının etkisi altında bir kesirli SEIR salgın modeli için optimal kontrol problemi incelenmiştir. Bu oranlar, bir popülasyonun duyarlı ve enfekte bireyleri arasındaki etkileşimi tanımlayarak bir salgının gerçekçi modellenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu etkileşim, hastalığın pandemiye dönüşüp dönüşmeyeceği konusunda oldukça belirleyicidir. Dolayısıyla bu fonksiyonlar salgının seyrine göre farklı şekillerde tanımlanabilir. Bu çalışmada, bilineer ve doymuş insidans fonksiyonlarının etkileri tartışılmaktadır. İncelenen epidemiyolojik model, Caputo kesirli türevlidir. Optimal kontrol problemini ortaya koymadan önce boyutsal uyumluluk garanti edilir. Önerilen optimal kontrol probleminin temel amacı, enfekte birey sayısını ve duyarlı bireylere önleyici tedbir olarak verilen eğitimin maliyetini en aza indirmektir. Bu amaçla öncelikle ele alınan modelin optimallik koşullarına karşılık gelen Euler-Lagrange denklemleri hesaplanır. Daha sonra sağ ve sol kesirli Caputo türevli optimal sistem, kesirli Euler yöntemi ile birleştirilmiş ileri-geri süpürme yöntemi ile sayısal olarak çözülmüştür. Simülasyon sonuçlarına göre duyarlı bireylere verilen eğitimin salgının yavaşlatılmasında önemli ölçüde etkili olduğu görülmektedir.

**Keywords:** Optimal kontrol, Hamilton formülü, Caputo kesirli türevi, SEIR modeli, Bilineer insidans oranı, Doymuş insidans oranı, İleri-geri süpürme yöntemi, Kesirli Euler yöntemi.

# **I. INTRODUCTION**

Predicting the course of epidemic diseases in a population and how to control them are the main research topics of mathematical epidemiology [1-3]. Epidemiological diseases can be quite deadly as experienced from the COVID-19. Therefore, global analysis of epidemics should be done with mathematical models as well as experimental studies. Because making predictions about the course of the epidemic based on the solutions of mathematical models is economical in many respects. For this, both the compartments of the disease and the model should be well defined. That's why models are open to continuous improvement. The dynamics of the epidemiological models may vary depending on the type of disease, the genus of population, and the environment in which they live.

Integer-order systems have always been used to model epidemiological diseases. However, the ability of fractional derivatives to describe the heritability and memory features inherent in epidemiological diseases has made fractional-order models remarkable, especially in recent years. As seen during the COVID-19 epidemic, decreasing infected individuals may take a long period of time depending on the development of vaccination strategies and treatment methods. In this sense, fractional-order systems, thanks to their nonlocal description, can model the long-tailed damping behavior of the disease quite realistically. Among them, Ertürk and Kumar [4] discussed the numerical existence and uniqueness of the solutions for a fractional COVID-19 model in terms of generalized Caputo derivative, and also obtained numerical solutions by Diethelm's predictor-corrector algorithm. Dokuyucu and Dutta [5] studied on the existence and uniqueness of solutions for an Ebola disease modelled by Caputo-Fabrizio fractional derivative, and calculated numerical solutions by Atangana-Owolabi algorithm based on predictor-corrector method. Naik et al. [6] researched system analysis and numerical solutions of a COVID-19 epidemic model in terms both of Caputo and Atangana-Baleanu derivatives. Akgül et al. [7] also investigated system analysis and numerical solutions for a model in terms of fractal fractional derivative for COVID-19 epidemic. Gao et al. [8] have recently developed a fractional-order model, taking into account the individuals who were not reported for the COVID-19 outbreak, and proposed a modified predictor-corrector method to solve this model numerically. Veerasha et al. [9] have considered a fractional-order SIR model for childhood disease which is unfortunately still deadly in many undeveloped countries, and solved the system by combining Laplace transform and q-homotopy analysis method. From a similar point of view, Gao and Baskonus [10] have recently developed a fractional-order model representing wave behavior in computer virus propagation and comparatively evaluated the solutions by applying the natural transform method and the variational iteration method.

In mathematical epidemiology, SIR [11,12], SEIR [13,14], SEIQR [15,16] models are the basis of examining the course of epidemics. All other models emerge from the development of these basic models according to the nature of the disease. Among them, the models in which various treatment strategies are adapted as control functions are quite remarkable. Introducing the optimal treatment strategies for an epidemic is as important as mathematical modeling the spread of the disease [17]. These strategies can include single or combined treatment methods, preventive measures such as vaccination, public awareness training, and cost expenditures. All these strategies act as control functions within the model. What is important here is how and for which purpose these control functions are adapted to the model. As is known, the treatment costs of many types of diseases are quite high. In addition, treatment methods can not only be beneficial to patients but also cause devastating effects that can be noticed with a series of experiences. Considering all these, the necessity of researches on mathematical models with control strategies is undeniable, as it is economical, saves time, and prevents unpredictable damage to the patient. Mathematically, optimal control studies proceed through two objectives: determining the cost function and foundation of optimality conditions [18]. In epidemic models, both the determination of the objective function and the adaptation of the optimal control variables to the system can vary greatly according to the course of the disease. Therefore, each optimal control scenario should be analyzed separately. In addition to suggesting an optimal control problem, methods such as treatments or vaccines whose effects are taken into account in some studies are included with a fixed ratio of compartments in the system [19,20]. In other words,

the rate of the population currently vaccinated is taken into account. This is a frequently used perspective, especially when developing a new model fitting the experimental data. This represents the existing situation when the necessary measures have been taken. However, since vaccination is considered as a control function, not a fixed rate in optimal control problems, the answer to the question of what rate should be vaccinated to minimize the number of infected individuals is sought. Apart from all these, examining the chaotic behavior of diseases and bifurcation analysis is a separate and a frequently studied research topic [21-25].

For the epidemiological models, the interaction between the susceptible and infected individuals is given by a functional relation called the incidence rate. This is a critique factor that significantly affects the behavior of the disease. Because what actually makes a disease epidemic or not is the rate of interaction of S and I individuals with each other. This relationship has been revealed and examined with different functionals. Among the most commonly used are: the standard bilinear type  $\beta IS$  [26]; saturated type presented by Anderson and May [27]; specific nonlinear type introduced by Beddington [28] and DeAngelis [29] and modified nonlinear type considered by Gui-Hua Li and Yong-Xin Zhang [30].

In the recent studies on fractional-order systems under the incidence rate effect, there are tuberculosis infection model with nonlinear incidence rate [31], influenza disease modelled with half saturated incidence function [32], and a fractional SEIR model in terms of a nonlinear incidence rate [33], etc. The common considered incidence rate in the epidemiological models is the bilinear function because of its computational convenience. Using the bilinear incidence rate makes more sense for modeling only the early phases of an epidemic. But, for example, since saturation rate includes behavioral changes and population effects of infected individuals due to the parameters in its definition, it can avoid unlimited exposure of susceptible individuals to infected individuals when appropriate parameters are selected. Or, in complex models where epidemics become more chaotic, incidence rate functions with higher nonlinearity may be more appropriate. In other words, the choice of this function is completely related to the disease to which the model corresponds.

Despite the importance of analyzing all aspects of fractional-order systems with incidence rate effect, the researches for their optimal control unfortunately only tend back to the last few years. For example, Shi et al. [34] have presented the system analysis and the optimal control design for a fractional tuberculosis model with saturated incidence rate. Even the optimal control of the integer-order model of this disease studied by Baba et al. [35] is rather new. Zarin et al. [36] have discussed the dynamics and optimal control of virus spreading among the rabies under the effect of convex incidence rate. Similarly, Khan et al. [37] have studied on the existence and uniqueness of the solutions, stability analysis, and optimal control of a fractional COVID-19 model with a convex incidence ratio. Boukhouima et al. [38] have researched the optimal control problem and stability analysis of a fractional-order model with general incidence rate effect for HIV-AIDS model.

The present work examining the optimal control problem is based on the model discussed by Khan et al. [33]. Research on systems in the literature progress under different perspectives. A significant number of them, such as [33], are interested in the systems for determining equilibrium points and performing stability analysis of them at these points. However, another issue that is as important as analyzing the dynamic properties of systems is the enhancement of control strategies. This is very important in terms of mathematically investigating the effects of vital preventive or treatment measures in controlling epidemics that threaten public health significantly. Each treatment method acts on the model as a control variable. As mentioned above, developing various control strategies on models saves time and treatment costs by developing predictions about the course of disease corresponding to the model. All this constitutes the motivation for the present study. On the other hand, the effect of the incidence rate on the optimal control problem constitutes the second motivation of this study. The nonlinearity of the incidence rate function can be considered in many types as it represents the future status of a disease in a population. For example, the course of the COVID 19 outbreak in the UK and India is not the same due to many factors, and this needs to be represented by different incidence rates while modeling the disease. The aim of our study is not to develop a new model that represents a set of experimental results. The incidence rates in our model have already been discussed in [33] in terms of the stability analysis of the system. In here, we purpose to introduce a control strategy for this uncontrolled model and make a comparison by investigating the

effect of the same incidence rates on it. In optimal control problems, the optimality conditions represented by the Euler-Lagrange equations are obtained with either Lagrangian or Hamiltonian functionals. Hamilton's formalism is applied for the current work. We apply the fractional Euler method to obtain the numerical solution of the optimal system. For this, numerical algorithms have been performed in the MATLAB program. The results are compared for the controlled and uncontrolled systems according to the incidence rates and fractional-order parameters.

The outline of the study is as follows. In the 2<sup>nd</sup> section, basic definitions and theorems are reminded. Problem formulation and numerical solutions are included in Section 3. Consequently in Section 4, the numerical results are held and evaluated, and a brief foresight is given for the future studies on this subject.

## II. PRELIMINARIES

**Definition 2.1.** [39] Let  $\psi \in C[a, b]$  and  $\alpha \in [m-1, m)$  ( $m \in \mathbb{N}$ ), the left and right sided Caputo fractional derivatives are as follows:

$${}^c D_a^\alpha \psi(t) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_a^t (t-\tau)^{m-\alpha-1} \left( \frac{d}{d\tau} \right)^m \psi(\tau) d\tau, \quad (1.1)$$

$${}^c D_b^\alpha \psi(t) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_t^b (\tau-t)^{m-\alpha-1} \left( -\frac{d}{d\tau} \right)^m \psi(\tau) d\tau, \quad (1.2)$$

where  $\Gamma(\alpha)$  is the Euler's gamma function.

The fact that the Caputo derivative of the constant is zero and the integral transformation of this derivative requires physically interpretable integer-order initial conditions has made it widely used in engineering applications such as control theory. The main difference that separates the fractional optimal control problem from the classical one is that both right-handed and left-handed fractional derivatives are included in the optimal system. This makes the numerical techniques for the fractional optimal systems more difficult than the classical ones. The notion of optimal control for a fractional-order dynamical system described with Riemann-Liouville derivative was first introduced by Agrawal [40]. Optimality conditions for a dynamical system in terms of Caputo fractional derivative was also firstly presented by Agrawal [41].

The main purpose of an optimal control problem (OCP) for a fractional-order system is to find the optimal control function  $u(t)$  optimizing the following performance index

$$J(u) = \int_0^1 p(x, u, t) dt, \quad (1.3)$$

subjected to the fractional-order dynamical system

$${}^c D_t^\alpha x(t) = q(x(t), u(t), t), \quad (1.4)$$

and the initial condition

$$x(0) = x_0, \quad (1.5)$$

where  $x(t)$  and  $u(t)$  denote the state and control functions,  $p$  and  $q$  are known functions. Thus, the necessary optimality conditions obtained by the Hamiltonian formalism are as follows:

$${}^c D_t^\alpha x = \frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad (\text{state equation}), \quad (1.6)$$

$${}^c D_t^\alpha \lambda = \frac{\partial H}{\partial x} \quad (\text{co-state equation}), \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial u} = 0. \quad (\text{control equation}) \quad (1.8)$$

The optimal system (1.6)-(1.8) is determined by the fundamental relations of variational calculus and the integration by parts formula for fractional operators. In addition to the given initial condition  $x(0)$ , the final value of co-state (Lagrange/adjoint) variable  $\lambda(1)$  known as transversality condition is

needed to get the solution of the optimality conditions (1.6)-(1.8). The calculation of this value is inevitable in the solution process.

Unlike the classical theory, the optimality conditions arising in the FOCPs are constructed in terms of left and right sided fractional derivatives, regardless of the type of fractional operator. This requires introducing the numerical methods to solve the optimal system. The most commonly used numerical methods for FOCPs can be briefly given as follows:

- Diethelm's Predictor-Corrector method [42], which is applied in combination with the Forward-Backward sweep algorithm.
- The Fractional Euler Method (FEM) [43], which has been applied by changing the direction of the fractional derivative in optimality conditions for the control function from right to left. This method does not require the calculation of corrector terms. This feature provides computational ease in the development of algorithm. For this computational simplicity, we prefer to apply this method in the current study.
- Numerical approximations with various families of orthogonal polynomials [44].

It should also be noted that there are not numerous numerical methods for FOCPs.

The incidence rate function  $F(S, I)$  represents the interaction concentration of susceptible and infected individuals. This function is continuously differentiable and satisfies the following properties [45]:

1. For  $\forall I \geq 0$ ,  $F(0, I) = 0$ ,
2. For  $\forall S > 0$  and  $\forall I \geq 0$ ,  $F_s(S, I) > 0$ ; i.e.  $F$  is monotonously increasing due to  $S$ ,
3. For  $\forall S, I \geq 0$ ,  $F_I(S, I) \leq 0$ ; i.e.  $F$  is monotonously non-increasing due to  $I$ .

**Table 1.** Some important incidence rate functions in the literature

<i>Types of <math>F(S, I)</math></i>	<i>Description</i>	<i>Reference Studies</i>
Bilinear	$\beta SI$	[26]
Saturated	$\frac{\beta SI}{1 + a_1 I}$	[35,46]
Beddington- DeAngelis	$\frac{\beta SI}{1 + a_1 S + a_2 I}$	[28,29]
Convex	$\beta SI(1 + \delta I)$	[36]
Harmonic mean type	$\frac{\beta SI}{S + I}$	[47]
Crowley–Martin	$\frac{\beta SI}{(1 + \alpha S)(1 + \gamma I)}$	[48]
Hattaf et. al. (A specific type)	$\frac{\beta SI}{1 + \delta_1 S + \delta_2 I + \delta_3 SI}$	[49]

### **III. FORMULATION OF THE PROBLEM**

In the present study, our purpose is to introduce the optimal control strategy for a fractional SEIR model under the effects of two separate incidence rate functions. The considered model without control strategy is as follows [33]:

$$\begin{cases} {}^C_0 D_t^\alpha S(t) = \Lambda - F(S, I) + \mu_1 I + \theta R, \\ {}^C_0 D_t^\alpha E(t) = F(S, I) - (d + \tau) E, \\ {}^C_0 D_t^\alpha I(t) = \tau E - (d + \mu_1 + \mu_2 + \delta) I, \\ {}^C_0 D_t^\alpha R(t) = \mu_2 I - (d + \theta) R. \end{cases} \quad (1.9)$$

The descriptions of system coefficients are listed in Table 2. The parameter values in [33] are used to compare the effect of the control function on the system (1.9).

**Table 2.** Description of parameter for the system (1.9)

Paramaters	Description
$\Lambda :$	The constant recruitment rate for the susceptible individuals.
$d :$	The rate of natural death
$\tau :$	The rate of transition from exposed to infected individuals
$\mu_1 :$	The rate of transition from infected to the susceptible individuals
$\mu_2 :$	The recovery rate of infected individuals
$\delta :$	Mortality rate in the infected individuals
$\theta :$	The rate of immunized individuals in the recovered compartment
$F(S, I)$	The incidence rate function, which denotes the rate at which the suspect becomes infected and joins in the exposed individuals.

First, let us construct the OCP on the model (1.9), which aims both of minimizing the number of infected individuals and the cost of training. It is our assumption so that it can be introduced for the future researches. For example, it may be the cost of vaccination or treatment methodologies. We are inspired by study [50] while constructing the OCP. The determination of OCP is not unique because it depends on the objective function.

Thus, our objective functional (performance index) is

$$\min \rightarrow J(u) = \int_0^{t_f} \left[ I(t) + \frac{1}{2} \omega u^2(t) \right] dt, \quad (1.10)$$

where the control function  $u(t)$  means the rate of susceptible individuals being educated at any time  $t$ ,  $\omega$  is the positive weight which can be chosen to offset the cost due to the importance of the target feature, and  $t_f$  denotes the final time of the control. The admissible set of control functions is defined as  $U = \{u(t) : 0 \leq u \leq 1, t \in [0, t_f]\}$ . Before formulating the optimal control problem, we ensure the dimension consistency in the model [51]. Thus, the improved model to which the control parameter is adapted is as follows:

$$\begin{cases} {}^C_0 D_t^\alpha S(t) = \Lambda^\alpha - F^\alpha(S, I) + \mu_1^\alpha I + \theta^\alpha R - uS, \\ {}^C_0 D_t^\alpha E(t) = F^\alpha(S, I) - (d^\alpha + \tau^\alpha) E, \\ {}^C_0 D_t^\alpha I(t) = \tau^\alpha E - (d^\alpha + \mu_1^\alpha + \mu_2^\alpha + \delta^\alpha) I, \\ {}^C_0 D_t^\alpha R(t) = \mu_2^\alpha I - (d^\alpha + \theta^\alpha) R + uS. \end{cases} \quad (1.11)$$

To determine the optimality conditions (1.6)-(1.8), which are calculated by Pontryagin's maximum principle, we define the Hamiltonian function which is a functional used to solve an optimal control problem for a fractional-order dynamical system [18]:

$$\begin{aligned} H = & I + \frac{1}{2} \omega u^2(t) + \lambda_1 \{ \Lambda^\alpha - F^\alpha(S, I) + \mu_1^\alpha I + \theta^\alpha R - uS \} + \lambda_2 \{ F^\alpha(S, I) - (d^\alpha + \tau^\alpha) E \} \\ & + \lambda_3 \{ \tau^\alpha E - (d^\alpha + \mu_1^\alpha + \mu_2^\alpha + \delta^\alpha) I \} + \lambda_4 \{ \mu_2^\alpha I - (d^\alpha + \theta^\alpha) R + uS \}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

where  $\lambda_i (i=1,2,3,4)$  are the co-state variables. Hamiltonian function describes the relationship between the state and control variables. This is done with the help of the Lagrange multiplier, which has no physical meaning but only serves as a tool. Thus, Hamiltonian establishes the relation between the dynamical system and the objective function.

Using the Hamiltonian function (1.12) and the optimality condition (1.7), the adjoint system is handled in the following form:

$$\begin{cases} {}^c D_{t_f}^\alpha \lambda_1(t) = -\lambda_1(t) \left( \frac{\partial F^\alpha}{\partial S} + u(t) \right) + \lambda_2(t) \frac{\partial F^\alpha}{\partial S} + \lambda_4(t) u(t), \\ {}^c D_{t_f}^\alpha \lambda_2(t) = -\lambda_2(t) (d^\alpha + \tau^\alpha) + \lambda_3(t) \tau^\alpha, \\ {}^c D_{t_f}^\alpha \lambda_3(t) = -\lambda_1(t) \left( S \frac{\partial F^\alpha}{\partial I} - \mu_1^\alpha \right) + \lambda_2(t) S \frac{\partial F^\alpha}{\partial I} - \lambda_3(t) (d^\alpha + \mu_1^\alpha + \mu_2^\alpha + \delta^\alpha) + \lambda_4(t) \mu_2^\alpha + 1, \\ {}^c D_{t_f}^\alpha \lambda_4(t) = \lambda_1(t) \theta^\alpha - \lambda_4(t) (d^\alpha + \theta^\alpha). \end{cases} \quad (1.13)$$

Before creating the numerical algorithm, we consider converting the right-handed derivatives in (1.13) to the left-handed derivatives. For this, we use the following property.

**Lemma 3.1.** [42] For  $\alpha \in (0,1]$ , the relation between the right and left-sided Caputo fractional derivatives of a given function  $\varphi(t)$  is given by

$${}^c D_{t_f}^\alpha \varphi(t) = {}^c D_t^\alpha \varphi(t_f - t). \quad (1.14)$$

Then, we can rewrite the adjoint system (1.13) as below

$$\begin{cases} {}^c D_t^\alpha \lambda_1(t_f - t) = -\lambda_1(t_f - t) \left( \frac{\partial F^\alpha}{\partial S} + u(t_f - t) \right) + \lambda_2(t_f - t) \frac{\partial F^\alpha}{\partial S} + \lambda_4(t_f - t) u(t_f - t), \\ {}^c D_t^\alpha \lambda_2(t_f - t) = -\lambda_2(t_f - t) (d^\alpha + \tau^\alpha) + \lambda_3(t_f - t) \tau^\alpha, \\ {}^c D_t^\alpha \lambda_3(t_f - t) = -\lambda_1(t_f - t) \left( S \frac{\partial F^\alpha}{\partial I} - \mu_1^\alpha \right) + \lambda_2(t_f - t) S \frac{\partial F^\alpha}{\partial I} - \lambda_3(t_f - t) (d^\alpha + \mu_1^\alpha + \mu_2^\alpha + \delta^\alpha) \\ \quad + \lambda_4(t_f - t) \mu_2^\alpha + 1, \\ {}^c D_t^\alpha \lambda_4(t_f - t) = \lambda_1(t_f - t) \theta - \lambda_4(t_f - t) (d^\alpha + \theta^\alpha). \end{cases} \quad (1.15)$$

Thus, 8 nonlinear equations constituting the state (1.11) and co-state (1.15) systems are in terms of left-sided fractional derivatives. It means that rearranged form of adjoint system brings computational ease while coding the algorithm.

Finally, the optimality condition (1.8) gives the optimal control function:

$$u(t) = \min \left\{ \max \left\{ \frac{(\lambda_1(t) - \lambda_4(t)) S(t)}{\omega}, 0 \right\}, 1 \right\}. \quad (1.16)$$

In the numerical simulations, we illustrate all the comparative results for the bilinear and saturated incidence functions. We discuss existing incidence functions in order to make various comparisons with the uncontrolled version of the model [33]. In the next section, however, we avoid computational repetition by using a general expression for incidence rate function  $F^\alpha$  for the sake of simplicity while giving the algorithm. In fact,  $F^\alpha$  refers to  $\beta^\alpha SI$  for the bilinear and  $\frac{\beta^\alpha SI}{1 + a_1^\alpha I}$  for the saturated incidence functions when obtaining the simulations. As previously stated, there are many different



options for incidence rate functions depending on the problem description. It means that the present model or any epidemic model can be analyzed for other type incidence rate functions.

## IV. NUMERICAL RESULTS AND DISCUSSION

### A. Numerical Algorithm

As mentioned before, there are a limited number of methods used to solve fractional OCPs. Among them, the Forward-Backward Sweep Method (FSBM) combined with Fractional Euler Method (FEM) is used in the present study because it is a direct method without perturbation, does not require additional constraints or assumptions and also a correction algorithm. FSBM ensures that the optimal system depending on the state and co-state variables is divided into two separate systems and one is solved by using the last results of the other until convergence is achieved. We implement the algorithm using MATLAB software. The steps of the method adapted to the system are as follows:

**Step 1:** Define the initial conditions  $S(t_0) = S_{t_0}, E(t_0) = E_{t_0}, I(t_0) = I_{t_0}, R(t_0) = R_{t_0}$  and the system parameters.

**Step 2:** Divide the time interval  $[t_0, t_f]$  into subintervals of length  $h = \frac{t_f - t_0}{N}$ . Hence denote each time node with  $t_n = t_0 + nh, n = 0, 1, \dots, N$ .

**Step 3:** Compute the control function  $u(t_n) = \frac{(\lambda_1(t_n) - \lambda_4(t_n))S(t_n)}{\omega}, n = 0, 1, 2, \dots, N$ . In this step, initial value of control function can be computed by the initial condition  $(S_{t_0}, E_{t_0}, I_{t_0}, R_{t_0})$  and also the transversality conditions for  $\lambda_i(t), i = 1, 2, 3, 4$ .

**Step 4:** Solve the state functions by applying FEM as follows:

$$\begin{cases} S(t_n) = S_{t_0} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \sum_{m=0}^{n-1} c_{n,m} [\Lambda^\alpha - F^\alpha(S(t_m), I(t_m)) + \mu_1^\alpha I(t_m) + \theta^\alpha R(t_m) - uS(t_m)], \\ E(t_n) = E_{t_0} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \sum_{m=0}^{n-1} c_{n,m} [F^\alpha(S(t_m), I(t_m)) - (d^\alpha + \tau^\alpha)E(t_m)], \\ I(t_n) = I_{t_0} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \sum_{m=0}^{n-1} c_{n,m} [\tau^\alpha E(t_m) - (d^\alpha + \mu_1^\alpha + \mu_2^\alpha + \delta^\alpha)I(t_m)], \\ R(t_n) = R_{t_0} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \sum_{m=0}^{n-1} c_{n,m} [\mu_2^\alpha I(t_m) - (d^\alpha + \theta^\alpha)R(t_m) + uS(t_m)], \end{cases} \quad (1.17)$$

where  $n = 0, 1, \dots, N$ , and  $m = 1, 2, \dots, N$ . Also, the coefficient  $c_{n,m}$  is described by

$$c_{n,m} = (m - n)^\alpha - (m - n - 1)^\alpha. \quad (1.18)$$

**Step 5:** Solve the co-state functions by applying FEM as follows:

$$\left\{ \begin{array}{l}
\lambda_1(t_f - t_{N-m-1}) = \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{n=0}^m c_{n,m+1} \left[ -\lambda_1(t_f - t_{N-n}) \left( \frac{\partial F^\alpha}{\partial S}(t_f - t_{N-n}) + u(t_f - t_{N-n}) \right) \right. \\
\quad \left. + \lambda_2(t_f - t_{N-n}) \frac{\partial F^\alpha}{\partial S}(t_f - t_{N-n}) + \lambda_4(t_f - t_{N-n}) u(t_f - t_{N-n}) \right], \\
\lambda_2(t_f - t_{N-m-1}) = \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{n=0}^m c_{n,m+1} \left[ -\lambda_2(t_f - t_{N-n}) (d^\alpha + \tau^\alpha) + \lambda_3(t_f - t_{N-n}) \tau^\alpha \right], \\
\lambda_3(t_f - t_{N-m-1}) = \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{n=0}^m c_{n,m+1} \left[ -\lambda_1(t_f - t_{N-n}) \left( S(t_f - t_{N-n}) \frac{\partial F^\alpha}{\partial I}(t_f - t_{N-n}) - \mu_1^\alpha \right) \right. \\
\quad \left. + \lambda_2(t_f - t_{N-n}) S(t_f - t_{N-n}) \frac{\partial F^\alpha}{\partial I}(t_f - t_{N-n}) \right. \\
\quad \left. - \lambda_3(t_f - t_{N-n}) (d^\alpha + \mu_1^\alpha + \mu_2^\alpha + \delta^\alpha) + \lambda_4(t_f - t_{N-n}) \mu_2^\alpha + 1 \right], \\
\lambda_4(t_f - t_{N-m-1}) = \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{n=0}^m c_{n,m+1} \left[ \lambda_1(t_f - t_{N-n}) \theta^\alpha - \lambda_4(t_f - t_{N-n}) (d^\alpha + \theta^\alpha) \right],
\end{array} \right. \quad (1.19)$$

where the  $c_{n,m+1}$  is given in the Step 4.

**Step 6:** Using the iterative values of state and co-state functions obtained in Step 4 and Step 5, update the values of control function calculated in Step 3.

**Step 7:** Set the tolerance values for the errors of state and co-state functions. Then, end the calculation if the difference between consecutive values is close enough to remain within these tolerance ranges. The results thus obtained are optimal solutions.

## B. Simulation Results

As we mentioned earlier, we build the OCP on the fractional SEIR model whose stability analysis was studied by Khan et al. [33]. Therefore, we use the parameter assumptions of this study to better interpret the effect of control on the system. The parameter values used are as follows:  $\Lambda = 0.8$ ,  $a_1 = 0.1$ ,  $\mu_1 = 0.02$ ,  $\mu_2 = 0.02$ ,  $\beta = 0.00004$ ,  $d = 0.001$ ,  $\tau = 0.02$ ,  $\delta = 0.004$ . To make a realistic comparison of the control effect, the initial condition  $(S_{t_0}, E_{t_0}, I_{t_0}, R_{t_0}) = (100, 60, 10, 0)$  in [33] is considered. The importance of the initial population is undeniable when developing a new model based on the results of an experimental study. However, this is outside the scope of the present study. The initial time is  $t_0 = 0$ . The duration time of the control's effectiveness on the system is taken to be  $t_f = 100$  days. The reproduction number  $R_0$ , which is the threshold parameter for the disease to turn into an pandemic, significantly determines the effectiveness of the control on the model. This parameter has already been determined as  $R_0 = \frac{\Lambda\beta\tau}{d(d+\tau)(d+\mu_1+\mu_2+\delta)}$  by Khan et al. [33] for the

stability analysis of the system. Depending on this parameter, there are three cases for the course of an epidemic disease: If  $R_0 < 1$ , the disease disappears after a short time; If  $R_0 = 1$ , the disease is endemic; If  $R_0 > 1$ , the disease turns into a pandemic. These probabilities are emerged due to the problem parameters defining the  $R_0$  number. For example, the values  $\beta = 0.004$  and  $\beta = 0.00004$  are used in the numerical simulations. These are constants chosen not arbitrarily but to give  $R_0 > 1$  and  $R_0 < 1$  respectively.

In our problem, we consider the control function  $u(t)$  as a preventive measure. Therefore, we assume control as education given to the susceptible population about the disease. The numerical

results obtained should be examined under this assumption. It means that the numerical results and their interpretations will be completely different for different control scenarios.

Firstly, in Figures 1 and 2, we examine the dependence of the system with and without control on the  $\beta$  parameter. In Figures 1 and 2, we arbitrarily chose the fractional parameter  $\alpha = 0.9$ . For the value of  $\beta = 0.004$ , that is, in the case of a pandemic, there is a faster decrease in the number of susceptible individuals under the effect of bilinear incidence rate compared to the saturated incidence rate in the uncontrolled system. In other words, for the uncontrolled model, susceptible individuals experience compartment changes by being affected by the disease more rapidly in the bilinear interaction. While susceptible individuals approach almost zero on the 100<sup>th</sup> day in bilinear interaction, it is more than 50 in the saturated effect. Similarly, while the number of exposed individuals under the bilinear effect exceeds 100, this number remains around 80 in the saturated effect. For both of the bilinear and saturated cases, because in the early stages of the disease, it is not immediately possible to provide education to individuals about the disease and the vaccine has not yet been developed. For this reason, an increase in the number of infected individuals is observed until a certain time in both controlled and uncontrolled cases. In these figures, for the uncontrolled system and in the case of a pandemic (for  $\beta = 0.004$ ), the number of infected in bilinear interaction increases to over 40 on the 100<sup>th</sup> day, while it remains between 30 and 35 in saturated interaction. It means that the transmission rate of the disease represented by the discussed model is higher in the case of the bilinear effect compared to the saturation. In other words, susceptible individuals become infected more rapidly in the bilinear effect. This may be the reason why the bilinear effect is mostly considered in COVID-19 disease models.

We see from the Figures 1 and 2 that in a pandemic case (for  $\beta = 0.004$ ), for the controlled system, there is a rapid decrease for the susceptible individuals in the 1<sup>st</sup> week of disease for both incidence and saturated incidence rate effects. However, in the controlled case, unlike the uncontrolled, most of the susceptible individuals pass into the recovered compartment, while a small number of individuals pass into the exposed or infected individual compartments. Again, in the case of a pandemic (for  $\beta = 0.004$ ), the decrease in the number of infected individuals in the controlled system is also quite remarkable. This means that our control strategy has been quite effective in reducing the number of infected individuals. If we remember the performance index (1.10), we aim to minimize two factors: the number of infected individuals and the cost of education. Again, in the case of a pandemic, the decrease in the number of individuals exposed to the disease, thanks to the education as a preventive, shows the effectiveness of the measure taken. Since people cannot predict how deadly the disease is before it turns into an epidemic, even if they are educated about the disease, the effect of training is not noticeable. In other words, in the absence of a pandemic, the effect of the training given is very low. From the graphics, this is easily recognizable in the case  $\beta = 0.00004$ . Also in this case for both of the controlled and uncontrolled system, infected individuals slowly increase for a short time and then spontaneously decrease and then disappear in accordance with reality. But, in this case for controlled system, the number of susceptible individuals is significantly reduced and they pass into the recovered compartment. This shows that in the absence of a pandemic, although the education given to susceptible individuals does not cause a significant decrease in the number of infected individuals, it causes a decrease in the number of susceptible individuals and increases the number of recovered individuals. This shows that individuals act cautiously and try to protect themselves before the disease turns into a pandemic.

Examining the effect of fractional derivative on epidemiological models is at least as important as other system parameters. Because the behavior of the disease at a certain time can be modeled with any value of the fractional parameter, which does not always have to be an integer value. For example, non-integer order systems are encountered in modeling the behavior of epidemics that take a very long time to fade. For this reason, determining the optimum value of the fractional parameter is very important and a research topic in itself, especially in studies with real data. In Figures 3 and 4, we illustrate the fractional dependency for the controlled and uncontrolled cases. In Figures 3 and 4, we show the fractional parameter dependence of the controlled and uncontrolled systems for both incidence rates. In Figure 3, in the case of bilinear effect for the uncontrolled system, the reduction in the number of susceptible individuals is faster for the  $\alpha = 0.9$  value compared to

$\alpha = 1$ . On the other hand, in the uncontrolled system for both  $\alpha = 1$  and  $\alpha = 0.9$ , the number of susceptible individuals decreases below 20 with the bilinear incidence rate on the 100<sup>th</sup> day, while this value remains 60 in the case of the saturated effect. Under the effect of both incidence rates in the controlled system, the reduction in the number of both susceptible and infected individuals is faster in the case of  $\alpha = 1$  than in the case of  $\alpha = 0.9$ . Although it is not included in the graphics, it is obvious that a rapid decrease can be observed in susceptible and infected individuals as the alpha value decreases.

Figures 5 and 6 demonstrate the  $\beta$  parameter dependence of the controlled system, which is the main goal of this study. The reproduction number  $R_0$  is an important threshold parameter in whether a disease turns into an epidemic or not. The purpose of the present study is not to determine this number. This number has already been calculated based on the problem parameters. If  $R_0 \leq 1$ , the disease dies out or is an endemic; if  $R_0 > 1$ , it reduces to a pandemic. Considering this comparison, system analysis can be done by determining the threshold value for each of the system parameters that define  $R_0$ . That's why comparing  $R_0$  to 1 means comparing  $\beta$  to 0.000059062.

In other words,  $R_0 > 1$  actually means  $\beta > 0.000059062$ . For this reason, we make a comparison in the graphics by choosing values according to this threshold value of  $\beta$ . In the Figures 5 and 6, for increasing values of  $\beta$  greater than 0.000059062, a notable increase in the number of infected individuals can be seen as expected for both incidence rates. However, as we have previously interpreted for Figures 1 and 2, this increase is quite low when there is control, compared to the uncontrolled system. In other words, even if the interaction rate of susceptible and infected individuals is greater than 0.000059062, that is, if there is an pandemic, the training given to susceptible individuals has been quite effective. The most noticeable effect of control is visibly seen when the number of infected individuals increases rapidly in the case of a pandemic. Again as expected, as the  $\beta$  value decreases, the number of individuals exposed and treated decreases gradually as the disease begins to disappear. In other words, education also indirectly contributes to the reduction of treatment costs. As a result, whether there is a pandemic or not, education provides a significant financial advantage by raising awareness among susceptible individuals.

In Figure 7, we give the dependence of the controlled system with the saturated effect to the  $a_1$  parameter. The increase in  $a_1$  causes a sudden increase in the number of susceptible individuals from the 90<sup>th</sup> day. For  $a_1 \geq 1$ , the number of infected individuals is very close to each other and shows decreasing behavior.

Considering the controlled model, we expect the effect of the control to last longer for beta values where the epidemiological disease turns into a pandemic. In Figures 8 and 9, we arbitrarily choose  $\alpha = 0.9$ . Even in the case of  $\beta < 0.000059062$ , the effect of the control decreases after the 80<sup>th</sup> day under the bilinear effect, while control begins to decrease after the 70<sup>th</sup> day under the saturation effect. In other words, in the case where the disease is modeled with bilinear effect, the training period is longer to see the desired effect of the training on the population. This, of course, can increase the training costs somewhat. However, the cost of education to be given during the endemic process can be disregarded as it will undoubtedly be lower than the costs of disease treatment. In the case of a pandemic (for  $\beta > 0.000059062$ ), the training period for both is almost close to each other. As seen in the COVID-19 pandemic, continued awareness through education is necessary to prevent the spread of the disease. This is the realistic interpretation of the Figures 8 and 9 for  $\beta > 0.000059062$ .

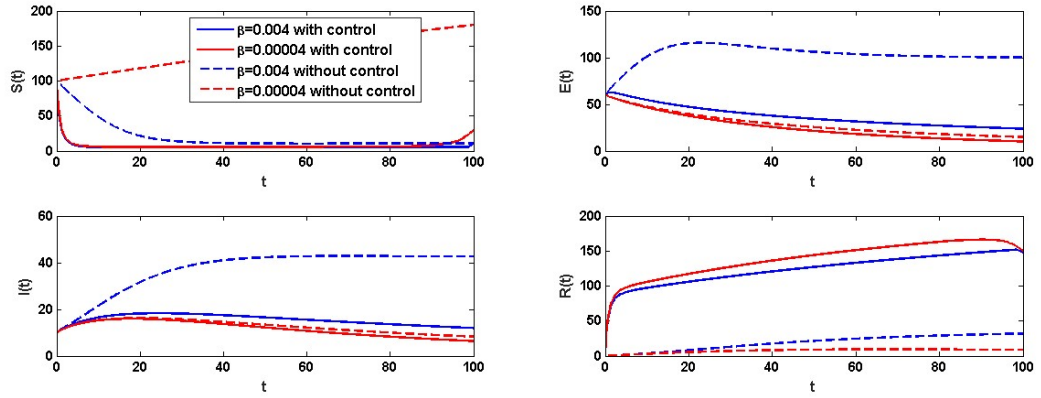


Figure 1. Behaviour of system  $(S, E, I, R)$  with and without control due to **Bilinear** incidence function:  $\alpha = 0.90$ .

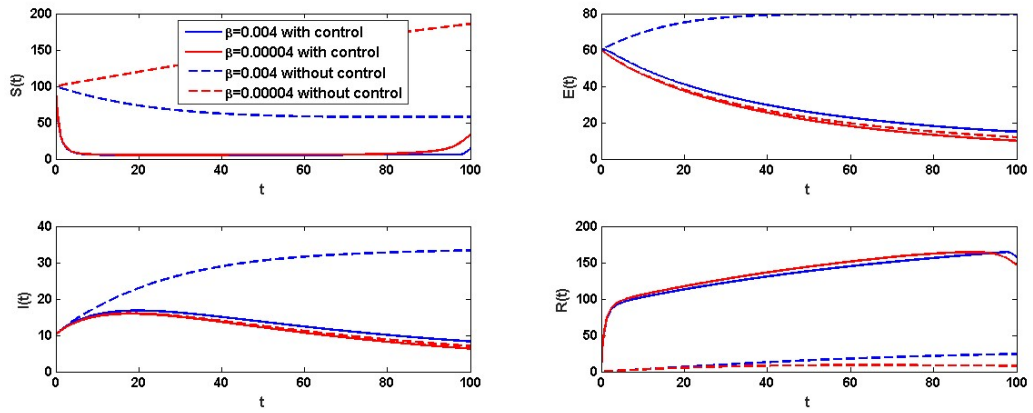


Figure 2. Behaviour of system  $(S, E, I, R)$  with and without control due to **Saturated** incidence function:  $\alpha = 0.90, a_1 = 0.1$ .

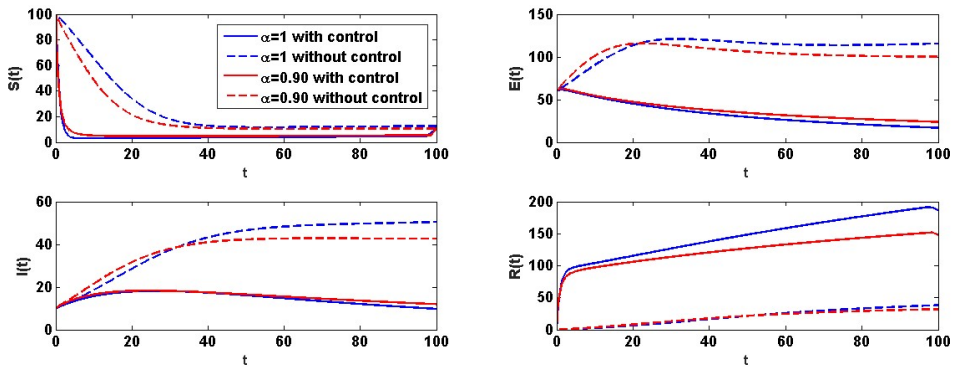


Figure 3. Dependence of the system  $(S, E, I, R)$  with and without control on the fractional parameter  $\alpha$  under the effect of **Bilinear** incidence function:  $\beta = 0.004$ .

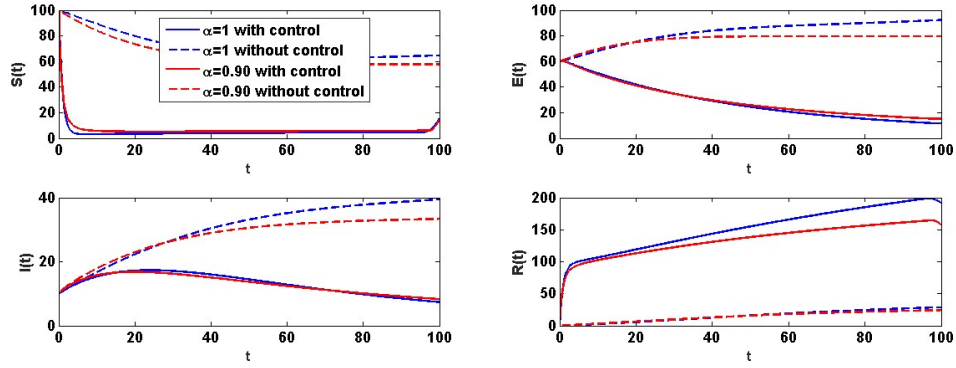


Figure 4. Dependence of the system  $(S, E, I, R)$  with and without control on the *fractional* parameter  $\alpha$  under the effect of *Saturated* incidence function:  $\beta = 0.004$ ,  $a_1 = 0.1$ .

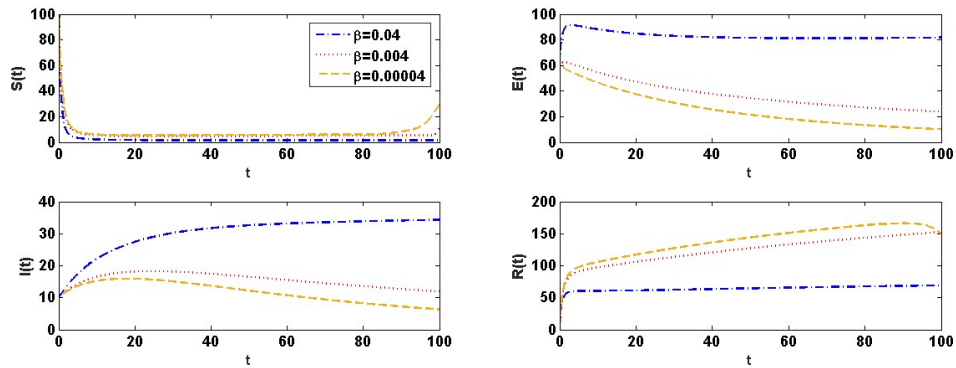


Figure 5. Dependence of the *controlled* system  $(S, E, I, R)$  on the  $\beta$  under the effect of *Bilinear* incidence function:  $\alpha = 0.90$ .

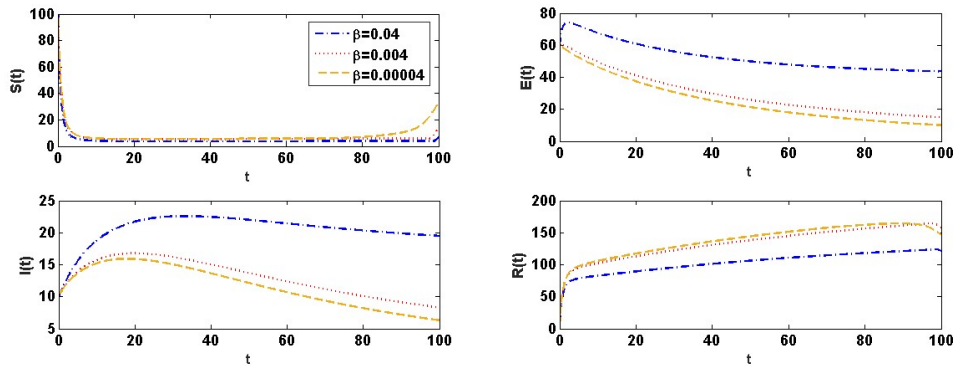
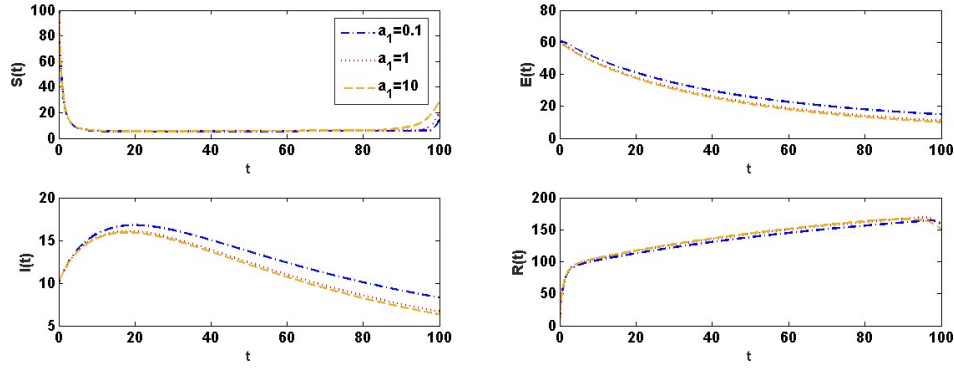
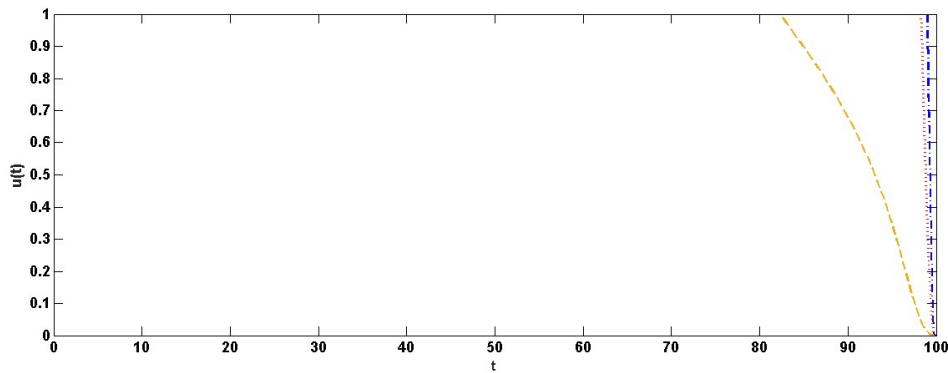


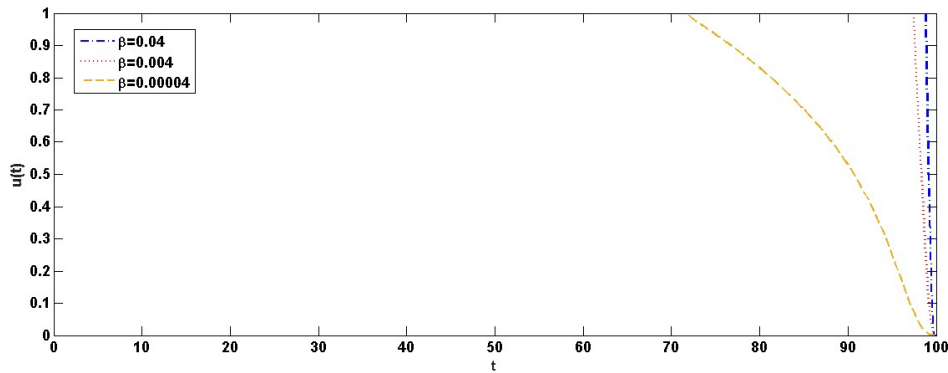
Figure 6. Dependence of the *controlled* system  $(S, E, I, R)$  on the  $\beta$  parameter under the effect of *Saturated* incidence function:  $\alpha = 0.90$ ,  $a_1 = 0.1$ .



**Figure 7.** Dependence of the controlled system  $(S, E, I, R)$  on the  $a_1$  incidence parameter under the effect of *Saturated* incidence function:  $\alpha = 0.90$ ,  $\beta = 0.004$ .



**Figure 8.** Dependence of the *control function* on the  $\beta$  incidence parameter under the effect of *Bilinear* incidence function:  $\alpha = 0.90$ .



**Figure 9.** Dependence of the *control function* on the  $\beta$  incidence parameter under the effect of *Saturated* incidence function:  $\alpha = 0.90$ ,  $a_1 = 0.1$ .

## V. CONCLUSIONS

This study provides optimal control of a fractional-order epidemiological SEIR model whose stability analyzes were introduced by Khan et al. [33]. The main aim is to minimize the number of infected individuals and the cost of training given to susceptible individuals. Optimal control efficacy has been discussed by considering bilinear and saturated incidence rates. The results have revealed the positive impact of education on the population into the endemic and pandemic processes of disease. Since the education given to susceptible individuals has increased the level of awareness, it has caused a significant decrease in the number of infected individuals as aimed. In general, the bilinear incidence

function has shown a more aggressive effect on the number of infected individuals. However, even in this case, the desired reduction in infected individuals has been observed with the effect of education. As a result, educating susceptible individuals in an epidemic is highly effective. In this study, the control effect has been considered as training only. However, it is planned to examine the discussed model by considering different control strategies and incidence rates in future studies.

## **VI. REFERENCES**

- [1] J. D. Murray, *Mathematical Biology I. An Introduction*, 3rd ed., New York, USA: Springer, 2002.
- [2] L. J. Allen, F. Brauer, P. Van den Driessche, and J. Wu, *Mathematical Epidemiology*, vol. 1945, Berlin, Germany: Springer, 2008.
- [3] J. Mishra, R. Agarwal, and A. Atangana (Eds.), *Mathematical Modeling and Soft Computing in Epidemiology*, New York, USA: CRC Press, 2020.
- [4] V. S. Ertürk and P. Kumar, "Solution of a COVID-19 model via new generalized Caputo-type fractional derivatives," *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 139, Article ID 110280, 2020.
- [5] M. A. Dokuyucu and H. Dutta, "A fractional order model for Ebola Virus with the new Caputo fractional derivative without singular kernel," *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 134, Article ID 109717, 2020.
- [6] P. A. Naik, M. Yavuz, S. Qureshi, J. Zu, and S. Townley, "Modeling and analysis of COVID-19 epidemics with treatment in fractional derivatives using real data from Pakistan," *The European Physical Journal Plus*, vol. 135, no. 10, pp. 1-42, 2020.
- [7] A. Akgül, N. Ahmed, A. Raza, Z. Iqbal, M. Rafiq, D. Baleanu, and M. A. U. Rehman, "New applications related to Covid-19," *Results in physics*, vol. 20, Article ID 103663, 2021.
- [8] W. Gao, P. Veeresha, C. Cattani, C. Baishya, and H. M. Baskonus, "Modified Predictor–Corrector Method for the Numerical Solution of a Fractional-Order SIR Model with 2019-nCoV," *Fractal and Fractional*, vol. 6, no. 2, pp.1-13, Article Number 92, 2022.
- [9] P. Veeresha, E. Ilhan, D. G. Prakasha, H. M. Baskonus, and W. Gao, "A new numerical investigation of fractional order susceptible-infected-recovered epidemic model of childhood disease," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 61, no. 2, pp. 1747-1756, 2022.
- [10] W. Gao and H. M. Baskonus, "Deeper investigation of modified epidemiological computer virus model containing the Caputo operator," *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 158, Article ID 112050, 2022.
- [11] N. Sene, "SIR epidemic model with Mittag–Leffler fractional derivative," *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 137, Article ID 109833, 2020.
- [12] B. Daşbaşı, "Stability analysis of an incommensurate fractional-order SIR model," *Mathematical Modelling and Numerical Simulation with Applications*, vol. 1, no. 1, pp. 44-55, 2021.
- [13] A. Kaddar, A. Abta H. T. Alaoui, "A comparison of delayed SIR and SEIR epidemic models," *Nonlinear Analysis: Modelling and Control*, vol. 16, no. 2, pp. 181-190, 2011.



- [14] S. He, Y. Peng and K. Sun, "SEIR modeling of the COVID-19 and its dynamics," *Nonlinear dynamics*, vol. 101, no. 3, pp. 1667-1680, 2020.
- [15] D. J. Gerberry and F. A. Milner, "An SEIQR model for childhood diseases," *Journal of Mathematical Biology*, vol. 59, no. 4, pp. 535-561, 2009.
- [16] H. M. Youssef, N. Alghamdi, M. A. Ezzat, A. A. El-Bary, and A. M. Shawky, "A proposed modified SEIQR epidemic model to analyze the COVID-19 spreading in Saudi Arabia," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 61, no. 3, pp. 2456-2470, 2022.
- [17] S. Lenhart and J. T. Workman, *Optimal control applied to biological models*, London, UK: Chapman and Hall/CRC, 2007.
- [18] D. S. Naidu, *Optimal Control Systems*, London, UK: CRC press, 2002.
- [19] S. Allegretti, I. M. Bulai, R. Mariano, M. A. Menandro, and K. Parisi, "Vaccination effect conjoint to fraction of avoided contacts for a Sars-Cov-2 mathematical model," *Mathematical Modelling and Numerical Simulation with Applications*, vol. 1, no. 2, pp. 56-66, 2021.
- [20] M. Yavuz, F. Ö. Coşar, F. Günay, and F. N. Özdemir, "A new mathematical modeling of the COVID-19 pandemic including the vaccination campaign," *Open Journal of Modelling and Simulation*, vol. 9, no. 3, pp. 299-321, 2021.
- [21] F. Özköse, M. Yavuz, M. T. Şenel, and R. Habbireeh, "Fractional order modelling of omicron SARS-CoV-2 variant containing heart attack effect using real data from the United Kingdom," *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 157, Article ID 111954, 2022.
- [22] P. A. Naik, K. M. Owolabi, M. Yavuz, and J. Zu, "Chaotic dynamics of a fractional order HIV-1 model involving AIDS-related cancer cells," *Chaos, Solitons & Fractals*, 140, 110272, (2020).
- [23] Z. Hammouch, M. Yavuz, and N. Özdemir, "Numerical solutions and synchronization of a variable-order fractional chaotic system," *Mathematical Modelling and Numerical Simulation with Applications*, vol. 1, no. 1, pp. 11-23, 2021.
- [24] H. Joshi and B. K. Jha, "Chaos of calcium diffusion in Parkinson's infectious disease model and treatment mechanism via Hilfer fractional derivative," *Mathematical Modelling and Numerical Simulation with Applications*, vol. 1, no. 2, pp. 84-94, 2021.
- [25] P. A. Naik, Z. Eskandari, and H. E. Shahraki, "Flip and generalized flip bifurcations of a two-dimensional discrete-time chemical model," *Mathematical Modelling and Numerical Simulation with Applications*, vol. 1, no. 2, pp. 95-101, 2021.
- [26] J. J. Wang, J. Z. Zhang, and Z. Jin, "Analysis of an SIR model with bilinear incidence rate," *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, vol. 11, no. 4, pp. 2390-2402, 2010.
- [27] R. M. Anderson and R. M. May, *Infectious diseases of humans: dynamics and control*, Oxford, UK: Oxford university press, 1992.
- [28] J. R. Beddington, "Mutual interference between parasites or predators and its effect on searching efficiency," *J. Anim. Ecol.*, vol. 44, pp. 331-340, 1975.
- [29] D. L. DeAngelis, R. A. Goldsten, and R.V. O'Neill, "A model for trophic interaction," *Ecology*, vol. 56, pp. 881-892, 1975.
- [30] G. H. Li, Y. X. Zhang, "Dynamic behaviors of a modified SIR model in epidemic diseases

- using nonlinear incidence and recovery rates,” *PLoS One*, vol. 12, no. 4, Article ID e0175789, 2017.
- [31] U. D. Purwati, F. Riyudha, and H. Tasman, “Optimal control of a discrete age-structured model for tuberculosis transmission,” *Heliyon*, vol. 6, no. 1, Article ID e03030, pp. 1-10, 2020.
- [32] M. A. Khan, S. Ullah, Y. Khan, M. Farhan, “Modeling and scientific computing for the transmission dynamics of Avian Influenza with Half-Saturated Incidence,” *International Journal of Modeling, Simulation, and Scientific Computing*, vol. 11, no. 04, Article ID 2050035, 2020.
- [33] M. A. Khan, S. Ullah, S. Ullah, and M. Farhan, “Fractional order SEIR model with generalized incidence rate,” *AIMS Mathematics*, vol. 5, no. 4, pp. 2843-2857, 2020.
- [34] R. Shi, J. Ren, and C. Wang, “Analysis of a fractional order mathematical model for tuberculosis with optimal control,” *Journal of Nonlinear Functional Analysis*, vol. 2020, Article ID 15, pp. 1-18, 2020.
- [35] I. A. Baba, R. A. Abdulkadir, and P. Esmaili, “Analysis of tuberculosis model with saturated incidence rate and optimal control,” *Physica A*, vol. 540, Article ID 123237, 2020.
- [36] R. Zarin, I. Ahmed, P. Kuman, A. Zeb, and A. Din, “Fractional modeling and optimal control analysis of rabies virus under the convex incidence rate,” *Results in Physics*, vol. 28, Article ID 104665, 2021.
- [37] A. Khan, R. Zarin, A. Akgül, A. Saeed, and T. Gul, “Fractional optimal control of COVID-19 pandemic model with generalized Mittag-Leffler function,” *Advances in Difference Equations*, vol. 2021, no. 1, pp. 1-22, 2021.
- [38] A. Boukhouima, E. M. Lotfi, M. Mahrouf, S. Rosa, D. F. Torres, and N. Yousfi, “Stability analysis and optimal control of a fractional HIV-AIDS epidemic model with memory and general incidence rate,” *The European Physical Journal Plus*, vol. 136, Article ID 103, pp. 1-20, 2021.
- [39] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*, New York, USA: Academic Press, 1999.
- [40] O. P. Agrawal, “A general formulation and solution scheme for fractional optimal control problems,” *Nonlinear Dynamics*, vol. 38, no. 1, pp. 323-337, 2004.
- [41] O. P. Agrawal, “A formulation and numerical scheme for fractional optimal control problems,” *Journal of Vibration and Control*, vol. 1, no. 9-10, pp. 1291-1299, 2008.
- [42] H. Kheiri and M. Jafari, “Optimal control of a fractional-order model for the HIV/AIDS epidemic,” *International Journal of Biomathematics*, vol. 11, no. 07, Article ID 1850086, 2018.
- [43] I. Ameen, D. Baleanu, and H. M. Ali, “An efficient algorithm for solving the fractional optimal control of SIRV epidemic model with a combination of vaccination and treatment,” *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 137, Article ID 109892, 2020.
- [44] A. Lotfi, M. Dehghan, and S. A. Yousefi, “A numerical technique for solving fractional optimal control problems,” *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 62, no. 3, pp. 1055-1067, 2011.
- [45] K. Hattaf, A. Lashari, Y. Louartassi, and N. Yousfi, “A delayed SIR epidemic model with a general incidence rate,” *Electronic Journal of Qualitative Theory of Differential Equations*, vol. 2013, no.3, pp. 1-9, 2013.
- [46] X. Liu and L. Yang, “Stability analysis of an SEIQV epidemic model with saturated incidence

rate,” *Nonlinear analysis: real world applications*, vol. 13, pp. 2671–2679, 2012.

[47] G. Rahman, R. P. Agarwal, and Q. Din “Mathematical analysis of giving up smoking model via harmonic mean type incidence rate,” *Applied Mathematics and Computation*, vol. 354, pp. 128-148, 2019.

[48] P. H. Crowley and E. K. Martin, “Functional responses and interference within and between year classes of a dragonfly population,” *Journal of the North American Benthological Society*, vol. 8, pp. 211–221, 1989.

[49] K. Hattaf, M. Mahrouf, J. Adnani, and N. Yousfi, “Qualitative analysis of a stochastic epidemic model with specific functional response and temporary immunity,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 490, pp. 591-600, 2018.

[50] A. Rachah and D. F. Torres “Analysis, simulation and optimal control of a SEIR model for Ebola virus with demographic effects,” *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series A1 Mathematics and Statistics*, vol. 67, no. 1, pp. 179-197, 2018.

[51] A. Yusuf, B. Acay, U. T. Mustapha, M. Inc, and D. Baleanu, “Mathematical modeling of pine wilt disease with Caputo fractional operator,” *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 143, Article ID 110569, 2021.



# Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

## A Note on Function Spaces with Fractional Fourier Transforms in Wiener-type Spaces

 Erdem TOKSOY <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Mathematics, Faculty of Sciences, Ondokuz Mayıs University, Samsun, TURKEY

\* Corresponding author's e-mail address: erdem.toksoy@omu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1068024

### ABSTRACT

The purpose of this paper is to introduce and study a function space  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  to be a linear space of functions  $h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$  whose fractional Fourier transforms  $F_\alpha h$  belong to the Wiener-type space  $W(B,Y)(\mathbb{R}^d)$ , where  $w$  is a Beurling weight function on  $\mathbb{R}^d$ . We show that this space becomes a Banach algebra with the sum norm  $\|h\|_{1,w} + \|F_\alpha h\|_{W(B,Y)}$  and  $\theta$  convolution operation under some conditions. We find an approximate identity in this space and show that this space is an abstract Segal algebra with respect to  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  under some conditions.

**Keywords:** Fractional Fourier transform, convolution, Wiener-type spaces

## Kesirli Fourier Dönüşümleri Wiener-tipi Uzaylarda olan Fonksiyon Uzayları Üzerine Bir Not

### ÖZET

Bu çalışmanın amacı  $w$ ,  $\mathbb{R}^d$  kümesi üzerinde bir Beurling ağırlık fonksiyonu olmak üzere  $F_\alpha h$  kesirli Fourier dönüşümü  $W(B,Y)(\mathbb{R}^d)$  Wiener-tipi uzayına ait  $h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$  fonksiyonlarının bir vektör uzayı olan  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  fonksiyon uzayını tanıtmak ve çalışmaktır. Bu uzayın bazı koşullar altında,  $\|h\|_{1,w} + \|F_\alpha h\|_{W(B,Y)}$  toplam normu ve  $\theta$  girişim işlemiyle birlikte bir Banach cebiri olduğu gösterildi. Bu uzayda bir yaklaşık birim bulundu ve bu uzayın  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  uzayına göre bir soyut Segal cebiri olduğu gösterildi.

**Anahtar Kelimeler:** Kesirli Fourier dönüşümü, girişim işlemi, Wiener-tipi uzaylar

# I. INTRODUCTION

In this paper, we study on  $\mathbb{R}^d$ .  $C_c(\mathbb{R}^d)$  denotes the space of all continuous, complex-valued functions on  $\mathbb{R}^d$  with compact support, and  $C_0(\mathbb{R}^d)$  indicates the space of continuous, complex-valued functions on  $\mathbb{R}^d$  which vanish at infinity, [1].  $(L^p(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_p)$  denotes the usual Lebesgue spaces for  $1 \leq p < \infty$ . Throughout this paper, we will use Beurling weights, i.e. measurable and locally bounded functions  $w$  on  $\mathbb{R}^d$  which satisfy  $w(x) \geq 1$  and  $w(x+y) \leq w(x)w(y)$ , for all  $x, y \in \mathbb{R}^d$ . Let  $\eta \geq 1$ . A weight function  $w$  is called weighted function of regular growth if  $w\left(\frac{x}{\eta}\right) \leq w(x)$  and there are constants  $C > 0$  and  $\sigma > 0$  such that  $w(\eta x) \leq C\eta^\sigma w(x)$  for all  $x \in \mathbb{R}^d$ .  $L_w^p(\mathbb{R}^d)$  denotes weighted Lebesgue space i.e.

$$L_w^p(\mathbb{R}^d) = \{h | hw \in L^p(\mathbb{R}^d)\},$$

for  $1 \leq p < \infty$ .  $L_w^p(\mathbb{R}^d)$  is a Banach space with the norm  $\|h\|_{p,w} = \|hw\|_p$ , [2].

Let  $B$  be any subset of  $\mathbb{R}^d$ .  $\chi_B$  indicates characteristic function of  $B$ . The space  $L_{loc}^1(\mathbb{R}^d)$  is the set of all measurable functions (equivalence classes)  $h$  such that  $h\chi_K \in L^1(\mathbb{R}^d)$  for any compact subset  $K$  of  $\mathbb{R}^d$ . This space is topological vector space with the seminorms  $h \rightarrow \|h\chi_K\|_1$ . A BF-space on  $\mathbb{R}^d$  is a Banach space that is continuously embedded into  $L_{loc}^1(\mathbb{R}^d)$ , [3]. A normed space of measurable functions is called F-space, if every convergent sequence has a subsequence converging almost everywhere. If the space is complete, then it is called BF-spaces, [4]. A normed space  $(A, \|\cdot\|_A)$  of measurable functions is called solid, if for all  $f \in A$  and any measurable function  $h$  satisfying  $|h(x)| \leq |f(x)|$  almost everywhere, implies  $h \in A$  and  $\|h\|_A \leq \|f\|_A$ , [4]. Let  $h$  be any function from  $\mathbb{R}^d$  into  $\mathbb{C}$ . The translation and character (modulation) operators are defined by  $T_y h(x) = h(x-y)$  and  $M_\omega h(x) = \exp(i\omega x)h(x)$  for all  $y, \omega \in \mathbb{R}^d$ , respectively, [5].  $(X, \|\cdot\|_X)$  is called (strongly) translation invariant if  $T_y h \in X$  (and  $\|T_y h\|_X = \|h\|_X$  i.e. strongly) for all  $h \in X$  and  $y \in \mathbb{R}^d$ . The strongly character invariance similar to definition of the strongly translation invariance. A commutative Banach algebra  $(B, \|\cdot\|_B)$  that is a subset of commutative Banach algebra  $(A, \|\cdot\|_A)$  is called a Banach ideal of  $A$  if  $hf \in B$  and the inequalities  $\|h\|_A \leq \|h\|_B$  and  $\|hf\|_B \leq \|h\|_B \|f\|_A$  hold for all  $h \in B, f \in A$ , [6]. A Banach space  $(X(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_X)$  of complex-valued measurable functions on  $\mathbb{R}^d$  is called homogeneous Banach space if it is strongly translation invariant and the function  $y \rightarrow T_y h$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $X(\mathbb{R}^d)$  is continuous for  $h \in X(\mathbb{R}^d)$ , [7]. Let  $(X, \|\cdot\|_X)$  be a Banach algebra.  $(Y, \|\cdot\|_Y)$  is said to be an abstract Segal algebra with respect to  $(X, \|\cdot\|_X)$  if it has the following properties [8]:

1.  $(Y, \|\cdot\|_Y)$  is a Banach algebra and is a dense ideal in  $X$ .
2. There exists  $M_1 > 0$  such that  $\|h\|_X \leq M_1 \|h\|_Y$  for all  $h \in Y$ .
3. There exists  $M_2 > 0$  such that  $\|hf\|_Y \leq M_2 \|h\|_X \|f\|_Y$  for all  $h, f \in Y$ .

In order to introduce the Wiener-type space, let us give some expressions: For any Banach space  $(B, \|\cdot\|_B)$  there exists a homogeneous Banach space  $(A, \|\cdot\|_A)$ , continuously embedded into  $(C_b(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_\infty)$ , which is a regular Banach algebra under pointwise multiplication operation (i.e. separating points from closed sets), and which is closed under complex conjugation, such that  $(B, \|\cdot\|_B)$  is continuously embedded into topological dual of  $A_0(\mathbb{R}^d) = A(\mathbb{R}^d) \cap C_c(\mathbb{R}^d)$  and is a Banach module over  $A$  under pointwise multiplication operation (i.e.  $\|fg\|_B \leq \|g\|_B \|f\|_A$  for all  $f \in A, g \in B$ ). Here  $A_0(\mathbb{R}^d)$  that is given above is a topological vector space with respect to usual inductive limit topology. Let  $B_{loc}(\mathbb{R}^d)$  be the space of all  $h \in A'_0(\mathbb{R}^d)$  such that  $\varphi h \in B$  for all  $\varphi \in A_0(\mathbb{R}^d)$ , where  $A'_0(\mathbb{R}^d)$  is the topological dual of  $A_0(\mathbb{R}^d)$ . The space  $B_{loc}(\mathbb{R}^d)$  is a topological vector space with respect to the family of seminorms  $h \rightarrow \|\varphi h\|_B$ . Let  $O$  be any open subset of  $\mathbb{R}^d$  with compact closure. Let  $(Y, \|\cdot\|_Y)$  be a solid translation invariant BF-space on  $\mathbb{R}^d$ . Then the Wiener-type

space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  consist of all  $g \in B_{loc}(\mathbb{R}^d)$  such that the mapping  $G := x \rightarrow \|g\|_{B(xO)}$  belongs to the space  $Y$ , where  $\|g\|_{B(xO)}$  is the restriction norm of  $g$  over  $xO$ . This space has a norm that defined as  $\|g\|_{W(B, Y)} = \|G\|_Y$ . The spaces  $B$  and  $Y$  are called the local and the global component of  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , respectively, [3]. Let  $f \in C_c(\mathbb{R}^d)$  be any non-zero window-function and  $h \in B_{loc}(\mathbb{R}^d)$ . The control function  $K(f, h)$  is defined as  $K(f, h)(y) = \|(T_y f)h\|_B$  for  $y \in \mathbb{R}^d$ . This function is a continuous function from  $\mathbb{R}^d$  into  $(0, \infty)$ . Then we also define the Wiener-type space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  as

$$W(B, Y)(\mathbb{R}^d) = \{h \in B_{loc}(\mathbb{R}^d) | K(f, h) \in Y\}.$$

This space is endowed with the norm  $\|h\|_{W(B, Y)} = \|K(f, h)\|_Y$ , [9]. Some families of Wiener-type spaces are studied in [10–12].

Let  $h \in L^1(\mathbb{R})$ . The Fourier transform  $\hat{h}$  (or  $Fh$ ) of the function  $h$  is defined as

$$\hat{h}(\omega) = Fh(\omega) = (\sqrt{2\pi})^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} h(x) \exp(-i\omega x) dx.$$

The fractional Fourier transform is a generalization of the Fourier transform with a parameter  $\alpha$ . Let  $\delta$  be Dirac delta function (i.e.  $\delta(x) = \begin{cases} \infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases}$  and  $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$ ). The fractional Fourier transform with angle  $\alpha$  of  $h \in L^1(\mathbb{R})$  is given by

$$F_\alpha h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K_\alpha(x, y) h(y) dy$$

such that

$$K_\alpha(x, y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1 - i \cot \alpha}{2\pi}} \exp\left(\frac{i}{2}(x^2 + y^2) \cot \alpha - ixy \operatorname{cosec} \alpha\right), & \alpha \neq m\pi, m \in \mathbb{Z} \\ \delta(y - x), & \alpha = 2m\pi, m \in \mathbb{Z} \\ \delta(y + x), & \alpha = (2m + 1)\pi, m \in \mathbb{Z}. \end{cases}$$

If we take  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ , then the fractional Fourier transform coincides the Fourier transform, [13–17]. The definition of the fractional Fourier transform on  $\mathbb{R}^d$  is given below [18]: Let us take  $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_d)$  such that each  $\alpha_j$  is related to  $j$ -th coordinates of the variables of the function  $K_\alpha(x, y)$ , where  $x = (x_1, \dots, x_d)$ ,  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ . Then the fractional Fourier transform of  $h \in L^1(\mathbb{R}^d)$  is

$$F_\alpha h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} K_\alpha(x, y) h(y) dy$$

such that

$$K_\alpha(x, y) = K_{(\alpha_1, \dots, \alpha_d)}(x_1, \dots, x_d; y_1, \dots, y_d) = K_{\alpha_1}(x_1, y_1) K_{\alpha_2}(x_2, y_2) \dots K_{\alpha_d}(x_d, y_d).$$

Throughout this paper, we get  $\alpha_j \neq m\pi$ ,  $m \in \mathbb{Z}$  for all  $j = 1, 2, \dots, d$ . Therefore, the fractional Fourier transform of  $h \in L^1(\mathbb{R}^d)$  is taken

$$F_\alpha h(x) = \prod_{j=1}^d \left| \sqrt{\frac{1-icota_j}{2\pi}} \right| \int_{\mathbb{R}^d} h(y) \exp \left( \sum_{j=1}^d \frac{i}{2} (x_j^2 + y_j^2) cota_j - ix_j y_j \operatorname{coseca}_j \right) dy. \quad (1)$$

The fractional Fourier transform  $F_\alpha h$  of  $h \in L^1(\mathbb{R}^d)$  belongs to  $C_0(\mathbb{R}^d)$ , [19]. Hence the operator  $F_\alpha$  is an integral operator with kernel function  $K_\alpha(x, y)$ . Then the operator  $F_\alpha$  is a linear operator from  $L^1(\mathbb{R}^d)$  into  $C_0(\mathbb{R}^d)$ . Let  $z = (-y_1 \cot \alpha_1, \dots, -y_d \cot \alpha_d)$  for all  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ . The  $\theta$  convolution operation is defined as

$$\begin{aligned} (h\theta f)(x) &= \int_{\mathbb{R}^d} h(y) f(x-y) \exp \left( \sum_{j=1}^d iy_j (y_j - x_j) \cot \alpha_j \right) dy \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} h(y) T_y M_z f(x) dy \end{aligned}$$

for all  $h, f \in L^1(\mathbb{R}^d)$ , [20,21].

Let  $G$  be a locally compact Abelian group and  $\hat{G}$  is dual group of  $G$ . The space  $A_p(G)$  to be the space of  $g \in L^1(G)$  such that  $\hat{g} \in L^p(\hat{G})$  for  $1 \leq p < \infty$ . This space and its properties investigate in [22–25]. The weighted type of this spaces are studied in [26,27]. For the some other spaces that define by Fourier transform, we refer [28–31]. Also there are some spaces which define by other time-frequency operators, [32,33].

## II. MAIN RESULTS

**Definition 2.1.** Let  $w$  be a weight function on  $\mathbb{R}^d$ . Let  $B$  and  $Y$  be a solid translation invariant BF-space on  $\mathbb{R}^d$ , and local and the global component of  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , respectively. The set  $A_{\alpha, w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  consist of all functions  $h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$  such that the fractional Fourier transforms  $F_\alpha h \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ . Since the space  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  is a linear space, then  $0 \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$ . By using (1), we get  $F_\alpha 0 = 0$ . From the linearity of space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  clearly  $0 \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ . This means that the zero function belongs to  $A_{\alpha, w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  and so the set  $A_{\alpha, w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  is non-empty. By using the linearity of the spaces  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  and  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , and the linearity property of the operator  $F_\alpha$ , it is easy to see that  $A_{\alpha, w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  is a linear space. Let us define a function on this linear space as

$$\|h\|_{A_{\alpha, w}^{B, Y}} = \|h\|_{1, w} + \|F_\alpha h\|_{W(B, Y)}$$

for all  $h \in A_{\alpha, w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$ . Since  $(L_w^1(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{1, w})$  and  $(W(B, Y)(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{W(B, Y)})$  are normed spaces, then  $\|h\|_{1, w} \geq 0$  and  $\|F_\alpha h\|_{W(B, Y)} \geq 0$ . Then we have

$$\|h\|_{A_{\alpha, w}^{B, Y}} = \|h\|_{1, w} + \|F_\alpha h\|_{W(B, Y)} \geq 0$$

for all  $h \in A_{\alpha, w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$ . By using the norms  $\|\cdot\|_{1, w}$  and  $\|\cdot\|_{W(B, Y)}$ , and the linearity property of the operator  $F_\alpha$ , we obtain

$$\begin{aligned} \|\lambda h\|_{A_{\alpha, w}^{B, Y}} &= \|\lambda h\|_{1, w} + \|F_\alpha \lambda h\|_{W(B, Y)} \\ &= |\lambda| \|h\|_{1, w} + |\lambda| \|F_\alpha h\|_{W(B, Y)} = |\lambda| \|h\|_{A_{\alpha, w}^{B, Y}} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \|h + g\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} &= \|h + g\|_{1,w} + \|F_\alpha(h + g)\|_{W(B,Y)} \\ &= \|h + g\|_{1,w} + \|F_\alpha h + F_\alpha g\|_{W(B,Y)} \\ &\leq \|h\|_{1,w} + \|g\|_{1,w} + \|F_\alpha h\|_{W(B,Y)} + \|F_\alpha g\|_{W(B,Y)} \\ &= \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} + \|g\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \end{aligned}$$

for all  $h, g \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  and  $\lambda \in \mathbb{C}$ . Let  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . If  $\|h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} = 0$ , then we get  $h = 0$  by using the norms  $\|\cdot\|_{1,w}$  and  $\|\cdot\|_{W(B,Y)}$ . If  $h = 0$ , then  $F_\alpha h = 0$  by (1), and so  $\|h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} = 0$ . Since the above mentioned properties are satisfied, the function  $\|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}}$  is a norm on  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . If we take  $B = L^p(\mathbb{R}^d)$  and  $Y = L_w^p(\mathbb{R}^d)$ , then  $W(L^p(\mathbb{R}^d), L_w^p(\mathbb{R}^d))(\mathbb{R}^d) = L_w^p(\mathbb{R}^d)$ , [3]. Therefore the space  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  coincides to the space  $A_{\alpha,p}^{w,w}(\mathbb{R}^d)$  which is given in [21].

**Theorem 2.2.** The space  $(A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}})$  is a Banach space.

**Proof.** Let  $(h_n)_{n \in \mathbb{N}}$  be a Cauchy sequence in  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . Hence,  $(h_n)_{n \in \mathbb{N}}$  and  $(F_\alpha h_n)_{n \in \mathbb{N}}$  are Cauchy sequences in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  and  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , respectively. It is well known that the spaces  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  and  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  are Banach spaces. Thus there exist  $h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$  and  $f \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  such that  $\|h_n - h\|_{1,w} \rightarrow 0$  and  $\|F_\alpha h_n - f\|_{W(B,Y)} \rightarrow 0$ . Since  $(B, \|\cdot\|_B)$  and  $(Y, \|\cdot\|_Y)$  are solid translation invariant BF-spaces, then the space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  is also a solid translation invariant BF-space [34,35]. Besides, since the space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  is a BF-space, then the sequence  $(F_\alpha h_n)_{n \in \mathbb{N}}$  that satisfies  $\|F_\alpha h_n - f\|_{W(B,Y)} \rightarrow 0$  has a subsequence  $(F_\alpha h_{n_k})_{n_k \in \mathbb{N}}$  that converges to the function  $f$  almost everywhere [4]. Therefore by using the inequality

$$\begin{aligned} |F_\alpha h(u) - f(u)| &= |F_\alpha h(u) - F_\alpha h_{n_k}(u) + F_\alpha h_{n_k}(u) - f(u)| \\ &\leq \prod_{j=1}^d \left| \sqrt{\frac{1 - i \cot \alpha_j}{2\pi}} \right| \int_{\mathbb{R}^d} |(h_{n_k} - h)(t)| dt + |F_\alpha h_{n_k}(u) - f(u)| \\ &\leq \prod_{j=1}^d \left| \sqrt{\frac{1 - i \cot \alpha_j}{2\pi}} \right| \|h_{n_k} - h\|_{1,w} + |F_\alpha h_{n_k}(u) - f(u)|, \end{aligned}$$

we may write  $F_\alpha h = f$  almost everywhere. Thus  $\|h_n - h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \rightarrow 0$  and  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . This means  $(A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}})$  is a Banach space.

**Theorem 2.3.** The space  $(A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}})$  is a Banach algebra with  $\theta$  convolution operation.

**Proof.** The space  $(A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}})$  is a Banach space by Theorem 2.2. Let  $g, h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . Then  $g, h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$  and  $F_\alpha g, F_\alpha h \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  by the definition of the space  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . Since the space  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  is a Banach algebra with  $\theta$  convolution operation (see [21]), we have

$$\|g \theta h\|_{1,w} \leq \|g\|_{1,w} \|h\|_{1,w}. \tag{2}$$

Also, we shall write



$$\begin{aligned}
|F_\alpha(g\theta h)(u)| &= \prod_{j=1}^d \left| \sqrt{\frac{2\pi}{1-icota_j}} \right| \exp\left(\sum_{j=1}^d -\frac{i}{2}u_j^2 \cot\alpha_j\right) |F_\alpha g(u)| |F_\alpha h(u)| \\
&\leq |F_\alpha h(u)| \int_{\mathbb{R}^d} |g(t)| dt \leq |F_\alpha h(u)| \|g\|_{1,w}
\end{aligned} \tag{3}$$

by Theorem 7 in [21]. It is known that the fractional Fourier transform of a function belongs to  $C_0(\mathbb{R}^d)$ , [19] and so it is continuous on  $\mathbb{R}^d$ . Thus  $F_\alpha(g\theta h)$  is a measurable function on  $\mathbb{R}^d$ . Since  $(B, \|\cdot\|_B)$  and  $(Y, \|\cdot\|_Y)$  are solid translation invariant BF-spaces, then the space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  is also a solid translation invariant BF-space [34,35]. By using the solidity of the space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  and inequality (3), we obtain  $F_\alpha(g\theta h) \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  and

$$\|F_\alpha(g\theta h)\|_{W(B, Y)} \leq \|F_\alpha h\|_{1,w} \|g\|_{1,w} = \|g\|_{1,w} \|F_\alpha h\|_{W(B, Y)}. \tag{4}$$

Combining (2) and (4), we get

$$\begin{aligned}
\|g\theta h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}} &= \|g\theta h\|_{1,w} + \|F_\alpha(g\theta h)\|_{W(B, Y)} \\
&\leq \|g\|_{1,w} \|h\|_{1,w} + \|g\|_{1,w} \|F_\alpha h\|_{W(B, Y)} \leq \|g\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}} \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}}.
\end{aligned} \tag{5}$$

**Theorem 2.4.** The space  $(A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}})$  is a Banach ideal on  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  with  $\theta$  convolution operation.

**Proof.** Let  $h \in A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  and  $g \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$ . By the definition of the space  $A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$ , clearly  $h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$ . Then we have the inequality (2). By using the inequality (3) and solidity of the space  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , we get  $F_\alpha(g\theta h) \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  and the inequality (4). Hence, by combining (2) and (4), we obtain

$$\|g\theta h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}} \leq \|g\|_{1,w} \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}}.$$

Besides, by the definition of the norm  $\|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}}$ , we have  $\|h\|_{1,w} \leq \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}}$ . Thus, the space  $(A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d), \|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}})$  is a Banach ideal on  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ .

**Proposition 2.5.** Let  $w$  be a weight function of regular growth on  $\mathbb{R}^d$ . If  $C_c(\mathbb{R}^d) \subset W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , then  $A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ .

**Proof.** Let us take a set  $F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d) = \{g \in L_w^1(\mathbb{R}^d) | F_\alpha g \in C_c(\mathbb{R}^d)\}$ . Then it is known that the set  $F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  by Corollary 2.14 in [36]. Since  $C_c(\mathbb{R}^d) \subset W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , then we get

$$F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d) \subset A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d) \subset L_w^1(\mathbb{R}^d).$$

By using this inclusion and the density of  $F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d)$  in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ , it is easy to see that  $A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ .

**Proposition 2.6.** Let  $w$  be a weight function of regular growth on  $\mathbb{R}^d$ . If  $C_c(\mathbb{R}^d) \subset W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , then  $A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  is an abstract Segal algebra with respect to  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ .

**Proof.** The space  $A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  is a Banach algebra and also is a Banach ideal on  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ , in addition the inequality  $\|g\theta h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}} \leq \|g\|_{1,w} \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B, Y}}$  holds for all  $g, h \in A_{\alpha,w}^{B, Y}(\mathbb{R}^d)$  by Theorem 2.3 and Theorem

2.4. Furthermore, from the structure of the norm  $\|\cdot\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}}$ , we may write an inequality  $\|h\|_{1,w} \leq \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}}$  for all  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . Finally, it is shown that  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  by Proposition 2.5. Thus under the given conditions,  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  is an abstract Segal algebra with respect to  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$ .

**Theorem 2.7.** Let  $B$  be a strongly character invariant space on  $\mathbb{R}^d$ . Suppose that translation and character operators are continuous in  $B$  and also  $C_c(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $Y$ . Let  $z = (-y_1 \cot \alpha_1, \dots, -y_d \cot \alpha_d)$  for all  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ .

1.  $T_y M_z h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  and

$$\|T_y M_z h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \leq w(y) \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}}$$

for all  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ .

2. Assume that  $C_c(\mathbb{R}^d) \cap A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . Then the mapping  $y \rightarrow T_y M_z h$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  is continuous.

**Proof.** 1. Let  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . Then the definition of  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  implies  $h \in L_w^1(\mathbb{R}^d)$  and  $F_\alpha h \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ . It is well known that the space  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  is translation and character invariant space and the inequality  $\|T_y h\|_{1,w} \leq w(y) \|h\|_{1,w}$  holds for all  $y \in \mathbb{R}^d$ . Therefore we shall write

$$\|T_y M_z h\|_{1,w} \leq w(y) \|h\|_{1,w}. \quad (6)$$

Let us take  $v = (-y_1 \operatorname{cosec} \alpha_1, \dots, -y_d \operatorname{cosec} \alpha_d)$  for all  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ . Thus we have

$$F_\alpha(T_y M_z h)(u) = \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_j^2 \cot \alpha_j\right) M_v F_\alpha h(u) \quad (7)$$

by the equality (2.55) in [36]. Since  $B$  is strongly character invariant, then  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  is also strongly character invariant by Corollary 1.4 in [35]. Hence we obtain

$$\exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_j^2 \cot \alpha_j\right) M_v F_\alpha h \in W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$$

and

$$\begin{aligned} \|F_\alpha(T_y M_z h)\|_{W(B,Y)} &= \left| \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_j^2 \cot \alpha_j\right) \right| \|M_v F_\alpha h\|_{W(B,Y)} \\ &= \|M_v F_\alpha h\|_{W(B,Y)} = \|F_\alpha h\|_{W(B,Y)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Consequently, combining (6) and (8), we get

$$\|T_y M_z h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \leq w(y) \|h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}}.$$

2. We will show continuity at 0. Assume that  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  and  $(y_n)_{n \in \mathbb{N}} \subset \mathbb{R}^d$  such that  $\lim_{n \rightarrow \infty} y_n = 0$ . Let  $z = (-y_1 \cot \alpha_1, \dots, -y_d \cot \alpha_d)$  for all  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ . It is known that the mapping  $y \rightarrow T_y M_z h$  is continuous from  $\mathbb{R}^d$  into  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  by Theorem 2.1 in [36]. Now, let us take the sequences

$(z_n)_{n \in \mathbb{N}}$  and  $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$  in  $\mathbb{R}^d$  where  $j$  sequences of coordinates  $z_{nj} = -y_{nj} \cot \alpha_j$  and  $v_{nj} = -y_{nj} \operatorname{cosec} \alpha_j$ . By the continuity of  $y \rightarrow T_y M_z h$ , we shall write

$$\|T_{y_n} M_{z_n} h - h\|_{1,w} \rightarrow 0 \quad (9)$$

as  $n$  approaches infinity. From the equality (6), we get

$$\begin{aligned} \|F_\alpha(T_{y_n} M_{z_n} h - h)\|_{W(B,Y)} &= \|F_\alpha(T_{y_n} M_{z_n} h) - F_\alpha h\|_{W(B,Y)} \\ &\leq \left\| \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_{nj}^2 \cot \alpha_j\right) M_{v_n} F_\alpha h \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_{nj}^2 \cot \alpha_j\right) F_\alpha h \right\|_{W(B,Y)} \\ &\quad + \left\| \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_{nj}^2 \cot \alpha_j\right) F_\alpha h - F_\alpha h \right\|_{W(B,Y)} \\ &= \|M_{v_n} F_\alpha h - F_\alpha h\|_{W(B,Y)} \\ &\quad + \left| \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_{nj}^2 \cot \alpha_j\right) - 1 \right| \|F_\alpha h\|_{W(B,Y)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Let us take  $v = (-y_1 \operatorname{csc} \alpha_1, \dots, -y_d \operatorname{csc} \alpha_d)$  for all  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ . Obviously, the mapping  $y \rightarrow v$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $\mathbb{R}^d$  is continuous. Using that is given in the hypothesis, we say that the mapping  $y \rightarrow M_y h$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  is continuous (see Lemma 1.5 in [35]). Therefore the composition mapping  $y \rightarrow M_y h$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  is continuous. In the other words, we can write

$$\|M_{v_n} F_\alpha h - F_\alpha h\|_{W(B,Y)} \rightarrow 0 \quad (11)$$

as  $n$  approaches infinity. Let us define  $p_n = \exp\left(\sum_{j=1}^d \frac{i}{2} y_{nj}^2 \cot \alpha_j\right) - 1$  for all  $n \in \mathbb{N}$ . By using convergence of the sequence  $(y_n)_{n \in \mathbb{N}}$  to zero, we get  $|p_n| \rightarrow 0$  as  $n$  approaches infinity. By combining (9), (10) and (11) we obtain

$$\begin{aligned} \|T_{y_n} M_{z_n} h - h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} &= \|T_{y_n} M_{z_n} h - h\|_{1,w} + \|F_\alpha(T_{y_n} M_{z_n} h - h)\|_{W(B,Y)} \\ &\leq \|T_{y_n} M_{z_n} h - h\|_{1,w} + \|M_{v_n} F_\alpha h - F_\alpha h\|_{W(B,Y)} \\ &\quad + |p_n| \|F_\alpha h\|_{W(B,Y)} \rightarrow 0 \end{aligned}$$

as  $n$  approaches infinity. This means that the function  $y \rightarrow T_y M_z h$  is continuous at 0. Let us take any fixed point  $y^* = (y_1^*, \dots, y_d^*) \in \mathbb{R}^d$ . Hence we get

$$T_{y-y^*} M_{z-z^*} (T_{y^*} M_{z^*} h)(x) = \exp(iy^* z - iy^* z^*) T_y M_z h(x),$$

where  $z^* = (-y_1^* \cot \alpha_1, \dots, -y_d^* \cot \alpha_d)$  for all  $x \in \mathbb{R}^d$  by the proof of Theorem 2.17 (2) in [36]. Therefore, we may write

$$\|T_y M_z h - T_{y^*} M_{z^*} h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} = \left\| \exp(iy^* z^* - iy^* z) T_{y-y^*} M_{z-z^*} (T_{y^*} M_{z^*} h) - T_{y^*} M_{z^*} h \right\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}}.$$

Let us take  $T_{y^*} M_{z^*} h = g$ . Then  $g \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  by the first part of this theorem. Thus we have

$$\begin{aligned} \|T_y M_z h - T_{y^*} M_{z^*} h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} &= \|\exp(iy^* z^* - iy^* z) T_{y-y^*} M_{z-z^*} g - g\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \\ &\leq \|T_{y-y^*} M_{z-z^*} g - g\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \\ &\quad + \|g\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} |\exp(iy^* z) - \exp(iy^* z^*)|. \end{aligned}$$

Let  $\varepsilon > 0$  be given. By using continuity of the function  $y \rightarrow \exp(iy^* z)$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $\mathbb{C}$  and continuity at zero of the function  $y \rightarrow T_y M_z h$ , there exists  $\delta > 0$  such that

$$\|T_y M_z h - T_{y^*} M_{z^*} h\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} < \varepsilon$$

when  $\|y - y^*\| < \delta$ . Since  $y^*$  is an arbitrary fixed point, then the function  $y \rightarrow T_y M_z h$  is continuous on  $\mathbb{R}^d$ .

**Proposition 2.8.** Assume that all the hypotheses given in Theorem 2.7 are satisfied. Let  $C_c(\mathbb{R}^d)$  be a dense subset of  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$  and  $w$  be a weight function of regular growth on  $\mathbb{R}^d$ . Then  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  has an approximate identity with compactly supported fractional Fourier transforms.

**Proof.** Let us define a set  $H = \{h_1, h_2, \dots, h_k\}$  such that  $h_j \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  for all  $j = 1, 2, \dots, k$ . Let  $h \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  and  $z = (-y_1 \cot \alpha_1, \dots, -y_d \cot \alpha_d)$  for all  $y = (y_1, \dots, y_d) \in \mathbb{R}^d$ . It is shown that the function  $y \rightarrow T_y M_z h$  from  $\mathbb{R}^d$  into  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  is continuous by Theorem 2.7. Let  $\varepsilon > 0$  be given. By the continuity of  $y \rightarrow T_y M_z h$ , there exist positive  $\delta_j$  such that

$$\|T_y M_z h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} < \frac{\varepsilon}{2}$$

whenever  $\|y\| < \delta_j$  for all  $j = 1, 2, \dots, k$ . Let  $\delta = \min\{\delta_j | j = 1, 2, \dots, k\}$ . Then we get

$$\|T_y M_z h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} < \frac{\varepsilon}{2} \tag{12}$$

whenever  $\|y\| < \delta$  for all  $j = 1, 2, \dots, k$ . Let  $g \in C_c(\mathbb{R}^d) \subset L_w^1(\mathbb{R}^d)$  be a positive function that

$$\text{supp } g \subset \{x \in \mathbb{R}^d | \|x\| < \delta\}$$

and  $\int_{\mathbb{R}^d} g(x) dx = 1$ . Therefore, by the definition of  $\theta$  convolution, we shall write

$$(g\theta h_j)(x) - h_j(x) = \int_{\mathbb{R}^d} g(y) T_y M_z h_j(x) dy - h_j(x) = \int_{\mathbb{R}^d} g(y) (T_y M_z h_j(x) - h_j(x)) dy$$

for all  $x \in \mathbb{R}^d$  and  $j = 1, 2, \dots, k$ . By using (12), we obtain

$$\begin{aligned} \|g\theta h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} &= \left\| \int_{\mathbb{R}^d} g(y) (T_y M_z h_j - h_j) dy \right\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \\ &\leq \int_{\text{supp } g} |g(y)| \|T_y M_z h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} dy \\ &< \frac{\varepsilon}{2} \int_{\text{supp } g} |g(y)| dy = \frac{\varepsilon}{2} \end{aligned} \tag{13}$$

for all  $j = 1, 2, \dots, k$ . Let  $K = \max\{\|h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \mid j = 1, 2, \dots, k\}$ . Let us take the set  $F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d) = \{g \in L_w^1(\mathbb{R}^d) \mid F_\alpha g \in C_c(\mathbb{R}^d)\}$ . Then it is known that the set  $F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d)$  is dense in  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  by Corollary 2.14 in [36]. From this density, there exists a function  $f \in F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d)$  where

$$\|g - f\|_{1,w} < \frac{\varepsilon}{2K}. \quad (14)$$

Since  $C_c(\mathbb{R}^d)$  is a subset of  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ , then  $f \in A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$ . By using (13) and (14), we get

$$\begin{aligned} \|f\theta h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} &\leq \|f\theta h_j - g\theta h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} + \|g\theta h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} \\ &\leq \|g - f\|_{1,w} \|h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} + \|g\theta h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} < \varepsilon \end{aligned}$$

for all  $j = 1, 2, \dots, k$ . Hence, for every infinite subset  $H = \{h_1, h_2, \dots, h_k\}$  of  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  and every  $\varepsilon > 0$  there exists a function  $f \in F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d)$  such that

$$\|f\theta h_j - h_j\|_{A_{\alpha,w}^{B,Y}} < \varepsilon \quad (15)$$

for all  $j = 1, 2, \dots, k$ . Therefore, there exists an approximate identity of  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  that is defined by functions  $f \in F_{0,w}^\alpha(\mathbb{R}^d)$  which ensure inequality (15) for every infinite subset  $H = \{h_1, h_2, \dots, h_k\}$  of  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  and every  $\varepsilon > 0$ , by Proposition 1.3 in [37]. This means  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  has an approximate identity with compactly supported fractional Fourier transforms.

### III. CONCLUSION

In this study, we investigate a subalgebra of  $L_w^1(\mathbb{R}^d)$  (with  $\theta$  convolution operation) that fractional Fourier transforms of its elements belong to  $W(B, Y)(\mathbb{R}^d)$ . Let  $G$  be a locally compact abelian group and  $\widehat{G}$  be the dual group of  $G$ . It is known that the space  $A_w^{B,Y}(G)$  consisting of all functions  $h \in L_w^1(G)$  whose Fourier transforms belong to Wiener-type spaces  $W(B, Y)$ , [35]. Let us take  $\alpha_j = \frac{\pi}{2}$  for all  $j = 1, 2, \dots, d$  such that  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_d)$ . Therefore, the  $\theta$  convolution operator and the fractional Fourier transform coincide the usual convolution and the Fourier transform, respectively. Hence the space  $A_{\alpha,w}^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  corresponds the space  $A_w^{B,Y}(\mathbb{R}^d)$  which is given in [35]. This means that this study extend some results of [35] for  $G = \mathbb{R}^d$ .

### IV. REFERENCES

- [1] W. Rudin, *Real and Complex Analysis*, New York: MacGraw-Hill, 1966.
- [2] H. Reiter and J. D. Stegeman, *Classical Harmonic Analysis and Locally Compact Groups*. Oxford: Clarendon Press, , 2000.
- [3] H. G. Feichtinger, "Banach convolution algebras of Wiener type," in *Functions, Series, Operators*, Budapest, 1980, vol. 38, pp. 509–524.
- [4] H. G. Feichtinger, "On a class of convolution algebras of functions," *Annales de l'institut Fourier*, vol. 27, no. 3, pp. 135–162, 1977.
- [5] W. Rudin, *Functional Analysis*, New York: MacGraw-Hill, 1973.

- [6] H. Feichtinger, C. Graham, and E. Lakić, “Nonfactorization in commutative, weakly selfadjoint Banach algebras,” *Pacific Journal of Mathematics*, vol. 80, no. 1, pp. 117–125, 1979.
- [7] H. Wang, *Homogeneous Banach Algebras*, New York and Basel: Marcel Dekker Inc., 1977.
- [8] J. T. Burnham, “Closed ideals in subalgebras of Banach algebras. I,” *Proceedings of the American Mathematical Society*, vol. 32, no. 2, pp. 551–555, 1972.
- [9] H. G. Feichtinger and K. H. Gröchenig, “Banach spaces related to integrable group representations and their atomic decompositions, I,” *Journal of Functional Analysis*, vol. 86, no. 2, pp. 307–340, 1989.
- [10] R. H. Fischer, A. T. Gürkanlı, and T. S. Liu, “On a family of Wiener type spaces,” *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, vol. 19, no. 1, pp. 57–66, 1996.
- [11] B. Sağır and A. T. Gürkanlı, “The Wiener type spaces  $B_{w_n}^{p,q}(G)$ ,  $L_w(G)$ ,” *Istanbul University Science Faculty the Journal of Mathematics Physics and Astronomy*, vol. 57, pp. 53–61, 1998.
- [12] I. Aydın, “On variable exponent amalgam spaces,” *Analele științifice ale Universității "Ovidius" Constanța. Seria Matematică*, vol. 20, no. 3, pp. 5–20, 2012.
- [13] L. B. Almeida, “The fractional Fourier transform and time-frequency representations,” *IEEE Transactions on Signal Processing*, vol. 42, no. 11, pp. 3084–3091, 1994.
- [14] L. B. Almeida, “Product and convolution theorems for the fractional Fourier transform,” *IEEE Signal Processing Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 15–17, 1997.
- [15] V. Namias, “The fractional order Fourier transform and its application to quantum mechanics,” *IMA Journal of Applied Mathematics*, vol. 25, no. 3, pp. 241–265, 1980.
- [16] H. M. Ozaktas, M. A. Kutay, and Z. Zalevsky, *The Fractional Fourier Transform with Applications in Optics and Signal Processing*, Chichester: Wiley, 2001.
- [17] A. I. Zayed, “On the relationship between the Fourier and fractional Fourier transforms,” *IEEE Signal Processing Letters*, vol. 3, no. 12, pp. 310–311, 1996.
- [18] A. Bultheel and H. Martínez, “A shattered survey of the Fractional Fourier Transform,” *Report TW*, vol. 337, 2002.
- [19] R. Kamalakkannan and R. Roopkumar, “Multidimensional fractional Fourier transform and generalized fractional convolution,” *Integral Transforms and Special Functions*, vol. 31, no. 2, pp. 152–165, 2020.
- [20] A. K. Singh and R. Saxena, “On convolution and product theorems for FRFT,” *Wireless Personal Communications*, vol. 65, no. 1, pp. 189–201, 2012.
- [21] E. Toksoy and A. Sandıkçı, “On function spaces with fractional Fourier transform in weighted Lebesgue spaces,” *Journal of Inequalities and Applications*, vol. 2015, no. 1, pp. 1–10, 2015.
- [22] R. Larsen, T. Liu, and J. Wang, “On functions with Fourier transforms in  $L_p$ ,” *Michigan Mathematical Journal*, vol. 11, no. 4, pp. 369–378, 1964.
- [23] H. C. Lai, “On some properties of  $A^p(G)$ -algebras,” *Proceedings of the Japan Academy*, vol. 45, no. 7, pp. 572–576, 1969.

- [24] H. C. Lai, “Remark on the  $A^p(G)$ -algebras,” *Proceedings of the Japan Academy*, vol. 46, no. 1, pp. 58–63, 1970.
- [25] J. C. Martin and L. Y. Yap, “The algebra of functions with Fourier transforms in  $L_p$ ,” *Proceedings of the American Mathematical Society*, pp. 217–219, 1970.
- [26] H. G. Feichtinger and A. T. Gürkanlı, “On a family of weighted convolution algebras,” *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, vol. 13, no. 3, pp. 517–525, 1990.
- [27] R. H. Fischer, A. T. Gürkanlı, and T. S. Liu, “On a family of weighted spaces,” *Mathematica Slovaca*, vol. 46, no. 1, pp. 71–82, 1996.
- [28] L. Y. Yap, “On Two classes of subalgebras of  $L^1(G)$ ,” *Proceedings of the Japan Academy*, vol. 48, no. 5, pp. 315–319, 1972.
- [29] I. Aydin and B. Sağır, “On functions with Fourier transforms in  $A_p^{\text{lip}}(G)$ ,” *Demonstratio Mathematica*, vol. 41, no. 2, pp. 425–432, 2008.
- [30] I. Eryılmaz and C. Duyar, “On  $A_{p,q}^{\text{lip}}(G)$  spaces,” *Studia. Universitatis Babeş-Bolyai Mathematica*, vol. 56, no. 1, 2011.
- [31] C. Unal and I. Aydin, “Some results on a weighted convolution algebra,” in *Proceedings of the Jangjeon Mathematical Society*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 109–127.
- [32] A. Sandıkçı and A. T. Gürkanlı, “Gabor analysis of the spaces  $M(p,q,w)(\mathbb{R}^d)$  and  $S(p,q,w,\omega)(\mathbb{R}^d)$ ,” *Acta Mathematica Scientia*, vol. 31, no. 1, pp. 141–158, 2011.
- [33] O. Kulak and A. T. Gürkanlı, “On function spaces with wavelet transform in  $L_w^p(\mathbb{R}^d \times \mathbb{R}_+)$ ,” *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, vol. 40, no. 2, pp. 163–177, 2011.
- [34] H. G. Feichtinger and K. H. Gröchenig, “Banach spaces related to integrable group representations and their atomic decompositions, I,” in *Fundamental Papers in Wavelet Theory*, Princeton University Press, 2009, pp. 408–441.
- [35] B. Sağır, “On functions with Fourier transforms in  $W(B,Y)$ ,” *Demonstratio Mathematica*, vol. 33, no. 2, pp. 355–364, 2000.
- [36] A. Sandıkçı and E. Toksoy, “On an abstract Segal algebra under fractional convolution,” *Montes Taurus Journal of Pure and Applied Mathematics*, vol. 4, no. 1, pp. 1–22, 2022.
- [37] R. S. Doran and J. Wichmann, *Approximate Identities and Factorization in Banach Modules*, vol. 768. Springer-Verlag, 1979.



# Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

## Skin Type Detection with Deep Learning: A Comparative Analysis

 Fatma Betül KARA ARDAÇ<sup>a,\*</sup>,  Resul KARA<sup>a</sup>, Seda Sakacı Çelik<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Duzce University, Dep. of Computer Engineering, Faculty of Engineering, Duzce, Turkey

<sup>b</sup> Seda Custom Skincare, 1125 Coast Village Rd., Santa Barbara California, USA

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

DOI:10.29130/dubited.930096

### ABSTRACT

There are many factors that can change and affect appearance, including age and environment. Knowing the skin type helps to choose the products that best suit the needs of the skin and therefore the right skin care. Recently, the increasing demand for cosmetics and the scarcity of adequately equipped cosmetics have led the industry to artificial intelligence applications. Artificial intelligence applications can give highly accurate results in skin type classification. The aim of this study is to find the best classification model for skin type prediction in skin analysis data with deep learning. In accordance with this purpose; Two different deep learning architectures, CNN and LSTM were used. In order to find the best classification model, deep learning models were created by performing hyper parameter optimization with Tanh, ReLU and Sigmoid activation functions, Adam, SGD and RMSProp optimization algorithms and combinations of 50, 100, 500 epoch numbers. In experimental studies, the performance of the models varies according to the parameters, and it has been observed that the most successful deep learning model is the model consisting of a combination of CNN architecture, Adam optimization algorithm and Sigmoid activation function and 500 epochs with a accurate of 83.75%. The obtained accuracy result has a higher classification success compared to other architectures and shows that deep learning architectures can correctly classify skin type.

**Key Words:** Classification, CNN, deep learning, LSTM, skin type

## Derin Öğrenme ile Cilt Tipi Tespiti: Karşılaştırmalı Bir Analiz

### ÖZET

Yaş ve çevre dahil görünümü değiştirebilecek ve etkileyebilecek birçok faktör vardır. Cilt tipini bilmek, cildin ihtiyaçlarına en uygun ürünleri ve dolayısıyla doğru cilt bakımını seçmeye yardımcı olur. Son zamanlarda, kozmetik için artan talep ve yeterli donanıma sahip kozmetikçilerin azlığı, sektörü yapay zekâ uygulamalarına yöneltmiştir. Bu çalışmanın amacı, derin öğrenme ile cilt analizi verilerinde cilt tipi tahmini için en iyi sınıflandırma modelini bulmaktır. Bu amaç doğrultusunda; CNN ve LSTM olmak üzere 2 farklı derin öğrenme mimarisi kullanılmıştır. En iyi sınıflandırma modelini bulmak için Tanh, ReLU ve Sigmoid aktivasyon fonksiyonları, Adam, SGD ve RMSProp optimizasyon algoritması ve 50, 100, 500 epoch sayılarının kombinasyonları ile hiper parametre optimizasyonu yapılarak derin öğrenme modelleri oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda, modellerin performansı parametrelere göre değişmekte olup en başarılı derin öğrenme modeli %83,75 başarı oranı ile CNN mimarisi, Adam optimizasyon algoritması, Sigmoid aktivasyon fonksiyonu ve 500 epoch kombinasyonundan oluşan modelin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen doğruluk sonucu diğer mimarilere kıyasla daha yüksek bir sınıflandırma başarısına sahiptir ve derin öğrenme mimarilerinin doğru bir şekilde cilt tipi sınıflandırması yapabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Cilt tipi, CNN, derin öğrenme, LSTM, sınıflandırma



## **I. INTRODUCTION**

Since every person is unique, the skin structure is different. It is important to know the skin type in order to take the best care of the skin. Knowing the skin and using the right applications and products can prevent eczema, psoriasis, rosacea, acne, itching, aging and allergic problems [1]. Skin type can be learned by performing a cosmetological skin analysis to recognize the skin. In cosmetological skin analysis, various measurements are made with very sensitive probes. In the measurements made, the pH of the skin, melanin condition, temperature, elasticity, hydration, oxidative stress, degree of acne tendency, wrinkle degree, pore clogging, sensitivity, brightness, size and depth of spots are obtained [2]. Tests performed with skin analysis devices in determining skin type are a complete professional skin assessment system. After the skin analysis, the skin type of the person is determined with the information of the cosmetologist. Different automatic approaches can be offered for skin type classification by uploading the skin analysis results to the computer and using the analysis results. The computer-aided skin type classification system can assist cosmetologists and clients in skin analysis.

Many studies on this subject have been carried out on machine learning [3-12], but machine learning methods in nonlinear situations are inadequate compared to deep learning methods. Deep learning [13] is a subfield of artificial intelligence that imitates the structure used by the human brain to process data and make decisions. The field of deep learning has grown after the creation of big data with digitalization. Deep learning algorithms offer a more realistic model for nonlinear problems that are difficult to solve. In a deep learning model, algorithms can determine whether a prediction is correct or not.

In this study, we show that deep learning architectures is successful in classifying skin analysis data [14-17]. Since artificial neural networks are used in nonlinear situations, it will not be possible to establish a linear logic between the values that their parameters will take. Therefore, in order to determine these values in the best way, we need to find the best values by making comparisons on the data set. With these parameters, an deep learning model can be created that will give the best accuracy. In the study; Two different deep learning architectures, Convolutional Neural Networks (CNN) and long short-term memory (LSTM) were used. For hyper parameter optimization, models were created with Adam, SGD and RMSProp optimization functions, Tanh, ReLU and Sigmoid activation functions, and combinations of 50, 100, 500 epoch numbers. The data set used was obtained from Seda Sakacı Cosmetology Center. As a result of 11,500 skin analyzes created by the center, the pH of the skin, melanin status, temperature, elasticity, hydration, oxidative stress, degree of acne propensity, degree of wrinkle, pore occlusion, sensitivity, shine, size of spots, depth and skin type. After applying data preprocessing techniques such as removing missing areas in the analysis results and eliminating duplicate data, a total of 11,266 data remained. Of the total data, 7887 was divided into training data, 1126 validation data, and 2253 test data. In experimental studies, the performance of the models varies according to the hyper parameter values, and it has been observed that the most successful deep learning model is the model consisting of a combination of CNN architecture, Adam optimization function and Sigmoid activation function and 500 epochs with a success rate of 83.75.

The content of the study, after the introductory part, the examination of the studies made with CNN and LSTM in the literature in the second part, the examination of the theoretical background of the study in the third part, the experimental results and developments in the 4th part, and finally the conclusion part in the 5th part.

## **II. LITERATURE REVIEW**

Studies on skin type prediction discussed in this study in the literature have gained popularity in recent years. Among these studies, those using CNN and LSTM architectures were examined in detail, and it was guided both to guide the study and to determine the differences of the study.

In the study of Alarifi et al., they discuss three types of facial skin patches, namely skin classification techniques that use traditional machine learning and Convolutional Neural Networks to classify normal, blemishes and wrinkles. This study aims to carry out the basic study based on these three classes to provide the collective facial skin quality score. In this study, high-quality facial images of people of different ethnicities were collected to create a volume data set. Next,  $100 \times 100$  resolution skin patches in three preset classes are outlined. With extensive parameter tuning, a series of computer vision experiments have been performed using both traditional machine learning and deep learning techniques for this three-class classification. Despite the limited data set, GoogLeNet surpassed the Support Vector Machine approach with 0.899 Accuracy, 0.852 F-Measure and 0.779 Matthews Correlation Coefficient [18].

In the study of Park et al., Two possible classifications of facial skin type were proposed using simple methods. From 662 healthy volunteers, sebum excretion rate (SER) on the forehead and cheek and skin surface patterns on the cheek, respectively, were examined using Sebutape® and skin replica. SER values measured from the forehead are 0.06-4.56 ng / cm<sup>2</sup> / min and SER values measured from the cheek are 0.04-3.80 ng / cm<sup>2</sup> / min. Of these data, five hundred skin types were classified according to SER: Low SER type, medium SER type, high SER type, combination-1 SER type, and combination-2 SER type. All twelve skin types are classified as pore size from star formation (SF), primary streaks (PL), secondary streaks (SL), and enlarged skin surface relief (SSR) of the cheek. New classifications of skin types according to SER and SSR have been proposed. It has been observed that SER and skin surface texture parameters (SF, PL and SL) decrease with age and pore size increases with age [19].

In the study of Kumagai et al., Various physiological parameters of the skin were measured in order to develop a scientific method for classifying skin types. 80 women, ages 20 to 59, participated in the one-year study. Skin type self-assessment questionnaires were administered six times to each and they were asked to answer questions about the nature of their skin. Parameters such as skin surface lipid amount, transepidermal water loss (TWL), skin surface morphology, conversion ratio of glutamic acid to pyrrolidone carboxylic acid (% PCA) were measured simultaneously with the self-estimation questionnaires given. It has been found that skin type is subjectively classified according to independent dryness, oilness and sensations. The first was found to correspond to TWL, skin surface morphology and % PCA, and the second to skin surface lipid. While the traditional skin classification procedure mainly depends on the level of skin surface lipids, this study confirmed the existence of other parameters related to dryness [20].

Pham et al. proposed a classification model with a CNN network for skin lesion classification. The proposed classification system is evaluated using the largest public skin lesion test dataset containing 600 tests and 6,162 training data. The proposed model result is archived with AUC (89.2% vs. 87.4%), AP (73.9% vs. 87.4%), 71.5% and ACC (89.0% vs. 87.2%). Additionally, they investigated the effect of each data augmentation on the three classifiers and observed that the performance of each classifier was affected differently by each amplification and had better results compared to traditional methods [21].

Dong has developed a recognition system based on deep education. System CNN and RNN architectures were tested on the dermatology dataset. Based on conducted experiments, user best class call using CNN, an AUROC of 81.6% per patient; this result is roughly 5% higher than seeing a similar comparison across the same number of data [22].

Srinivasu et al's proposed model, based on MobileNet V2 and the LSTM approach, proved efficient for skin classification and detection with minimal computational power and effort. The result is 85.34% accuracy on real-time data from Kaggle compared to other methods [23].

Ahmed et al. proposed a hybrid classification method with CNN and BLSTM for the skin type recognition system. First, they extracted profound features from skin disease facial images. Next, sequential features among the input data are learned using a binary BLSTM network with binary BLSTM by maximum pooling, both the feature matrix and transpose forward and backward term LSTM latent states, dense, fully connected (FC) merge to make an entry into a layer. Finally, classification was made with the softmax classifier. The proposed method achieved the best average accuracy of 91.73% in skin classification compared to state-of-the-art skin classification methods [24].

Elashiri et al., in their study for skin lesion classification; First, the dataset is collected and preprocessed by contrast enhancement technique via "histogram equalization". After preprocessing, segmentation of images is done by Fuzzy C Means segmentation (FCM). Also, segmented images assigned as input for deep feature extraction using Resnet50, VGG16, and Deeplabv3. The features are obtained from the last layer of these three techniques and combined. These combined features are provided to the feature conversion stage through weighted feature extraction performed by Hybrid Squirrel Butterfly Search Optimization (HSBSO). The converted features are exported to Modified Long Short Term Memory (MLSTM) where architectural optimization is done by the same HSBSO to produce the final classified output. Through performance analysis, the proposed HSBSO provided 26.8% better security than DNN, 18.8% better than CNN, 4.77% better than SVM, and 56.33% higher than LSTM in classification performance under dataset 2. Therefore, it was concluded that the proposed skin disease classification model using the proposed HSBSO and the development of the designed MLSTM outperform conventional skin disease classification models [25].

Skin type determination studies in the literature are based on image processing and statistical information. In our study, different from the studies in the literature, classification with deep learning was made using the data set obtained from experimental studies.

### **III. THEORIC BACKGROUND**

#### **A. DEEP LEARNING**

Deep learning (DL) is a new machine learning method derived from artificial neural networks that can automatically extract features from main data [26,27]. In most cases, unlike classical machine learning methods, it does not require data preprocessing [28]. Instead, DL learns a combination of lower-level features and characteristic hierarchies with higher hierarchical features [29]. Thus, DL is successfully used in solving complex, high dimensional problems. There are many deep learning algorithms [30]: CNN [31], LSTM [32], Gated Recurrent Unit Neural Networks (GRU) [33], Recurrent Neural Networks (RNN) [34].

#### **B. CONVOLUTIONAL NEURAL NETWORK**

CNN network [35] is a deep learning architecture whose idea was put forward by Yann LeCun in 1988, whose improvements continued until 1998 and whose first name was LeNet. In the CNN architecture, the first layers consist of cascading convolution and maximum pooling layers. The next layers correspond to fully connected traditional multi-layer networks.

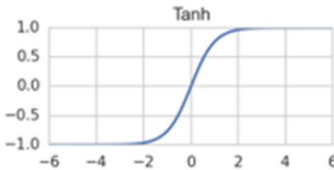

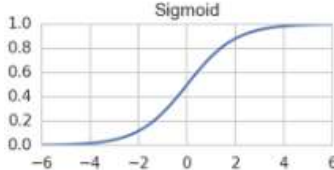
## C. LONG SHORT TERM MEMORY NETWORK

LSTM networks were developed by Hochreiter and Schmidhuber in 1997, has been introduced [36]. LSTM architecture has 3 gates as input, forget and output, block input, Hard Fault Loop, output activation function and surveillance connections. The output of the block is repeatedly connected to the input of the block and all its gates. Surveillance connections and forget gate are not present in the first developed architecture. A forget gate has been added to reset the LSTM's own state, and watch connections have been added to make it easier to learn the exact timings.

## D. ACTIVATION FUNCTION

Activation functions: It is used to transmit the output value of neurons in one layer to the next layers. The threshold value needs to be determined to decide whether this output value is to be transmitted to other layers. Because the value of the information in an artificial neural cell may be in the range  $(-\infty, +\infty)$  and the neuron may not know the limits of the true value. Therefore, activation functions are needed to decide whether the neuron should be active or not. Thus, it will be able to control the output value produced by a neuron and decide whether external connections will actively see the neuron. Since artificial neural networks are mostly used in nonlinear classifications, the activation function is usually chosen as a nonlinear function. While the back propagation algorithm is used in the learning process of the architecture, it is important for the speed of the algorithm to use an activation function whose derivative can be easily calculated since the derivative of the activation function is also used [37]. Table 1 shows the graphs of the activation functions used in the study.

*Table 1. Activation functions and properties used in the study*

Activation Function	Graphic	Explanation
Tanh		Tanh function produces values between -1 and +1 for each of the input values [38].
ReLU		In this function, the output is zero when the input value is below zero, but if the input value is above zero, the output is equal to the input value and a linear relationship occurs with the dependent variable [39].
Sigmoid		The sigmoid function is defined for y values between 0 and 1, and it converges to 0 before the x=0 axis and then to 1 [40].

## E. OPTIMIZATION ALGORITHMS

In deep learning applications, the absolute minimum value of the error function must be found in order to achieve the best result of the learning process. This process is carried out using optimization algorithms. Optimization is the method used to minimize the error, that is, the difference between the

output value produced by the network and the actual value. Gradient descent is one of the most used methods for optimization of artificial neural networks. Various algorithms based on the gradient descent method are RMSProp, Adagrad, Adam, Nadam [41]. Table 2 shows the properties of the optimization algorithms used in the study.

*Table 2. Optimization algorithms and properties used in the study*

<b>Optimization Algorithm</b>	<b>Explanation</b>
Adam	Adam [42] is another method that computes adaptive learning rates for each parameter.
SGD	SGD [43] in contrast performs a parameter update for each training example $x(i)$ and label $y(i)$ .
RMSProp	RMSprop [44] is divides the learning rate by an exponentially decaying average of squared gradients. Hinton suggests $\gamma$ to be set to 0.9, while a good default value for the learning rate $\eta$ is 0.001.

## F. DEEP LEARNING LIBRARIES

There are many ready-made libraries and APIs (Application Programming Interface) with different features developed by various universities and companies to make machine learning and deep learning practical and easy. It contains many libraries in its deep learning structure. Libraries suitable for the subject to be studied must be installed on the computer. Each of these libraries has different functions. There are multiple deep learning libraries available in the Python programming language. Libraries used in this study are Keras and TensorFlow [45,46]. Some of the deep learning libraries that can be used with the Python programming language are listed in Table 3.

*Table 3. Deep Learning Libraries for Python*

<b>Library Name</b>	<b>Developer</b>	<b>Using Area</b>
Theano	MILA Lab	It is a Python library that enables defining, optimizing and evaluating multidimensional arrays and math expressions [47].
TensorFlow	Google	It enables efficient numerical calculations with data flow graphics [48].
Keras	Google	The Keras library is a Python library written on Tensorflow and Theano as a top layer, enabling easier model development. It works with CPU and GPU and supports CNN and RNN combinations [49].
Mxnet	Amazon	It is a high-level library, since it is a polyglot, it offers solutions for teams sharing models in different languages. Another advantage is that it supports distributed computing [50].

## G. DATASET

In this section, the creation phase of the data set used in the study, the data preprocessing processes, the dependent variables in the data set and the values and definitions of the independent variable are explained.



*Figure 1. Performance and loss graph of the most successful artificial neural network*

The data set used in the study was taken from Seda Sakacı Cosmetology Center. Cosmetological skin analysis is performed by the center for customers. The device seen in Figure 1 in cosmetological skin analysis makes measurements with very sensitive probes. Measurements are as follows: skin pH, melanin status, temperature, elasticity, hydration, oxidative stress, acne proneness, wrinkle degree, pore occlusion, sensitivity, brightness, size and depth of spots are measured. After the skin analysis, the person's cosmetology identity, that is, the skin type, is revealed. 11,500 skin analyzes measured by the centre; There are 13 independent variables as skin pH, melanin status, temperature, elasticity, hydration, oxidative stress, acne proneness, wrinkle degree, pore clogging, tenderness, brightness, blemish size, and depth. The dependent variable is skin type. In Table 4, the explanations and values of the variables belonging to the data set are given. 11,500 analyzes were subjected to data preprocessing. First of all, data with missing fields and repetitive data were removed. Then the text data was digitized. Thus, our data set was formed with 11,266 analyzes remaining from 11,500 analyzes. Then 70% of the dataset for training, 10% for validation and the remaining 20% is reserved as test data.

*Table 4. Values that data set variables can take and descriptions of the variables*

Variable Name	Values	Description
Skin pH	0-14	PH value means the alkaline or acidic value of the skin.
Melanin status	0-100 mm <sup>2</sup>	It is the amount of melanin, the pigment that gives the skin its color.
Elasticity	0-10	Elasticity is the skin's ability to stretch. In other words, it is the youth state of the skin.
Hydration	0-10	Hydration is the moisture state of the skin.

Oxidative stress	0-62	Oxidative stress is a condition in which the skin looks aged.
Acne proneness	0-3	The tendency to acne is the sebum quality of the skin.
Wrinkle degree	0-10	Wrinkle degree is the amount of wrinkles on the skin.
Pore clogging	0-1	It is the clogging of the pores on the skin due to too much sebum or environmental factors.
Tenderness	0 (none) 1 (tension) 2 (abnormal tingling) 3 (burning) 4 (stinging) 5 (pain) 6 (itching)	Sensitivity is a condition in which the skin reacts faster than it would to the same attacks under similar conditions.
Brightness	0-3	Brightness is the condition of the skin looking healthy.
Blemish size	0-100 mm <sup>2</sup>	It is the size of the spots on the skin.
Depth	0-100 mm <sup>2</sup>	It is the depth of the spots on the skin.
Skin type	0 (normal) 1 (dry) 2 (oily) 3 (sensitive) 4 (complicated)	It is the skin type that comes out as a result of the measurements.

#### **IV. EXPERIMENTAL RESULT AND DISCUSSION**

It has been widely tested that deep neural networks work faster. For this, it has been seen that the use of GPUs instead of CPUs affects the performance and training time of the network [50-55]. In this study, all experiments were evaluated on GPUs in Colab and using Keras deep learning library. Hyperparameter optimizations are critical both for the performance of the network and for benchmarking studies. The evaluation metric used in this study is the accuracy of the network.

The results obtained from the experiments we performed on the skin analysis data set with CNN and LSTM architecture using Adam, SGD, RMSProp optimization algorithms, Tanh, ReLU, Sigmoid activation functions and 50, 100, 500 epochs are given in Table 5. After the layers are created and the

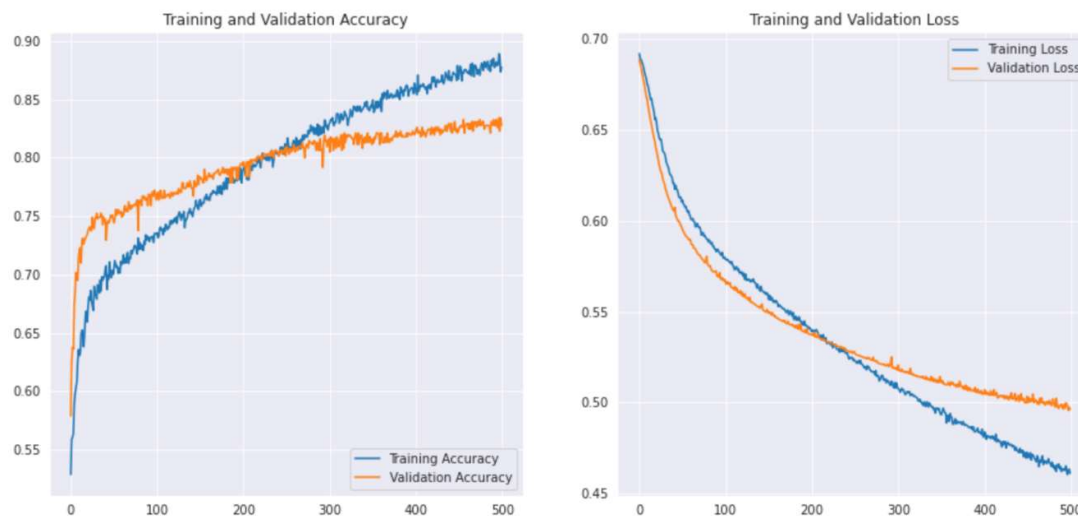
network structure is completed, the training options of the created network must be specified. The most used training options; size of data set, mini-batch size, learning speed and momentum coefficient, optimization algorithm selection, epoch number, weight and activation function. Softmax activation function is used in the output layer of each model created. Learning rate 0.001 was used by default values of optimization algorithms.

*Table 5. Deep learning algorithms training accuracy result*

Deep Learning Algorithm	Activation Function	Optimization Algorithm	Epoch(%)		
			50	100	500
CNN	Tanh	Adam	61.44	65.57	80.21
		SGD	72.19	78.21	80.64
		RMSProp	62.25	68.96	79.56
	ReLU	Adam	62.92	68.25	72.51
		SGD	66.52	66.76	78.16
		RMSProp	66.11	72.78	78.52
	Sigmoid	Adam	69.29	73.96	83.75
		SGD	67.6	71.22	82.89
		RMSProp	67.3	70.92	80.1
LSTM	Tanh	Adam	47.01	60.69	67
		SGD	43.45	51.32	52.26
		RMSProp	43.10	50.3	65.22
	ReLU	Adam	43	52.14	68.9
		SGD	44.43	52.5	56.7
		RMSProp	44	51	66
	Sigmoid	Adam	40.3	41.5	45.98
		SGD	41.32	44.74	45.63
		RMSProp	43.10	50.3	65.22



The performance of the models was evaluated according to the accuracy of the test data. It has been seen that the most successful model is CNN network, Adam optimization algorithm, Sigmoid activation function and 500 epoch values. The best model created completed the training in 300 seconds, and it was determined that it achieved 83.75% accuracy in training data, 83.3% accuracy in test data, and the test took 2 seconds. Accuracy and loss graph of the deep learning model with the highest success rate in the study is shown in Figure 2.



*Figure 2. Performance and loss graph of the most successful artificial neural network*

## **V. CONCLUSION**

Deep neural networks have proven their functionality in many areas and, thanks to their previous great success, are still being experimented with on a wide variety of topics. Since there are extremely popular architectures for the implementation of deep neural networks, which one provides the best performance is a question to be explored. For this purpose, in this study, CNN and LSTM architectures were compared with different hyperparameters for the classification of skin analysis data. Thus, it is aimed to find the most successful model for classification. The accuracy evaluation metric is used for performance comparison of deep neural network architectures. According to the experimental result, models created with CNN were found to be a better choice compared to LSTM in terms of both accuracy and time. The CNN network Adam was the most successful model with sigmoid and 500 epoch parameters, with an accuracy of 83.75%.

As a future study, it is aimed to make a comparison study again to make skin analysis from human pictures and to select the most suitable model for skin analysis. In addition, a more comprehensive comparison can be made for this study and other deep neural network architectures and other deep neural network platforms can be included for experiments.

## **V. REFERENCES**

- [1] Seda S. “Kozmetolojik Cilt Analizi.” ScientificAnalysis. <http://www.sedasakaci.com/tr/ScientificAnalysis> (Access Date: 12.04.2021).
- [2] M. H. Ravnbak, “Objective determination of Fitzpatrick skin type.,” *Danish Medical Bulletin*, vol. 57, no. 8, p. B4153, Aug. 2010.
- [3] S. Kolkur and D. Kalbande, “Survey of texture based feature extraction for skin disease detection,” *2016 International Conference on ICT in Business Industry & Government (ICTBIG)*, Jan. 2016.
- [4] Kolkur, M. S., Kalbande, D. R. and Kharkar, V. “Machine learning approaches to multi-class human skin disease detection.,” *International Journal of Computational Intelligence Research*, 14(1), 1-12, Jan 2018.
- [5] P. R. Hegde, M. M. Shenoy, and B. H. Shekar, “Comparison of Machine Learning Algorithms for Skin Disease Classification Using Color and Texture Features,” *Advances in Computing and Communications*, Sep. 2018.
- [6] S. Bhadula, S. Sharma, P. Juyal, and C. Kulshrestha, “Machine Learning Algorithms based Skin Disease Detection,” *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, vol. 9, no. 2, pp. 4044–4049, Dec. 2019.
- [7] V. Chaurasia and S. Pal, “Skin Diseases Prediction: Binary Classification Machine Learning and Multi Model Ensemble Techniques,” *Research Journal of Pharmacy and Technology*, vol. 12, no. 8, p. 3829, Aug. 2019.
- [8] V. Chaurasia, “Machine learning algorithms using binary classification and multi model ensemble techniques for skin diseases prediction,” *International Journal of Biomedical Engineering and Technology*, vol. 34, no. 1, p. 57, Jan. 2020.
- [9] S. Chan, V. Reddy, B. Myers, Q. Thibodeaux, N. Brownstone, and W. Liao, “Machine Learning in Dermatology: Current Applications, Opportunities, and Limitations,” *Dermatology and Therapy*, vol. 10, no. 3, pp. 365–386, Apr. 2020.
- [10] A. X. Du, S. Emam, and R. Gniadecki, “Review of Machine Learning in Predicting Dermatological Outcomes,” *Frontiers in Medicine*, vol. 7, Jun. 2020.
- [11] A. Hekler *et al.*, “Superior skin cancer classification by the combination of human and artificial intelligence,” *European Journal of Cancer*, vol. 120, pp. 114–121, Oct. 2019.
- [12] A. S. Adamson and A. Smith, “Machine Learning and Health Care Disparities in Dermatology,” *JAMA Dermatology*, vol. 154, no. 11, p. 1247, Nov. 2018.
- [13] Y. LeCun, Y. Bengio, and G. E. Hinton, “Deep learning,” *Nature*, vol. 521, no. 7553, pp. 436–444, May 2015.
- [14] Patnaik, S. K., Sidhu, M. S., Gehlot, Y., Sharma, B., & Muthu, P. “Automated skin disease identification using deep learning algorithm,” *Biomedical & Pharmacology Journal*, 2018.
- [15] B. Zhang *et al.*, “Opportunities and Challenges: Classification of Skin Disease Based on Deep Learning,” *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, vol. 34, no. 1, Nov. 2021.

- [16] A. Verma, S. Pal, and S. Kumar, "Classification of Skin Disease using Ensemble Data Mining Techniques," *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, vol. 20, no. 6, pp. 1887–1894, Jun. 2019.
- [17] K. Mahajan, M. Sharma, and L. Vig, "Meta-DermDiagnosis: Few-Shot Skin Disease Identification using Meta-Learning," *Computer Vision and Pattern Recognition*, Jun. 2020.
- [18] J. S. Alarifi, M. S. Goyal, A. K. Davison, D. Dancey, R. Khan, and M. H. Yap, "Facial Skin Classification Using Convolutional Neural Networks," *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 479–485, Jul. 2017.
- [19] S.-H. Park, Y. H. Kim, J. Kim, and S.-H. Kang, "Two possible classifications of facial skin type by two parameters in Korean women: sebum excretion rate (SER) and skin surface relief (SSR)," *Skin Research and Technology*, vol. 5, no. 3, pp. 189–194, Aug. 1999.
- [20] H. Kumagai *et al.*, "Development of a scientific method for classification of facial skin types.," *Journal of S C C J*, vol. 19, no. 1, pp. 9–19, Sep. 1985.
- [21] T.-C. Pham, C. M. Luong, M. Visani, and V.-D. Hoang, "Deep CNN and Data Augmentation for Skin Lesion Classification," *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 573–582, Mar. 2018.
- [22] Dong, H., & Farid, F. "A Deep learning based patient care application for skin cancer detection," <https://www.researchsquare.com/article/rs-1582255/v1>, 2022.
- [23] P. N. Srinivasu, J. G. SivaSai, M. Ijaz, A. K. Bhoi, W. Kim, and J. D. Kang, "Classification of Skin Disease Using Deep Learning Neural Networks with MobileNet V2 and LSTM," *Sensors*, vol. 21, no. 8, p. 2852, Apr. 2021.
- [24] B. Ahmad, M. Usama, T. Ahmad, S. Khatoon, and C. M. Alam, "An ensemble model of convolution and recurrent neural network for skin disease classification," *International Journal of Imaging Systems and Technology*, vol. 32, no. 1, pp. 218–229, Oct. 2021.
- [25] M. A. Elashiri, A. Rajesh, S. N. Pandey, S. K. Shukla, S. Urooj, and A. Lay-Ekuakille, "Ensemble of weighted deep concatenated features for the skin disease classification model using modified long short term memory," *Biomedical Signal Processing and Control*, vol. 76, p. 103729, Jul. 2022.
- [26] N. Rusk, "Deep learning," *Nature Methods*, vol. 13, no. 1, p. 35, Dec. 2015.
- [27] G. M. Farinella *et al.*, "Deep Learning for Health Informatics," *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*, vol. 21, no. 1, pp. 4–21, Jan. 2017.
- [28] Y. Li, X. Nie, and R. Huang, "Web spam classification method based on deep belief networks," *Expert Systems With Applications*, vol. 96, pp. 261–270, Apr. 2018.
- [29] Y. Bengio, "Learning Deep Architectures for AI," *Foundations and Trends in Machine Learning*, vol. 2, no. 1, pp. 1–127, Jan. 2009.
- [30] A. K. Shrestha and A. Mahmood, "Review of Deep Learning Algorithms and Architectures," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 53040–53065, Apr. 2019.
- [31] H. P. Phan, F. Andreotti, N. Cooray, O. Chen, and M. De Vos, "Joint Classification and Prediction CNN Framework for Automatic Sleep Stage Classification," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 66, no. 5, pp. 1285–1296, May 2019.

- [32] K. Cho *et al.*, “Learning Phrase Representations using RNN Encoder–Decoder for Statistical Machine Translation,” *arXiv (Cornell University)*, Jan. 2014.
- [33] J. Chung, C. Gulcehre, K. Cho, and Y. Bengio, “Empirical evaluation of gated recurrent neural networks on sequence modeling,” *arXiv (Cornell University)*, Dec. 2014.
- [34] R. Socher, C. J.-F. Lin, C. Manning, and A. Y. Ng, “Parsing Natural Scenes and Natural Language with Recursive Neural Networks,” *International Conference on Machine Learning*, pp. 129–136, Jun. 2011.
- [35] Y. LeCun *et al.*, “Backpropagation Applied to Handwritten Zip Code Recognition,” *Neural Computation*, vol. 1, no. 4, pp. 541–551, Dec. 1989.
- [36] S. Hochreiter and J. Schmidhuber, “Long Short-Term Memory,” *Neural Computation*, vol. 9, no. 8, pp. 1735–1780, Nov. 1997.
- [37] A. V. Savchenko, “Probabilistic Neural Network With Complex Exponential Activation Functions in Image Recognition,” *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, vol. 31, no. 2, pp. 651–660, Feb. 2020.
- [38] F. Godin, J. Degraeve, J. Dambre, and W. De Neve, “Dual Rectified Linear Units (DReLU): A replacement for tanh activation functions in Quasi-Recurrent Neural Networks,” *Pattern Recognition Letters*, vol. 116, pp. 8–14, Dec. 2018.
- [39] V. Nair and G. E. Hinton, “Rectified Linear Units Improve Restricted Boltzmann Machines,” *International Conference on Machine Learning*, pp. 807–814, Jun. 2010.
- [40] G. Cybenko, “Approximation by superpositions of a sigmoidal function,” *Mathematics of Control, Signals, and Systems*, vol. 2, no. 4, pp. 303–314, Dec. 1989.
- [41] E. M. Dogo, O. Afolabi, N. Nwulu, B. Twala, and C. Aigbavboa, “A Comparative Analysis of Gradient Descent-Based Optimization Algorithms on Convolutional Neural Networks,” *2018 International Conference on Computational Techniques, Electronics and Mechanical Systems (CTEMS)*, Dec. 2018.
- [42] D. P. Kingma and J. Ba, “Adam: A Method for Stochastic Optimization,” *arXiv (Cornell University)*, Jan. 2015.
- [43] Y. LeCun, L. Bottou, G. Orr, and K.-R. Müller, “Efficient BackProp,” *Lecture Notes in Computer Science*, pp. 9–50, Jan. 1998.
- [44] D. S. Yook, H. W. Lee and I. C. Yoo, “A survey on parallel training algorithms for deep neural networks,” *The Journal of The Acoustical Society of Korea*, vol. 39, no. 6, pp. 505-514, Nov. 2020.
- [45] D. Quang, Y. Guan, and S. C. Parker, “YAMDA: thousandfold speedup of EM-based motif discovery using deep learning libraries and GPU,” *Bioinformatics*, vol. 34, no. 20, pp. 3578–3580, Oct. 2018.
- [46] B. A. Erickson, P. Korfiatis, Z. Akkus, T. L. Kline, and K. A. Philbrick, “Toolkits and Libraries for Deep Learning,” *Journal of Digital Imaging*, vol. 30, no. 4, pp. 400–405, Aug. 2017.
- [47] A. Parvat, J. Chavan, S. Kadam, S. Dev, and V. Pathak, “A survey of deep-learning frameworks,” *2017 International Conference on Inventive Systems and Control (ICISC)*, Jan. 2017.



- [48] E. J. Choi, L. Junyeong, and I. Han, “Deriving adoption strategies of deep learning open source framework through case studies,” *Journal of Intelligence and Information Systems*, vol. 26, no. 4, pp. 27–65, Jan. 2020.
- [49] B. A. Erickson, P. Korfiatis, Z. Akkus, T. L. Kline, and K. A. Philbrick, “Toolkits and Libraries for Deep Learning,” *Journal of Digital Imaging*, vol. 30, no. 4, pp. 400–405, Aug. 2017.
- [50] Z. Wang, M. Yan, J. Chen, S. Liu, and D. Zhang, “Deep learning library testing via effective model generation,” *Foundations of Software Engineering*, Nov. 2020.
- [51] Y. Wang, G.-Y. Wei, and D. J. Brooks, “Benchmarking TPU, GPU, and CPU Platforms for Deep Learning,” *arXiv (Cornell University)*, Jul. 2019.
- [52] T. Chen *et al.*, “TVM: an automated end-to-end optimizing compiler for deep learning,” *Operating Systems Design and Implementation*, pp. 578–594, Oct. 2018.
- [53] E. Buber and B. Diri, “Performance Analysis and CPU vs GPU Comparison for Deep Learning,” *International Conference on Control, Engineering & Information Technology*, Oct. 2018.
- [54] W. Dai and D. Berleant, “Benchmarking Contemporary Deep Learning Hardware and Frameworks: A Survey of Qualitative Metrics,” *HAL (Le Centre Pour La Communication Scientifique Directe)*, Dec. 2019.
- [55] S. I. Baykal, D. Bulut, and O. K. Sahingoz, “Comparing deep learning performance on BigData by using CPUs and GPUs,” *Electric Electronics, Computer Science, Biomedical Engineerings’ Meeting (EBBT)*, Apr. 2018.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Betonda Agrega İle Yer Değiştirilen Atık Döküm Kumunun Sertleşmiş Betonun Kimyasal ve Mineralojik Yapısına ve Mekanik Dayanımına Olan Etkisi

 Fatmanur KARAKAYA HARMANCI <sup>a</sup>,  Merve SOĞANCIOĞLU KALEM <sup>b,\*</sup>

<sup>a,b</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya,  
TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: [msogancioglu@ktun.edu.tr](mailto:msogancioglu@ktun.edu.tr)  
DOI: 10.29130/dubited.1101512

### ÖZ

Endüstriyel faaliyetlerin gelişmesine bağlı olarak endüstriyel atık miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Bu atıklar çevresel anlamda ciddi sorunlar yaratabilmektedir. Bu atıkların geri kazanılarak farklı malzemelerin üretiminde değerlendirilmesi mümkündür. Bu sayede bu atıklar için uygun bir çevresel çözüm bulunmuş olacak ve diğer malzemelerin üretiminde meydana gelen doğal kaynakların tahribatı da engellenmiş olacaktır. Bu çalışma ile önemli bir çevresel sorun olan atık döküm kumu için yeni bir değerlendirme alanı araştırılabileceği gibi, beton üretimi sırasında kullanılan agreganın kullanımı da azaltılacağı için bu agregaların temini sırasında meydana gelen doğal kaynakların tahribatının da azaltılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, atık döküm kumu önemli bir yapı malzemesi olan beton içerisinde değerlendirilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu atıklar %5, %10 ve %20 oranlarında beton içerisinde değerlendirilmesi için çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu atıklar %5, %10 ve %20 oranlarında beton içerisinde değerlendirilmesi için çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, atık döküm kumu önemli bir yapı malzemesi olan beton içerisinde değerlendirilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu atıklar %5, %10 ve %20 oranlarında beton içerisinde değerlendirilmesi için çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, atık döküm kumu önemli bir yapı malzemesi olan beton içerisinde değerlendirilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu atıklar %5, %10 ve %20 oranlarında beton içerisinde değerlendirilmesi için çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Atık döküm kumu, agregas, beton, SEM-EDS, FTIR, XRD.

## The Effect of Using Waste Foundry Sand in Concrete on the Chemical and Mineralogical Structure and Mechanical Strength of Hardened Concrete

### ABSTRACT

Depending on the development of industrial activities, the amount of industrial waste is increasing day by day. These wastes can create serious environmental problems. It is possible to recycle these wastes and use them in the production of different materials. In this way, a suitable environmental solution will be found for these wastes and the destruction of natural resources that occur in the production of other materials will be prevented. With this study, a new evaluation area for waste foundry sand, which is an important environmental problem, can be searched, and it is aimed to reduce the destruction of natural resources that occur during the supply of these aggregates, since the use of aggregate used during concrete production will be reduced. For this purpose, studies were carried out to evaluate waste casting sand in concrete, which is an important building material. SEM-EDS, FTIR (Fourier Transform Infrared) spectrophotometer, Thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffractometry (XRD) and compressive strength analyzes of the concrete were performed by replacing these wastes with the aggregate in the concrete at the rates of 5%, 10% and 20%. With these analyzes, chemical and

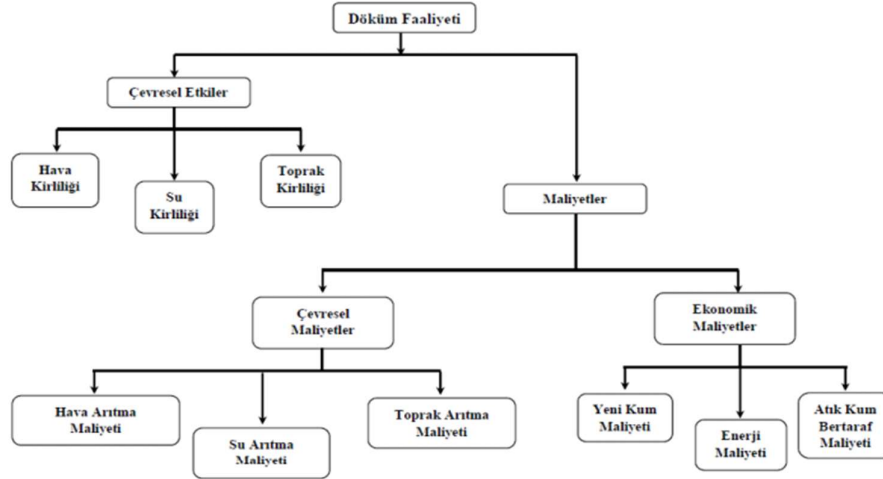
mineralogical changes occurring in the concrete due to the use of waste casting sand additive were determined and the relationship of these changes with the compressive strength was revealed. At the end of the study, according to the XRD analysis findings for the determination of the mineralogical structure of the waste foundry sand included that the hydration of the concrete positively affected and could be used as an additive in the concrete.

**Keywords:** Waste foundry sand, aggregate, concrete, SEM-EDS, FTIR,

## I. GİRİŞ

Döküm sektörünün üretim hacmi tüm dünyada yıllar geçtikçe artmakta ve sektör gelişmeye ve büyümeye devam etmektedir. Döküm yapılırken genellikle kum kalıplar kullanılır. Genel olarak 1 ton döküm için 4–5 ton kum gereklidir [1]. Döküm kalıplarındaki kumun kullanılmasının sebeplerinden biri sıvı haldeki metalin döküldükten sonra katı forma gelene kadar ki sürede kalıp boşluğunu bozmamaktadır. Kum kalıplar her bir döküm işleminden sonra açılarak, kumdaki büyük parçalar eleme işlemine tabi tutularak uzaklaştırılması sağlanır. Bu da miktarda azalmaya sebep olur. Azalan kumun yerine yeni kum ilave edilerek tesiste çevrim devamlı hale gelir. Belirli bir çevrimden sonra döküm kumu, döküm kalıplarında kullanılmayacak duruma gelir. Bu kullanılmış/atık döküm kumu olarak dökümhaneden uzaklaştırılır [2]. Döküm kumları boyut olarak genellikle 0.05-2 mm aralığında mineral yapıdaki tanelerdir. 1 ton döküm malzemesi üretiminde 0.6–0.8 ton arası atık oluşmaktadır. Bu miktarın ise 0.4–0.6 tonu atık döküm kumudur [3]. Türkiye’de 2018 yılında toplam 2.3 milyon ton döküm üretimi yapılmıştır. Bu üretimin kum kalıp tekniği ile üretim miktarı ele alınırsa geri kazanım yapılabilecek 800 bin ton atık döküm kumu ortaya çıktığı hesaplanmaktadır [2].

Atık döküm kumları doğru bir yaklaşım ile yönetimi sağlanırsa çevre için tehlike oluşturmazlar. Dökümhanelerden çıkan atık döküm kumları dökümhane sahipleri tarafından atık bertaraf maliyetinin yüksek olması sebebiyle dökümhanelerin alanlarında saklanmakta, doğru bir yönetim yapılmadığı için su, toprak ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Atık döküm kumunun bertarafından oluşan maliyet ve hava, su ve toprak kirliliğine dair çevresel etkileri Şekil 1’de verilmiştir [4].



**Şekil 1.** Atık döküm kumu çevresel etki ve maliyet analizi

Atık döküm kumunun bertarafı için atık döküm kumu lisanslı firmalara verilir. Bertarafı yüksek maliyete sahiptir. Maliyeti azaltmak ve atık döküm kumunun yeniden kullanımı için yeni alternatifler geliştirmek gereklidir. Atık döküm kumu, beton dahil olmak üzere çeşitli yapı malzemelerinde kullanılabilen bir atıktır. Yapı malzemelerinde kullanımı maliyeti azaltır ve bertaraf sorununu azaltmaya çözüm olur [5]. ABD Karayolları İdaresi’nin “Döküm Kumunun İnşaat Mühendisliği Uygulamalarındaki Durumu” üzerine hazırladığı rapora göre atık döküm kumu yapısal dolgularda ve

bentlerde, yol tabanlarında, asfalt betonu yapımında, portland çimentosu üretiminde, tarım arazilerinin iyileştirilmesinde ve harç üretiminde gibi pek çok alanda değerlendirilebilir [6].

Beton endüstrisi her geçen gün büyümekte ve beton üretiminin de buna bağlı olarak çevresel etkileri artmaktadır. Bu etkilerden bazıları CO<sub>2</sub> emisyonu, su kullanımı, enerji kullanımı, hammadde kullanımı, taşınması ve üretimden sonra kullanılarak kullanım ömrünün tamamlanması gibi hususlardır. Beton üretimi sırasında CO<sub>2</sub> salınımı gerçekleşir, bu salınımın çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. CO<sub>2</sub> salınımının tahminen %7'sinin beton üretim sektörünün sebep olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte beton üretiminde, betonun önemli bir bileşeni olan yüksek miktarda beton agregası kullanılır. Agregalar doğadan elde edilirken doğal kaynakların tüketimi, kullanılan iş makinelerinin meydana getirdiği enerji tüketimi ve CO<sub>2</sub> salınımı gibi çevre için olumsuz etkileri vardır [7]. CO<sub>2</sub> salınımını azaltmak ve doğal kaynakların tahribatını engellemek için ise beton üretiminde CO<sub>2</sub> salınımı daha az olan özellikle mineral atık ürünler kullanılabilir. Bu atıklar içerisinde agrega yerine değerlendirilebilecek önemli maddelerden biri de döküm kumudur. Bu atığın kuvvetli inorganik ve mekanik yapıda olması beton içerisinde agrega olarak kullanımı açısından önemli bir avantajdır.

Literatür çalışmalarına bakıldığında atık döküm kumunun betonda kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Başar ve Aksoy, atık döküm kumu kullanarak üretilen betonların mikro-yapısal, mekanik, filtreleme, farklı pH koşullarında sızdırma özellikleri araştırılmıştır. Sonuçlar atık döküm kumunun yeterli özelliklere sahip olması ve ince agrega yerine %20'yi geçmemek şartıyla kullanılabilceği göstermektedir. Araştırmada atık döküm kumunun her dökümhanede farklı özelliklere sahip olabileceği bunun unutulmaması gerekliliğine değinilmiştir [3]. Torres ve arkadaşlarının ortaya koyduğu çalışmada, dökümhaneden çıkan döküm atıklarını ince ve iri agrega yerine kullanılarak beton üretmişlerdir. Karşılaştırma olarak standart beton numuneleri kullanmışlardır. İnce ve iri agregalar ağırlıkça %10, %20, %30 olmak üzere üç farklı oranda döküm atığı ile değiştirilmiştir. Deney sonuçları üç farklı oranda da ince agrega yerine, ince döküm atığı ve iri agregalar yerine ve kaba döküm atığı ile değiştirilmesinden etkilenmediğini göstermiştir. %20 oranında (%10 ince döküm atığı ve %10 kaba döküm atığı) kullanılarak üretilen betonda ise basınç dayanımı, bölme-çekme dayanımı, esneklik modülü azalmıştır. Sonuç olarak araştırma dökümhane atıklarının ince ve iri agregalar ile kısmen değişebilir olduğunu göstermiştir. Bu durum doğal kaynaklardan elde edilen doğal agregaların korunmasının yardımcı olabileceğini dökümhane atıklarının değerlendirilebilmesini göstermektedir [8]. Khatib ve arkadaşları betonda ince agrega yerine farklı oranlarda %0, %30, %60 ve %100 olmak üzere atık döküm kumu kullanmışlardır. Doğru atık döküm kumu oranı kullanılarak uygun basınç dayanımı elde edilebileceği sonucuna ulaşmışlardır. Uygun karışım oranları ile atık döküm kumunun betonda kullanılabilceğine değinilmiştir [9]. Siddique ve arkadaşları kullanılmış döküm kumunun yeşil betonda doğal kum ile yer değiştirerek geri kazanımı sağlanarak çevresel ve ekonomik yararlarını araştırmışlardır. Doğal kum agregası yerine kullanılmış döküm kumu kullanılan yeşil betonun mukavemet özelliklerine çalışmada yer verilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre doğal kum agregası ile yer değiştirilmiş kullanılmış döküm kumunun ağırlıkça %20 oranına kadar karşılaştırma betonuna göre mukavemet özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Kullanılmış döküm kumu geri dönüşümü ile yapılan betonda CO<sub>2</sub> emisyonunda ve bertaraf maliyetinde azalma olacağına değinilmiştir [10]. Parashar ve arkadaşları atık döküm kumunu ince agrega ile farklı oranlarda yer değiştirmişlerdir. Sonuçları ise ince agreganın atık döküm kumu ile değiştirilen betonun, dayanımında %10'a kadar düşüş olduğunu, beton akış hızında düşüş olduğu fakat kohezyonunda iyileşme gerçekleştirdiği sonucuna ulaşmışlardır [11]. Khatib ve arkadaşları, atık döküm kumu ihtiva eden betonun taze ve sertleşmiş formlarının özelliklerini araştırmışlardır. Betonun sertleşmiş özelliklerini belirlemek için 14, 28 ve 56. günlerinde ultrasonik darbe hızı, su emme, basınç mukavemeti, uzunluk değişimi testleri yapmışlardır. Deneysel çalışmalarının sonuçlarında ise atık döküm kumunun miktarı arttıkça betonda istenilen işlenilebilirliğinin azaldığı, büzülmenin arttığı, basınç dayanımı ve ultrasonik darbe hızının düştüğü ancak %100 ince agrega ile değiştirilen atık kumunun bile yeterli mukavemeti gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır [9]. Atık döküm kumunun değerlendirilmesi ve doğal nehir kumunun kullanımının azaltmasına çözüm bulmak adına yapılan bir çalışmada doğal nehir kumu ile farklı oranlarda atık döküm kumu yer değiştirmişlerdir. Deneysel çalışmaların sonucunda ağırlıkça %20 oranındaki atık döküm kumu ile üretilen betonun deneysel özellikleri diğer karışumlu betonlara göre daha iyi olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışmada atık döküm kumunun betonda doğal nehir



kumu ile değiştirilebileceğinin bunun betonun özelliklerini etkilemeyeceğine değinilmiştir [12]. Aguayo ve arkadaşları, kullanılmış döküm kumu kullanılarak ultra yüksek dayanımlı betonun hidratasyonu ve alkali silika reaksiyonu hakkında deneysel çalışma yürütmüşlerdir. Dökümhane kumu ve reaktif kumun birleşiminden, ağırlıkça %30 oranına kadar döküm kumu eklendiğinde alkali silika reaksiyonunda artış gözlemlemişlerdir [13]. Gurumoorthy ve Arunachalam, demir ve demir dışı metal döküm sektöründeki kullanılan yüksek kaliteli silika kumunun kullanımından çıkan döküm kumunun betonda kullanılarak geri dönüşümü için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Deneysel çalışmaların sonuçlarına göre; işlenmiş kullanılmış döküm kumunun oranları attıkça beton karışımlarındaki mekanik özelliklerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu sonuçlarına göre ise C-S-H jel oluşumuna bakılarak mukavemetinde artış gözlemlemişlerdir. Çalışmada asit eklenen döküm kumunun evre kirliliğini azaltmaya ve doğal kaynaklarımızı korumaya yardımcı olarak iyi niteliklerde beton üretimini yapılabileceğine değinilmiştir [14].

Gönen ve arkadaşları, yapı malzemesi olarak üretilen betona eklenen klasik malzemelerin haricinde çeşitli atık malzemeleri eklenip eklenmeyeceğinin literatürde araştırılması ve uygun oranları ile ilgili bilgi vermeyi amaçlamışlardır. Bu atık malzemeler ise şunlardır; atık döküm kumu, plastikler, poliüretan köpük, araba lastiği, arıtma çamuru ve boya atıklarıdır. Araştırılıp incelenen malzemeler betondaki yer değiştirdiği malzemeden daha üstün veya aynı performansa sahip olduğunu görmüşlerdir. Sonuç olarak; atık döküm kum, plastikler, poliüretan köpük, araba lastiği, arıtma çamuru ve boya atıkları gibi endüstriyel atıkların yeterli nitelikte beton yapımında, inşaat sektöründe kullanılması bunun birlikte çevrenin ve doğal kaynakların korunmasına fayda sağlayabileceğini gözlemişlerdir [15].

Literatür araştırmalarından görüldüğü üzere, atık döküm kumunun geri kazanılarak beton, tuğla, harç malzemesi gibi yapı malzemeleri içerisinde değerlendirildiği ve çevresel anlamda olumsuz etkilerinin azaltılmasının hedeflendiği ile ilgili çalışmaların gerçekleştirildiği görülmektedir. Ancak yapılan çalışmalara bakıldığında atık döküm kumunun taze ve sertleşmiş betonun fiziksel ve mekanik özelliklerine olan etkisi araştırılmış olup bu atık döküm kumu katkısının beton içerisinde meydana getirdiği kimyasal değişimlerle ilgili herhangi bir araştırma yapılmamıştır. Bu noktada betonun mekanik özelliklerini belli dozlarda geliştiren atık döküm kumunun bu geliştirmeyi nasıl gerçekleştirdiğinin açıklanması betonun mineralojik ve kimyasal yapısının da incelenmesi ile mümkün olacaktır. Buradan hareketle bu çalışma kapsamında atık döküm kumlarının beton içerisinde agrega yerine kullanılmasının sertleşmiş betonun kimyasal ve mineralojik yapısı üzerine ve buna bağlı olarak basınç dayanımını üzerine etkisi araştırılmıştır.

## **II. MATERYAL VE METOD**

### **A. ATIK DÖKÜM KUMU ELDESİ**

Çalışmada kullanılan atık döküm kumu, Konya OSB bölgesinde faaliyet gösteren bir firmadan temin edilmiştir. Döküm prosesinde kullanılan ve atık durumunda olup tekrar prosese giremeyecek nitelikteki atık döküm kumları bu çalışmada kullanılmıştır (şekil 2).



*şekil 2. Atık döküm kumu*

## B. BETON KARIŞIMININ HAZIRLANMASI

Çalışmada C30 sınıfı küp beton numuneleri Konya Çimento A.Ş. Hazır Beton Santralinde hazırlanmıştır. Bu beton numuneleri hazırlanırken CEM II 42.5 tip çimento, TS 206 ve TS 131515'e uygun agrega, katkı olarak çalışma kapsamında ele alınan atık döküm kumu ve şebeke suyu kullanılmıştır. Çalışmada bölgenin agrega ihtiyacını karşılayan Konya Çimento A.Ş. bünyesinde faaliyet gösteren Karaömerler kum çakıl ocağından getirilen kırmataş agrega kullanılmıştır.

0-4, 4-11.2 ve 11.2-22.4 mm boyutlarında olmak üzere üç çeşit kırmataş agrega kullanılmıştır. Beton harçları C30 beton sınıfının gerektirdiği malzeme bileşimi esas alınarak hazırlanmıştır. Beton bileşimindeki ince agrega ağırlıkça %5, %10 ve %20 oranlarında atık döküm kumu ile yer değiştirilmiştir. Bu yer değiştirme oranlarına esas çalışmaya başlamadan önce çeşitli oranlarda ön denemeler yapılarak karar verilmiştir. Ayrıca karşılaştırma amaçlı katkısız şahit numune hazırlanmıştır. Beton karışımları düşey eksenli cebri karıştırıcı betoniyer içerisinde karıştırılmıştır. Betoniyerde hazırlanan beton karışımları 10x10x10 cm'lik küp şeklindeki kalıplara yerleştirilmiştir. Her bir deney için üç adet 7 günlük ve üç adet 28 günlük numune hazırlanmıştır.

Bütün beton karışımlarında çimento miktarı  $380 \text{ kg/m}^3$  olmak üzere sabit tutulmuştur. Kullanılan su ve agrega miktarları Tablo 1'de verilmiştir.

*Tablo 1. Kullanılan agrega, çimento ve su miktarları*

Numune Kodu	Numune adı ve açıklaması	Agrega			Su Lt/m <sup>3</sup>	CEM II 42.5 R Kg/m <sup>3</sup>
		0-4 mm Kg/m <sup>3</sup>	4-11.2 mm Kg/m <sup>3</sup>	11.2-22.4 mm Kg/m <sup>3</sup>		
Ş	Şahit ( Katkısız)	948	185	538	220	380
ADK5	%5 Atık döküm kumu içeren beton numunesi	901	185	538	220	380
ADK10	%10 Atık döküm kumu içeren beton numunesi	853	185	538	220	380
ADK20	%20 Atık döküm kumu içeren beton numunesi	758	185	538	220	380

Numune kalıplarına dökülen taze beton 1 gün kalıpta bekletilerek sertleşmesi sağlanmıştır. Kalıptan çıkarılan numuneler 7 ve 28 gün boyunca su içerisinde  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 'lik standart kür ortamında muhafaza edilmiştir.

## C. ATIK DÖKÜM KUMU VE SERTLEŞMİŞ BETON KARAKTERİZASYONU

Çalışmada atık döküm kumu ve bu atıklar kullanılarak üretilen sertleşmiş betonların yüzey morfolojisi ve elementel bileşimin tespiti için yüksek çözünürlükteki görüntüsü taramalı elektron mikroskobu tekniği (SEM-EDS) kullanılmıştır. Görüntüleme 28 gün kür işlemine tabi tutulan beton numuneleri üzerinde yapılmıştır. Görüntüleme yapılmadan önce elektronların yansımaları için numuneler altın kaplama ile kaplanıp Zeiss marka EVO-LS10 taramalı elektron mikroskobuna yerleştirilerek görüntülenmiştir.

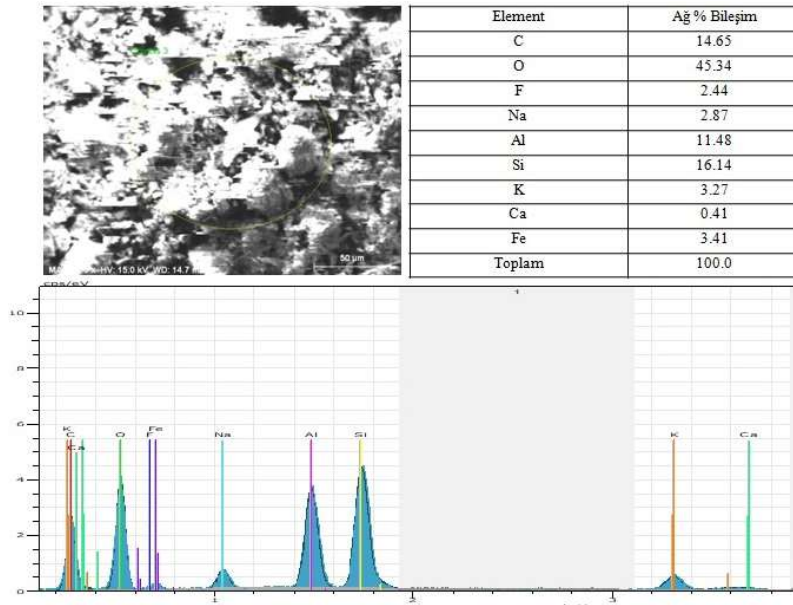
Çalışmada atık döküm kumu ve 28 gün kürlenmiş sertleşmiş betonların sahip olduğu fonksiyonel bileşikleri belirlemek için FTIR analizi gerçekleştirilmiş olup, Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR Spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Ayrıca atık döküm kumu ve sertleşmiş betonların mineralojik bileşimlerini tespit etmeye dayalı olarak kalitatif özelliklerini belirlemek için Bruker marka D8 ADVANCE model X-ışını difraktometrisi cihazı ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Beton numunelerinin basınç dayanımı testinde tek eksenli basınç deneyi yapılmıştır. Bu deney için 200 ton kapasiteye sahip tek eksenli basınç presisi kullanılmıştır

### III. BULGULAR

#### A. ATIK DÖKÜM KUMU KARAKTERİZASYONU BULGULARI

Şekil 3'te atık döküm kumunun 500 kat büyütmedeki görüntüsü ve EDS analizi sonuçları verilmiştir. Döküm kumu ağırlıkça yüksek oranda SiO<sub>2</sub> içermekte olup, oksijen ve alüminyum pikleri de tespit edilmiştir. Bu piklere ilaveten karbon, florür, sodyum, potasyum, kalsiyum ve demir pikleri tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise döküm sırasında kullanılan metal parçacıkları ve alaşım ilaveleri gibi safsızlıklardır.

Kayaçların parçalanmaları ile oluşan kum tanelerinin bileşiminde yaygın olarak kuvars, feldispat, amfibol, biyotit gibi silikatlı mineraller (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (K, Na)<sub>0-1</sub> (Ca, Na, Fe, Mg)<sub>2</sub> (Mg, Fe, Al)<sub>5</sub> (Al, Si)<sub>8</sub> O<sub>22</sub> (OH)<sub>2</sub>) ile kalsit, dolomit (CaCO<sub>3</sub>-CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) gibi karbonatça zengin mineraller bulunur. Dolayısı ile yapılan SEM-EDS sonuçlarında bu minerallere ait elementel bileşiminin bulunması beklenen bir durumdur.



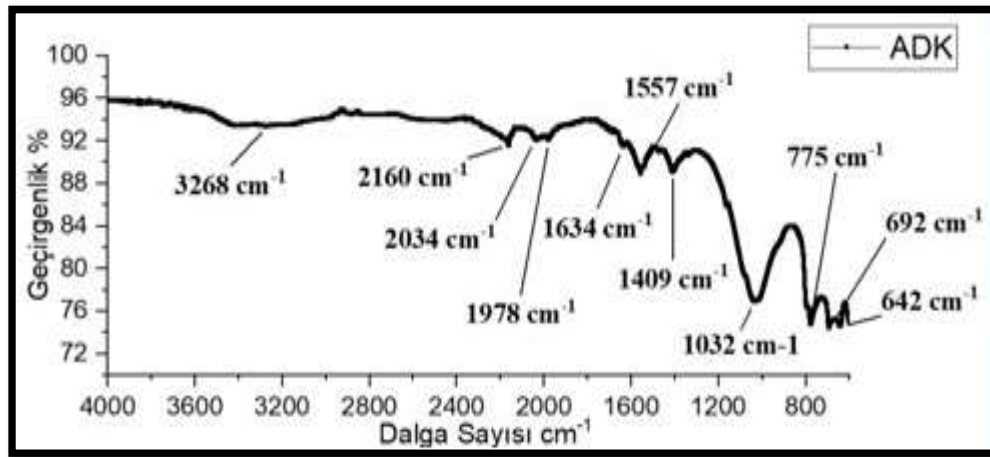
Şekil 3. Atık döküm kumunun 500 kat büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi

Tablo 2. Atık döküm kumunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Değeri
Yoğunluk, kg/m <sup>3</sup>	2521
Su emme oranı	0.82
Alkali-silika reaktivliği	Tehlike arz edebilir
Toplam kükürt (%)	0.1
SiO <sub>2</sub> (%)	73.9
CaO (%)	0.17
MgO (%)	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	7.5
FeO <sub>3</sub> (%)	2.3
K <sub>2</sub> O (%)	0.33
Na <sub>2</sub> O (%)	0.19
Yağ (%)	18.6

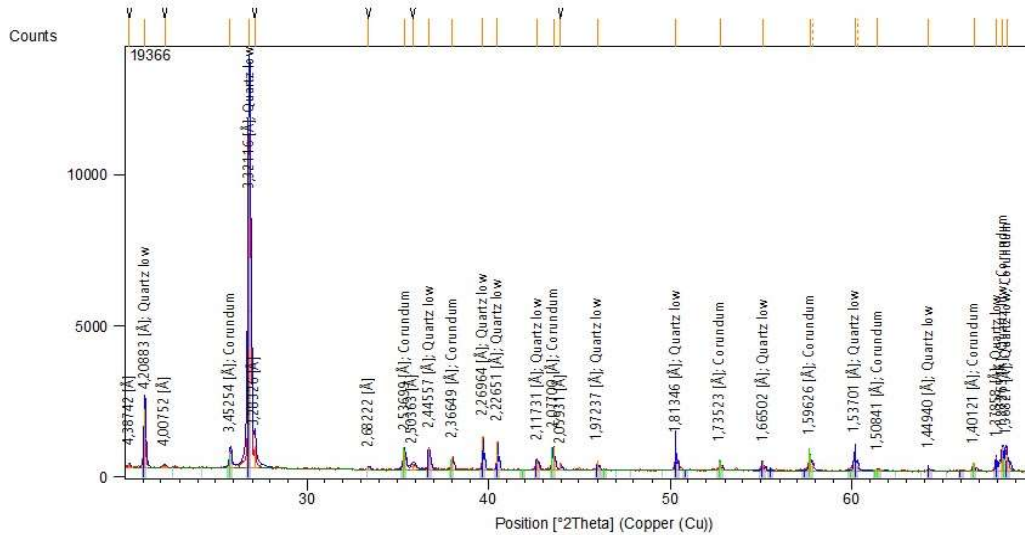
Atık döküm kumunun yapısında ağırlıkça en yüksek oranlara sahip elementler silisyum ve alüminyumlu oksijen bileşikleridir. Bunlara ilaveten kalsiyum, demir, potasyum, sodyum, magnezyumlu oksijen bileşikleri ve kükürt bileşikleri bulunmaktadır. Bunun yanı sıra proses kaynaklı olarak döküm kumu bünyesinde yüksek oranda yağ da tespit edilmiştir.

Atık döküm kumu sahip olduğu fonksiyonel bileşimi tespit etmek için elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. 3282  $\text{cm}^{-1}$ 'de ADK malzemesinde şiddetli gerilme gösteren O-H piki tespit edilmiştir. Aynı zamanda 2160  $\text{cm}^{-1}$  ve 2161  $\text{cm}^{-1}$  şiddetli gerilme gösteren S-C=N pikleri tespit edilmiştir. 2034  $\text{cm}^{-1}$ , 2030  $\text{cm}^{-1}$  ve 2029  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli gerilme gösteren N=C=S pikleri tespit edilmekte olup atık malzemelerin yapısındaki silisyum bileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1979  $\text{cm}^{-1}$ , 1978  $\text{cm}^{-1}$ , 1634  $\text{cm}^{-1}$  ve 1557  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf eğilme gösteren C-H pikleri, 1409  $\text{cm}^{-1}$  ve 1394  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli gerilme gösteren S=O gerilme sülfonik klorür pikleri, 1300-700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C-H-S pikleri tespit edilmiştir. 671  $\text{cm}^{-1}$ , 692  $\text{cm}^{-1}$  ve 694  $\text{cm}^{-1}$ 'de AlO bağları tespit edilmiştir [16].



Şekil 4. Atık döküm kumu FTIR Spektrumu

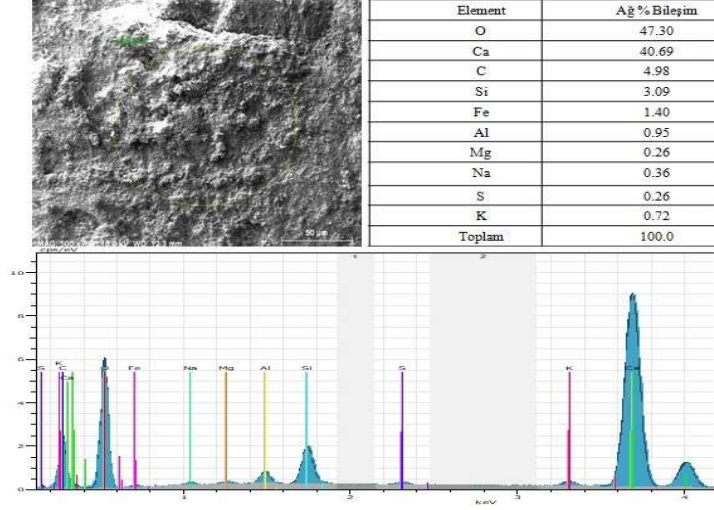
Atık döküm kumunun mineralojik bileşimlerini tespit etmek için yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Kimyasal bileşimden kaynaklanan kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) bileşiği ve korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bileşiği baskın olarak gözlenmiştir.



Şekil 5. Atık döküm kumunun XRD sonuçları

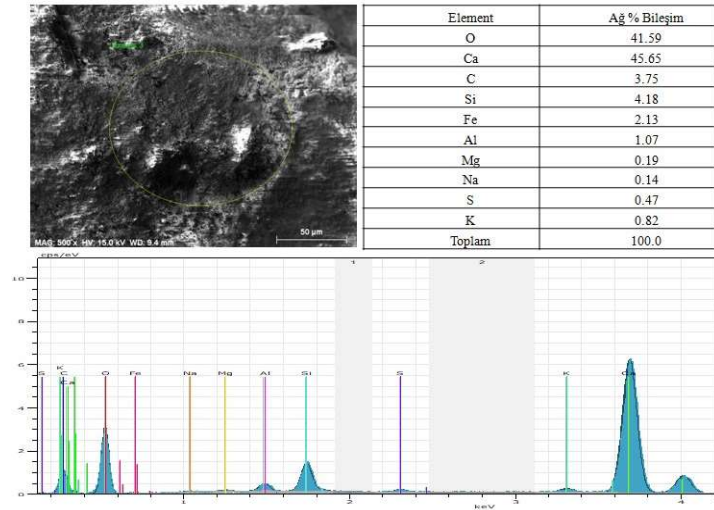
## B. SERTLEŞMİŞ BETONUN KİMYASAL VE MİNERALOJİK YAPISI İLE İLGİLİ BULGULAR

Şekil 6'da 28 gün küre tabi tutulmuş şahit numuneye (katkısız) ait EDS analizi sonuçları verilmiştir. Katkısız şahit beton karışımında beton bileşiminden kaynaklanan oksijen, kalsiyum, karbon, silisyum, demir, alüminyum, magnezyum, sodyum, sülfür ve potasyum pikleri tespit edilmiştir ve ağırlıkça en yüksek orana sahip elementler oksijen ve kalsiyumdur.



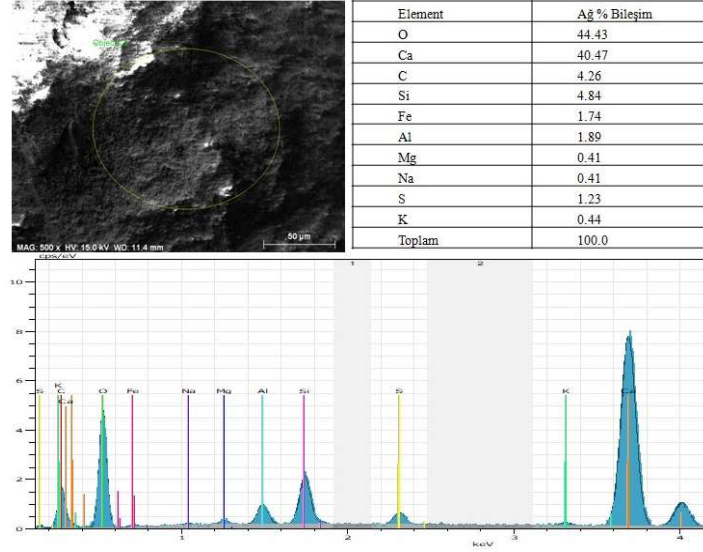
Şekil 6. Şahit beton numunesinin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi

Şekil 7'de ise %5 oranında atık döküm kumu içeren (ADK5) numunesine ait EDS analizi sonuçları verilmiştir. Katkısız şahit numunesi ile aynı elementlerin pikleri tespit edilmiştir. Silisyum elementinin miktarında şahit numunesine kıyasla bir artış tespit edilmiştir bunun sebebi ise açıklanan atık döküm kumunun yüksek oranda silisyumlu bileşikleri içermesidir. Bunun yanında atık döküm kumu katkısının kullanılması ile birlikte, katkısız şahit betona göre Ca, Fe, Al ve K gibi elementlerin de beton içerisindeki miktarı artarak betonun mineralojik bileşimi desteklenmiştir.

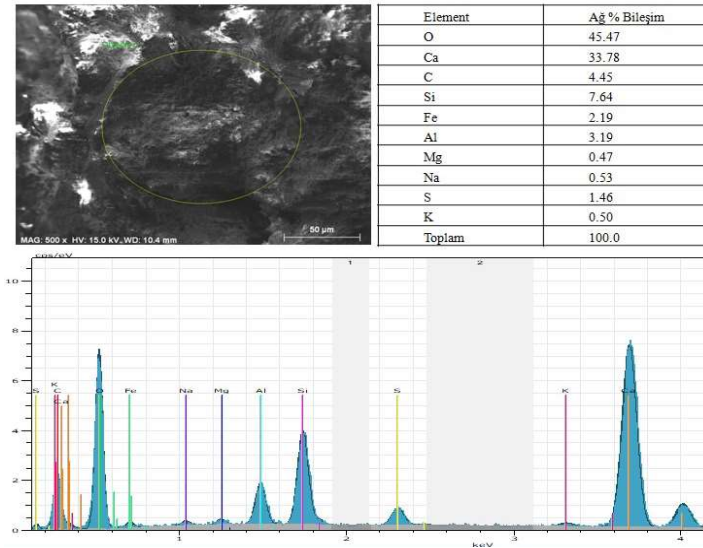


Şekil 7. ADK5 beton numunesinin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi

%10 ve %20 oranında atık döküm kumu içeren (ADK10) beton numunesine ait EDS analizi bulgularına göre, atık döküm kumu miktarı arttıkça betonun yapısındaki Al, Fe, Mg, Na ve S gibi elementel bileşimlerin de arttığı gözlemlenmiştir. Atık döküm kumları kullanıldıktan sonra yüksek ısı işleme bağlı olarak içeriğinde kükürlü yanma ürünleri ihtiva eder [1,2]. S miktarının artışı betondaki atık döküm kumunda bulunan bu yanma ürünlerine yani safsızlıkların artışına bağlamak mümkündür. Atık döküm kumunun %10 ve %20 oranlarında betonda agrega yerine kullanılmasıyla silisyum elementinin miktarında şahit ve ADK5 numunesine kıyasla artış tespit edilmiştir, bunun sebebi ise hem atık döküm kumunun kimyasal yapısındaki SiO<sub>2</sub> oranının fazlalığı hem de beton numunesindeki ağırlıkça atık döküm kumu oranının yani atık döküm kumun içerisindeki kuvars mineralinin fazlalığıdır (Şekil 8-Şekil 9).



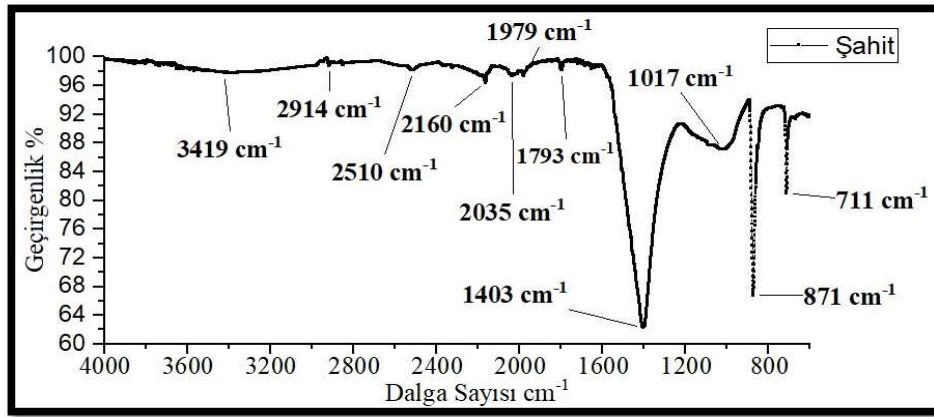
Şekil 8. ADK10 beton numunesinin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 9. ADK20 beton numunesinin x500 büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi

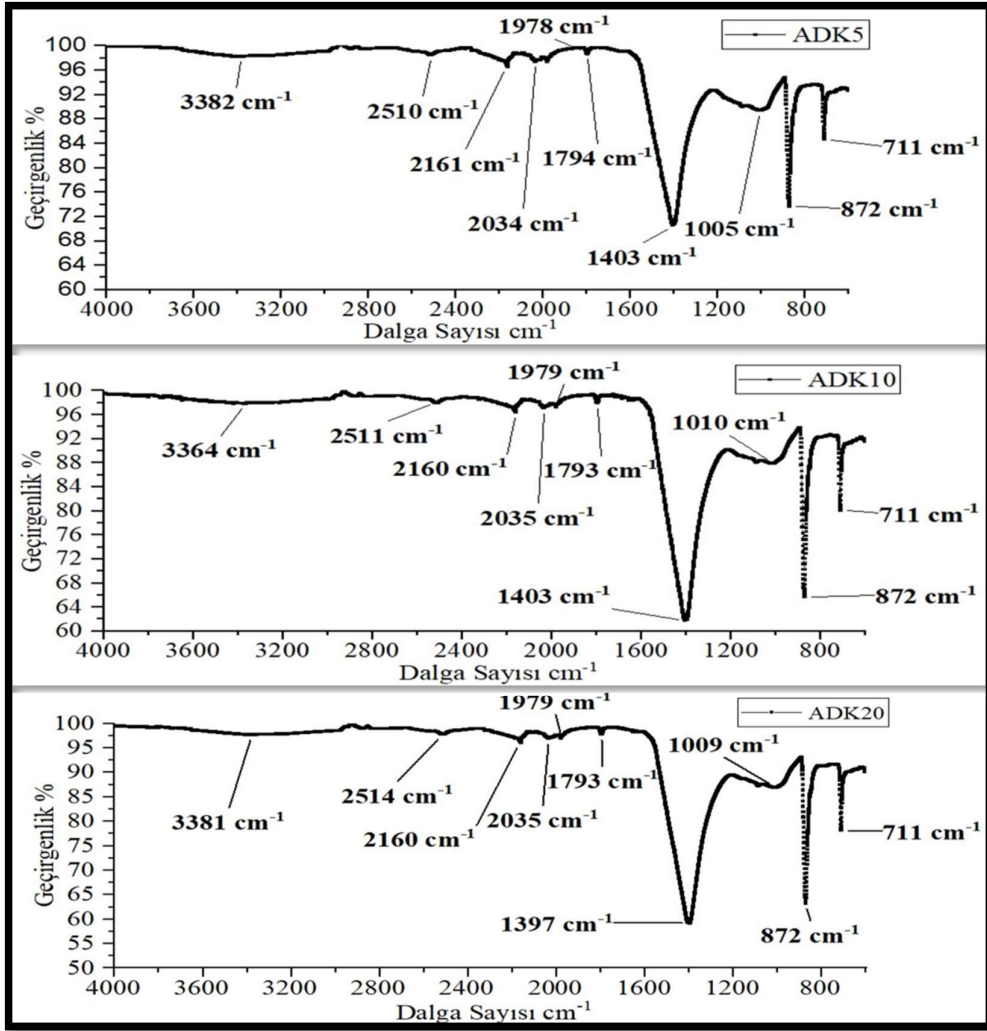
Şahit beton numunesinin sahip olduğu fonksiyonel bileşimi tespit etmek için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 10'da verilmiştir. Şahit beton karışımında 3550-3200 cm<sup>-1</sup> aralığında şiddetli gerilme

gösteren O-H pikleri tespit edilmiştir. Bu durum ortamda su moleküllerinin olduğunun bir göstergesidir. 2510  $\text{cm}^{-1}$  zayıf gerilme gösteren C-O piki tespit edilmiştir. 3000-2840 aralığında orta gerilme gösteren çimento reaksiyonu sonucu oluşan kalsiyum hidroksiti temsil eden C-H piki tespit edilmiştir. 2000-1650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında zayıf eğilme gösteren C-H pikleri, 1815-1785  $\text{cm}^{-1}$  aralığında şiddetli gerilme gösteren C=O pikleri tespit edilmiştir. 1410-1380  $\text{cm}^{-1}$  aralığında şiddetli gerilme gösteren S=O gerilme sülfonik klorür pikleri tespit edilmiştir. 1300-700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kalsiyum silika hidrat içeren minerallerin yani hem agrega yapısındaki kalsit, kuvars ve amfibol ve biyotit gibi sulu minerallerin varlığını gösteren pikler hem de 1403  $\text{cm}^{-1}$  de net olarak gözlenen ve çimentoya bağlayıcılık özelliğini kazandıran kalsiyum silika hidrat oluşumunu destekleyen C-S-H pikleri tespit edilmiştir. 1017  $\text{cm}^{-1}$ , 871  $\text{cm}^{-1}$  ve 711  $\text{cm}^{-1}$  pikleri  $\text{Ca(OH)}_2$  varlığına atfedilmiştir [17].  $\text{Ca(OH)}_2$  yani CH dayanıma etkisi olmayan, beton içindeki bazik yapıyı sağlayan bir hidratasyon ürünü olup, hidrate olan ürünlerin %20' sini oluşturur. Buradan betonun sertleşme sürecinin de verimli bir gerçekleştiği söylenebilir. Mineral katkılarda bulunan silikatlar çimento reaksiyonu sonucu oluşan CH ile reaksiyona girip C-S-H meydana getirirler [18]. CH varlığını gösteren 1017  $\text{cm}^{-1}$ , 871  $\text{cm}^{-1}$  ve 711  $\text{cm}^{-1}$  piklerin, C-S-H varlığını gösteren 1403  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına sahip piklere göre daha sığ olması da C-S-H miktarının C-H miktarına göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır ki bu durum da betonun sertleşmesinin olumlu yönde ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 10. Şahit beton numunesinin FTIR spektrumları

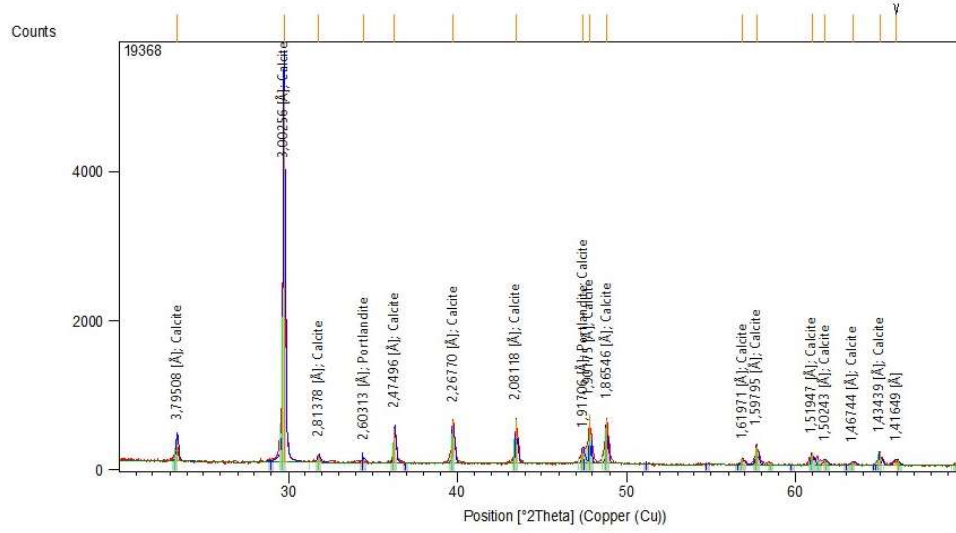
Atık döküm kumu içeren beton karışımlarının FTIR spektrumları Şekil 11'de verilmiştir. 3382  $\text{cm}^{-1}$ , 3364  $\text{cm}^{-1}$  ve 3381  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli gerilme gösteren O-H pikleri, 2160  $\text{cm}^{-1}$  ve 2161  $\text{cm}^{-1}$  şiddetli gerilme gösteren ve döküm kumu yapısını temsil eden S-C=N pikleri tespit edilmiştir. 2510  $\text{cm}^{-1}$ , 2511  $\text{cm}^{-1}$ , 2514  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf gerilme gösteren C-O;  $[\text{CO}_3]^{2-}$  pikleri tespit edilmiştir bu pikler  $\text{CaCO}_3$  varlığına atfedilmiştir [17]. 2035  $\text{cm}^{-1}$  ve 2034  $\text{cm}^{-1}$  şiddetli gerilme gösteren N=C=S pikleri tespit edilmiştir. 1979  $\text{cm}^{-1}$ , 1978  $\text{cm}^{-1}$ , 1794  $\text{cm}^{-1}$  ve 1793  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf eğilme gösteren C-H pikleri tespit edilmiştir. 1403  $\text{cm}^{-1}$  ve 1397  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli gerilme gösteren C-S-H gerilme pikleri tespit edilmiştir. Şahit numuneye göre (Şekil 10) bu piklerin daha derin olması kalsiyum silika hidrat miktarının da atık döküm kumu içeren betonlarda daha fazla olduğunu göstermektedir. 1005  $\text{cm}^{-1}$ , 872  $\text{cm}^{-1}$ , 711  $\text{cm}^{-1}$ , 1009  $\text{cm}^{-1}$  ve 1010  $\text{cm}^{-1}$  pikleri  $\text{Ca(OH)}_2$  atfedilmiştir [17]. Betondaki atık döküm kumu miktarı arttıkça dayanımda çok da rolü olmayan bu  $\text{Ca(OH)}_2$  yani CH' ı temsil eden bu piklerin derinliğinin dolayısıyla betondaki miktarının arttığı gözlenmektedir. Aynı şekilde atık döküm kumu oranı arttıkça C-S-H varlığını temsil eden piklerin (1403  $\text{cm}^{-1}$  ve 1397  $\text{cm}^{-1}$ ) derinliğinin yani C-S-H miktarının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 11. ADK5, ADK10, ADK20 beton numunelerinin FTIR spektrumları

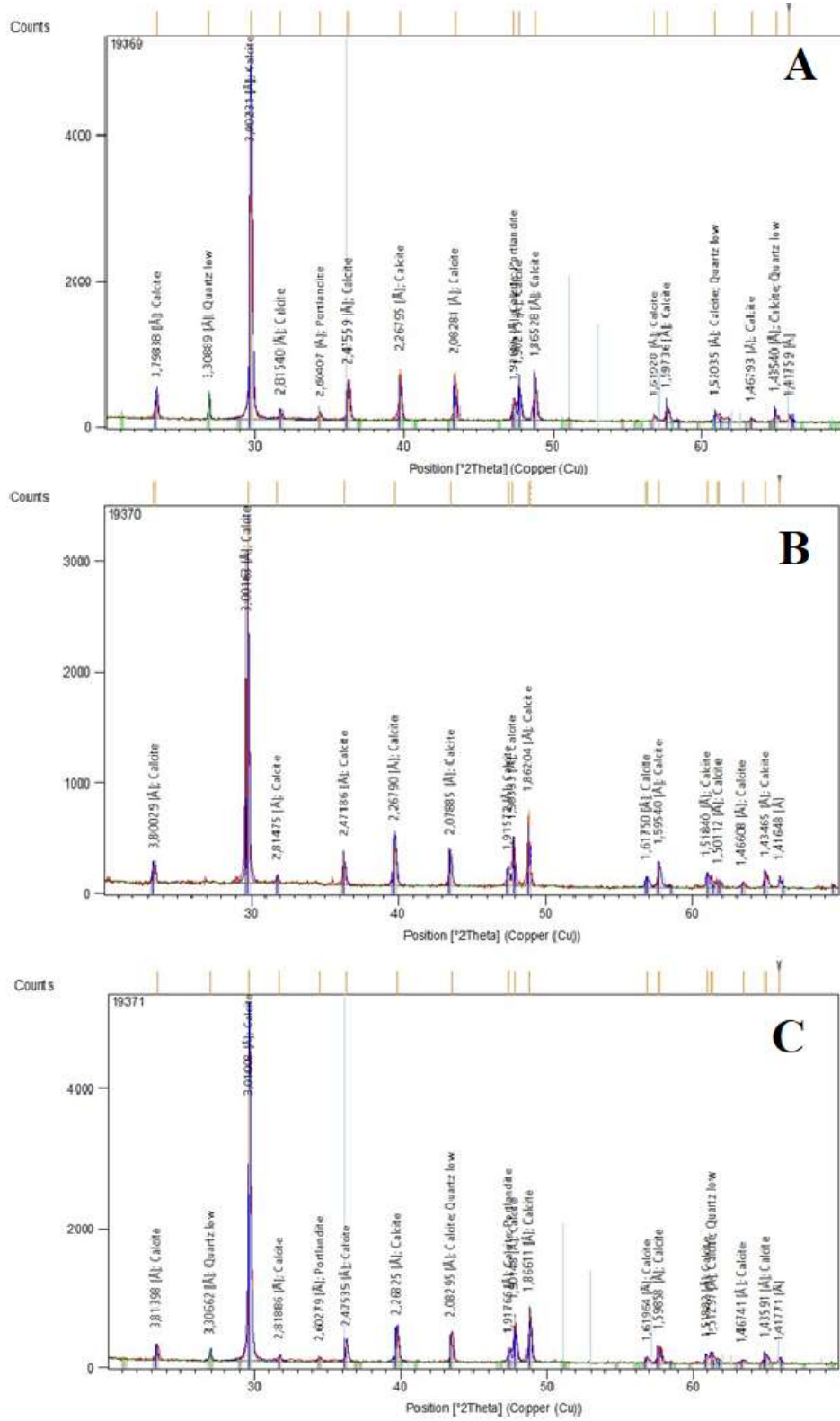
Şahit beton numunesinin mineralojik bileşimlerini tespit etmek için yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 12’de verilmiştir. XRD bulgularına bakıldığında baskın bileşiklerin kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) olduğu gözlenmektedir. Beton karışım suyu çimento yapısındaki Ca iyonları ile aşırı doygun hale gelince priz sertleşme başlamış ve kalsit ve portlandit hidratasyon ürünleri oluşmuştur. Bu sayede betonun dayanma süreci başlamıştır [11].





**Şekil 12.** Şahit beton numunesinin XRD grafiği

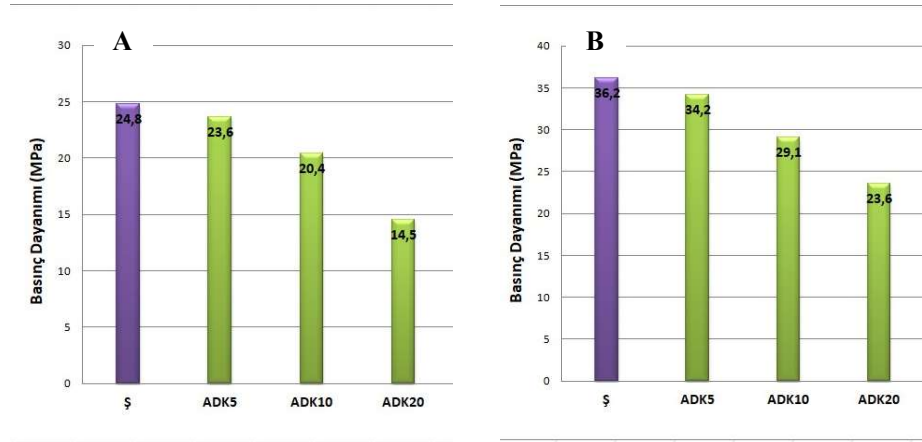
ADK5, ADK10 ve ADK20 numunesinin mineralojik bileşimlerini tespit etmek için yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 13'te verilmiştir. Atık döküm kumu katkılı betonlarda her üç doz için de betonun sertleşmesine bağlı olarak oluşan kalsit ve portlandit bileşikler gözlenmiştir. ADK dozu arttıkça hidrasyon ürünleri olan kalsit ve portlandit miktarlarının arttığı pik şiddetlerinin artışından belli olmaktadır. Aynı zamanda döküm kumunun yapısından kaynaklanan kuvars miktarı da %20 ADK içerikli betonlarda %5 ADK içerikli betonlara göre daha düşüktür. Buradan kuvars bileşiğinin reaksiyona girerek hidrasyon hızını arttırdığı ve buna bağlı olarak beton yapısındaki kalsit ve portlandit miktarını arttırdığı söylenebilir. Bu bileşik beton harcının karıştırma sürecinde alçı ile çok hızlı çözülmüş ve tepkimeye girerek reaksiyonu hızlandırmış ve  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{CaOH}$  oluşumunu desteklemiştir [10]. FTIR analizi sonuçlarına bakıldığında döküm kumu oranı arttıkça C-H piklerinin derinliğinin yani  $\text{CaOH}$  miktarının artması da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 13. A) ADK5, B) ADK10 ve C) ADK20 beton numunelerinin XRD grafiği

## B. SERTLEŞMİŞ BETONUN BASINÇ DAYANIMI BULGULARI

Katkısız şahit, atık döküm kumu içeren beton karışımlarının 7 ve 28 günlük ortalama basınç dayanımları Şekil 14'te verilmiştir. Atık döküm kumu katkılı beton numunelerde katkısız şahit numuneye kıyasla atık döküm kumu dozu arttıkça hem 7 günlük hem de 28 günlük ortalama basınç dayanımlarında azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. XRD bulgularındaki %20 ADK katkılı betonlardaki %5 ADK katkılı betonlara göre kuvars miktarındaki azalma (Şekil 13), FTIR spektrumlarında tespit edilen ve atık döküm kumu arttıkça C-S-H miktarının artması (Şekil 11) ve bu piklerin şahit numuneye kıyasla daha derin olmasından basınç dayanımının artması beklenmektedir. Ancak basınç dayanımı bulgularına bakıldığında tersi bir durum söz konusudur. Bunun nedenlerinden biri ADK miktarı arttıkça artan ince partikül yüzey alanı, su-çimento jel oluşumunu azaltarak agrega ve çimento hamuru arasında uygun bağlanmayı sağlamadığı ve basınç dayanımını azalttığı yönünde olabilir [19,20,21]. Bir diğer nedeni olarak da betonda istenmeyen bir durum olan ve fazla miktarda reaktif mineral bulunan ortamlarda gelişen alkali silika reaksiyonundan söz edilebilir. Atık döküm kumunun bünyesindeki oldukça reaktif silika yapıdaki minerallerle oluşan bu reaksiyon, suyu absorbe edebilen jel oluşumuna yol açmış ve genleşme sonucunda jel, betona içsel bir kuvvet uygulamıştır. Beton bünyesinde oluşan bu reaksiyonlar, betonda hasar oluşturan genleşmelere ve çatlamlara yol açabilir [22]. Bu durum da betonun basınç dayanımının düşmesine neden olabilir. Ancak basınç dayanımı bulgularına bakıldığında şahite göre 28 günlük basınç dayanımlarının ADK5 ve ADK 10 numuneleri için sırasıyla %2 ve %19 oranında azaldığı bu durum da elde edilen bu betonların bu basınç dayanımlarına uygun yapısal alanlarda kullanılabileceğinin bir göstergesidir.



Şekil 14. Beton karışımlarının 7 (A) ve 28 (B) günlük ortalama basınç dayanımları

## IV. SONUÇ

Bu çalışmada atık döküm kumunun katkı olarak betonda kullanılabilirliği, betonun kimyasal ve mekanik özelliklerini ortaya koyan analizler ile değerlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- XRD analizi bulgularına göre, atık döküm kumu katkısının betonun hidrasyonu üzerinde olumlu rol oynayarak betonun sertleşmesini hızlandırdığı tespit edilmiştir.
- Atık döküm kumu katkılı beton numunelerinde betonun 7 ve 28 günlük ortalama basınç dayanımı değerlerinin katkısız şahit beton numunesi ortalama basınç dayanımı değerlerine yakın değerler elde edilmiştir.
- Bu betonlarda atık döküm kumu katkılarının agrega ile %5-20 arasında yer değiştirilerek kullanılması, bu çalışmada elde edilen basınç dayanımlarının yeterli olabileceği yapılar için uygun olabileceği söylenebilir.

- Beton içerisinde atık döküm kumu kullanılması ile önemli bir çevresel problem olan bu atıkların geri kazanımı sağlanmış olacaktır. Bu sayede bu atıkların depolanmasının önüne geçilerek özellikle toprak ve hava ekosistemi için oluşacak tehditler ortadan kaldırılmış olacaktır. Aynı zamanda beton içerisinde kullanılacak olan agreganın miktarı da bu katkıların kullanımı ile azaltılmış olacak ve agreganın üretimi sırasında meydana gelen doğal kaynakların tüketimi ve tahribatı da engellenmiş olacaktır.
- Ayrıca gerçekleştirilen bu çalışmadan yola çıkarak farklı ADK dozları denenerek, betonun bu çalışmada belirtilen özelliklerinin yanısıra diğer özellikleri araştırılabilir, bu katkıların ile farklı yapısal sistemler tasarlanarak bu sistemlerin mekanik özellikleri araştırılabilir.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, “Türkiye’de sanayiden kaynaklanan tehlikeli atıkların yönetiminin iyileştirilmesi raporu”, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Türkiye, 2012.
- [2] TUDOKSAD “ Kullanılmış döküm kumunun değerlendirilmesi ve geri kazanımı raporu”, Türkiye Döküm Sanayicileri Derneği, Türkiye, ss. 1-17, 2019.
- [3] H. M. Başar ve N. Deveci Aksoy, “The effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the mechanical leaching and micro-structural characteristics of ready-mixed concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 508-515, 2012.
- [4] M. Y. Kılıç ve M. Tüylü, “Bursa’daki atık döküm kumlarının endüstriyel simbiyoz ile hazır beton üretiminde hammadde olarak kullanımı”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, c. 24, s. 1, ss. 99-110, 2019.
- [5] R. Siddique, G. Kaur ve G. Rajor, “Waste foundry sand and its leachate characteristics”, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, pp. 1027- 1036, 2010.
- [6] American Foundrymen's Society (AFS), “Foundry sand facts for civil engineers”, American Foundrymen's Society Inc. for Federal Highway Administration Environmental Protection Agency, , *Washington DC*, US, 2004.
- [7] P. K. Mehta, “Reducing the enviromental impact of concrete”, *Concrete International*, pp. 61-66, 2001.
- [8] A. Torres, L. Bartlett ve C. Pilgrim, “Effect of foundry waste on the mechanical properties of portland cement concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 135, pp. 674-681, 2017.
- [9] J. M. Khatib, S. Baig, A. Bougara ve C. Booth, “Foundry sand utilisation in concrete production”, *In Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Anoca, Italy, 2010.
- [10] R. Siddique, G. Singh, ve M. Singh, “Recycle option for metallurgical by-product (spent foundry sand) in green concrete for sustainable construction”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 172, pp. 1111-1120, 2018.
- [11] A. Parashar, P. Aggarwal, B. Saini, Y. Aggarwal ve S. Bishnoi, “Study on performance enhancement of self-compacting concrete incorporating waste foundry sand”, *Construction and Building Materials*, vol. 251, pp.118875, 2020.

- [12] T. Manoharan, D. Laksmanan, K. Mylsamy, P. Sivakumar ve A. Sircar, “Engineering properties of concrete with partial utilization of used foundry sand”, *Waste Management*, vol. 71, pp. 454-460, 2018.
- [13] F. Aguayo, A. Torres, T. Talamini ve K. Whaley, “Investigation into the heat of hydration and alkali silica reactivity of sustainable ultrahigh strength concrete with foundry sand”, *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-11, 2017.
- [14] N. Gurumoorthy ve K. Arunachalam, “Micro and mechanical behaviour of treated used foundry sand concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 123, pp. 184-190, 2016.
- [15] T. Gönen, O. Onat, S. Cemalgi, B. Yilmazer ve Y.T. Altuncu, “Beton teknolojisi için yeni atık malzemeler üzerine bir inceleme”, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, s. 8 (1), ss.36-43, 2012.
- [16] F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso ve T. Vazquez, “Alkali-activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products”, *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 1625-1632, 2002.
- [17] M. Horgnies, J. J. Chen ve C. Bouillon, “Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials”, *WIT Transactions on Engineering Sciences*, vol. 77, pp. 251-260, 2013.
- [18] AKÇANSA. (2022, 15 Nisan). “Çimentonun hidrasyonu” [Çevrimiçi]. Erişim: [http://www.akcansa.com.tr/docs/20120216160047\\_teknik-notlar-3.pdf](http://www.akcansa.com.tr/docs/20120216160047_teknik-notlar-3.pdf).
- [19] R. Siddique, G. Schutter ve A. Noumowe, “Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 976-980, 2009.
- [20] U. Mroueh, M. Wahlstrom, “By-products and recycled materials in earth construction in Finland: an assessment of applicability”, *Res. Conser. and Recycling*, vol. 35, pp. 117-129, 2002.
- [21] T.R. Naik, R.N. Kraus, Y.M. Chun, W.B. Ramme, S.S. Singh, “Properties of field manufactured cast-concrete products utilizing recycled materials”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 15(4), pp. 400-407, 2003.
- [22] Y. Engin. (2022, 15 Nisan). “Betonda alkali silika reaksiyonu” [Çevrimiçi]. Erişim: <https://www.betonvecimento.com/beton-2/alkali-silika-reaksiyonu>.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Çift Metal Merkezli Fosfor 1,1-Ditiyolat Cd(II) Komplekslerinin Sentez ve Yapılarının Aydınlatılması

Ertuğrul Gazi SAĞLAM <sup>a,\*</sup>, Elif BULAT <sup>a</sup>, Mustafa SAÇMACI <sup>b</sup>, Servet YILDIZ <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: [egsaglam@marmara.edu.tr](mailto:egsaglam@marmara.edu.tr)

DOI: 10.29130/dubited.1104231

### ÖZ

Bu çalışmada, 2,4-bis-(3-metoksitoli)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür ( $(((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{-P}(\text{S})\text{S})_2)$ ) bileşiği yeniden sentezlendi. Bu bileşiğin alkollerle reaksiyonundan literatürde bilinen iki ditiyofosfonik asiti ( $[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$ ,  $\text{HL}_n$ ;  $\text{R}'=(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ ;  $\text{R}_1=$  Etil-,  $\text{L}_1$ ,  $\text{R}_2=$  2-propil-,  $\text{L}_2$ ) sentezlendi. Ham ditiyofosfonik asitler kuru amonyak gazıyla ligandlarına ( $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$ ) dönüştürüldü. Etil alkol ortamında bu ligandların kadmiyum tuzlarıyla reaksiyonlarından çift çekirdekli yeni ditiyofosfonato Cd(II) kompleksleri sentezlendi ( $[\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ). Komplekslerin yapıları; elementel analizi, kütle spektrometresi (ESI), FT-IR, Raman, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) spektroskopisiyle aydınlatıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfor 1,1-Ditiyolatlar, Ditiyadifosfetanlar, Ditiyofosfonik Asit, Cd(II) Ditiyofosfonato Kompleksleri

## Synthesis and Structural Characterization of Homo Dinuclear Phosphorus 1,1-Dithiolate Cd(II) Complexes

### ABSTRACT

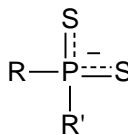
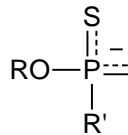
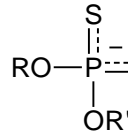
In this study, 2,4-bis(3-methoxytolyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane-2,4-disulfide which is formulated as  $(((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{-P}(\text{S})\text{S})_2)$  compound was resynthesized. From this, two dithiophosphonic acids which were previously known were synthesized from the reaction of this compound with alcohols ( $[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$ ,  $\text{HL}_n$ ;  $\text{R}'=(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ ;  $\text{R}_1=$  Ethyl-,  $\text{L}_1$ ;  $\text{R}_2=$  2-propyl-,  $\text{L}_2$ ). These acids were converted to corresponding ammonium salts, ( $[\text{NH}_4][\text{Ln}]$ ). The ammonium salts were further reacted with  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  to prepare dinuclear three new dithiophosphonato cadmium(II) complexes, ( $[\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ) in ethanol medium. Structures of the complexes were characterized by elemental analysis, mass spectrometry (ESI), FT-IR, Raman, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) spectroscopy.

**Keywords:** Phosphorus 1,1-Dithiolates, Dithiadiphosphetanes, Dithiophosphonic Acid, Cd(II)Dithiophosphonato Complexes

# I. GİRİŞ

Organofosfor bileşikleri, fosfora bağlanan elementin türüne ve atom sayısına göre sınıflandırılır. Tek bir fosfora iki kükürt atomunun bağlanması ile oluşan sınıfa fosfor-1,1-ditiyolatlar denir (Tablo 1). Fosfor-1,1-ditiyolatlar arasında ditiyosfosfinatlar, ditiyofosfonatlar ve ditiyofosfatlar bulunmaktadır [1].

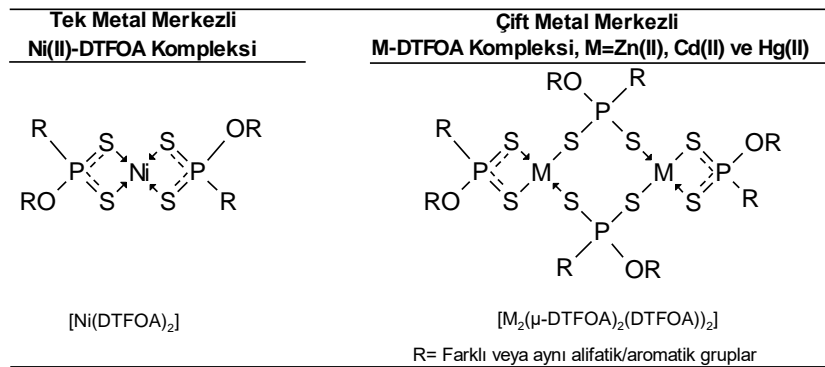
**Tablo 1.** Fosfor-1,1-ditiyolatlarının bazı türleri

Fosfor-1,1-ditiyolat Yapısı			
			
<b>Fosfor-1,1-ditiyolat Türü</b>	Dityosfosfinatlar	Ditiyofosfonatlar	Ditiyofosfatlar
R, R' = Alifatik veya aromatik gruplar			

Bu bileşiklerin endüstri ve tarımda önemli uygulama alanları vardır. Bunlardan bazıları; metallerin birbirlerinden özütlenerek ayrılmasında [2], kauçuğun vulkanizasyonunda [3,4], makina yağlarında antioksidant katkı maddesi [5-8] ve ziraatte tarımsal böcek öldürücü katkı maddesi [9] olarak kullanılmaktadır.

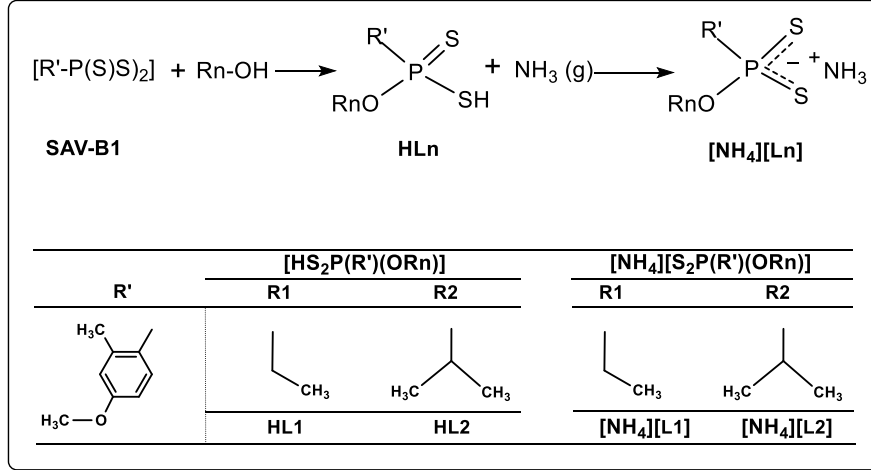
Çıkış maddesi olarak ditiyadifosfetanın (DTDF) ve bir nükleofille reaksiyonundan elde edilen fosfor-1,1-ditiolatlar, yumuşak baz ve çift dişli ligandlardır [10,11]. Bu bileşiklerin önemli türevlerinden ditiyosfosfinatlar ditiyofosfinik asitlerin [12], ditiyofosfatlar ditiyofosforik asitlerin [13] ve ditiyofosfonatlarda ditiyofosfonik asitlerin (DTFOA) [14] tuzlarıdır. Bu asitlerin hepsi kötü kokulu olmalarından dolayı tuzlarına dönüştürülür. DTFOA'ler, DTDF'ın alkoollerle reaksiyonundan elde edilir. Oluşan ham DTFOA, genellikle amonyum tuzuna veya komplekslerine dönüştürülür [15].

Ditiyofosfonik asitler yapılarındaki kükürt atomlarının şelat özelliğinden dolayı, periyodik sistemde çoğu metallerle kompleksler oluştururlar [16-18]. Bu kompleksler değişik koordinasyon yapılarında olabilir. Tek metal merkezli, dördü koordinasyondaki Ni(II)-DTFOA komplekslerinde nikel atomu kare düzlem yapıyı oluştururken [19], çift metal merkezli Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal(II)-DTFOA komplekslerinde metal atomu tetrahedral yapıyı oluşturur. Çift metal merkezli DTFOA komplekslerinin yapısında 4 kükürt atomlarından ikisi metale doğrudan bağlanır; diğer iki kükürt atomu, iki metal atomuna köprülü yaparak bağlanır. Yapı, iki metal atomu, dört fosfor atomu ve sekiz kükürt atomundan oluşan sekiz üyeli bir halkadan meydana gelmiştir (Şekil 2). Metal(II)-DTFOA (M= Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)) diğer Ni(II)-DTFOA daha az rastlanılmaktadır [20-23].



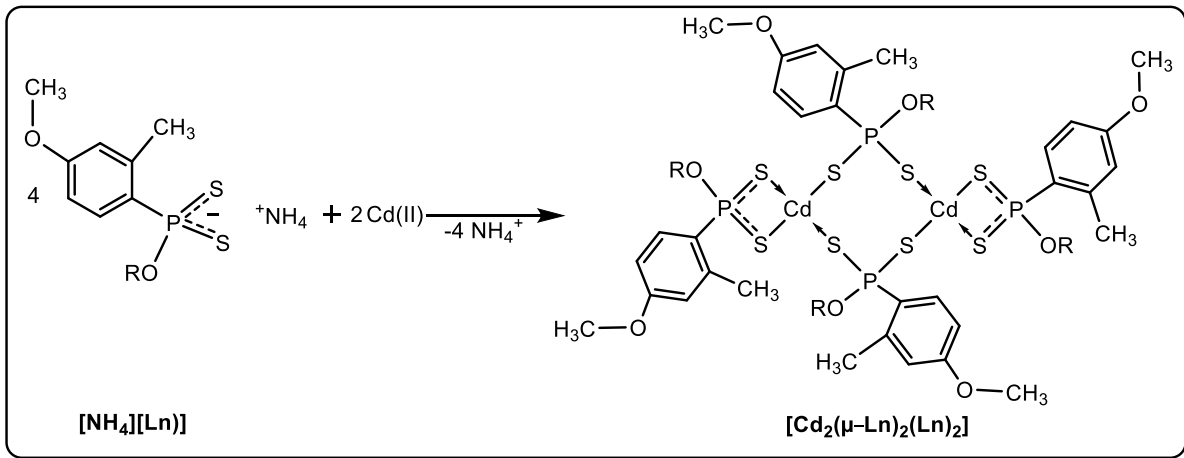
**Şekil 2.** Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) DTFOA komplekslerinin yapıları

Bu çalışmada, literatürde bilinen 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan-2,4-disülfür'ünün ( $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$ , SAV-B1) çeşitli alifatik alkollerle doğrudan reaksiyonlarından ditiyofosfonik asitleri ( $[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$ ,  $\text{HL}_n$ ;  $\text{R}'=(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ ;  $\text{R}_1$ = Etil-,  $\text{L}_1$ ,  $\text{R}_2$ = 2-propil-,  $\text{L}_2$ ) sentezlendi. Ham DTFOA'ler benzen ortamında amonyak gazıyla tuzlarına yani ligandlarına (ditiyofosfonatlar,  $[\text{NH}_4][\text{L}_n]$ ) dönüştürüldü (Şekil 3), [24].



Şekil 3. Ligandların sentez reaksiyonu

Bu ligandların kadmiyum tuzuyla alkoldeki reaksiyonlarından çift çekirdekli yeni Cd(II) ditiyofosfonato kompleksleri sentezlendi ( $[\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ), (Şekil 4).



Şekil 4.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$  komplekslerinin sentez reaksiyonu

Bileşiklerin yapısal karakterizasyonları, element analizi (elementel analiz), titreşim spektroskopisi (FT-IR ve Raman), kütle spektrometrisi (ESI), NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ ) ile aydınlatılmıştır.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### A. KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

Etanol ve  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Merck firmasından temin edildi. SAV-B1 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$ ), ham DTFOA ( $\text{HL}_n$ ) ve ligandlar ( $[\text{NH}_4][\text{L}_n]$ ) literatürdeki yöntemle sentezlendi [24].



Bileşiklerin erime noktaları (EN) Electrothermal 9200 cihazında; element analizi LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazında, kütle ölçümleri LC/MS sistemi bir C-18 HPLC kolonu ve bir ESI iyonlaştırıcısına bağlı bir Waters Micromass ZQ ile Waters tarafından sağlanan cihazında; IR ölçümleri Perkin Elmer marka Spectrum Two FT-IR model ATR modüllü cihazında ( $4000-200\text{cm}^{-1}$ ); Raman ölçümleri Peltier soğutmalı CCD dedektörü ( $-70^\circ\text{C}$ ) ile donatılmış bir Renishaw in-Via Raman cihazında  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  aralığında (Raman mikroskobu için 50X'lik bir mikroskop ve bir diyet lazerin  $785\text{ nm}$ 'lik dalga boyu kullanıldı); NMR spektrumları ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ ) Varian Mercury (Agilent) 400 MHz marka cihazında alındı.

## B. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ KOMPLEKSLERİNİN GENEL SENTEZ YÖNTEMİ,

100-150 mL'lik bir beherin içine amonyum ditiyofosfonatın (4,96 mmol  $[\text{NH}_4][\text{L1}]$  için 1,39 g,  $[\text{NH}_4][\text{L2}]$  için 1,45 g) etil alkoldeki çözeltisi konularak sıcakta çözülür ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır.  $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0,5 g, 2,48 mmol) tuzunun etil alkolde sıcakta çözülerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığındaki ligand çözeltisi, Cd(II) çözeltisine ilave edilerek katı madde çökünceye kadar karıştırılır (10-15 dk). Katı beyaz kompleks etil alkolle yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur (Şekil 3.3.).

*Bis- $\{bis$ -[O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)*,  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$ : Verim: 1.15 g (72%). Beyaz renkli. EN  $193^\circ\text{C}$ . LC/MS, MS: m/z 1272,9 ( $[\text{M}]^+$ ; 18%), 1010,2 ( $[\text{M-L1}]^+$ ; 100%), 638,0 ( $[\text{M}]^{2+}$ ; 48%), 237,5 ( $[\text{CdPS}_3]$ ; 78%), 208,8 ( $[\text{CdPS}_2]$ ; 73%). Hesaplanan:  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cd}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$  ( $1270.10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 37.83; H, 4.44; S, 20.20; deneysel: C, 38.02; H, 4.59; S, 20.43 %.

*Bis- $\{bis$ -[O-2-propil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)*,  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ : Verim: 1,24 g (75%). Beyaz renkli. EN  $160^\circ\text{C}$ . LC/MS, MS: m/z 1351,3 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; 73%), 1049,1 ( $[\text{M-L2}]^+$ ; 100%), 665,8 ( $[\text{M}]^{2+}$ ; 57%), 208,5 ( $[\text{CdPS}_2]$ ; 88%). Hesaplanan:  $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cd}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$  ( $1326.21\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C, 39.85 ; H, 4.86; S, 19.34; deneysel: C, 39.93; H, 4.98; S, 19.52 %.

## III. TARTIŞMA VE SONUÇ

### A. SPEKTROSKPİK ÇALIŞMALAR

Komplekslere ait FT-IR, Raman, Kütle ve NMR ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ ) spektrumları “Destekleyici Ek”ler kısmında sunulmuştur.

#### A.1. FT-IR ve Raman Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$  bileşiklerine ait IR ve Raman verileri Tablo 1.'de sunulmuştur.

Asimetrik ( $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$ ) ve simetrik ( $\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ ) fosfor ve kükürt bağlarına ait titreşim frekanslarının, IR ve Raman spektrumunda gerilme titreşimi olarak çıkması, ditiyofosfonik grubunun var olduğunu göstermektedir. IR ve Raman spektrumunda metal-kükürt, asimetrik ( $\nu(\text{M-S})_{\text{asym}}$ ) ve simetrik ( $\nu(\text{M-S})_{\text{sym}}$ ) bağlarının gerilme titreşim frekansları, spektrumun parmak izi bölgesinde ( $400-200\text{ cm}^{-1}$ ) görülür.

Ligandlarda görülen N-H gerilme titreşim frekanslarına ait bantlar ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) [24], komplekslerin spektrumlarında tamamen kaybolmuştur.

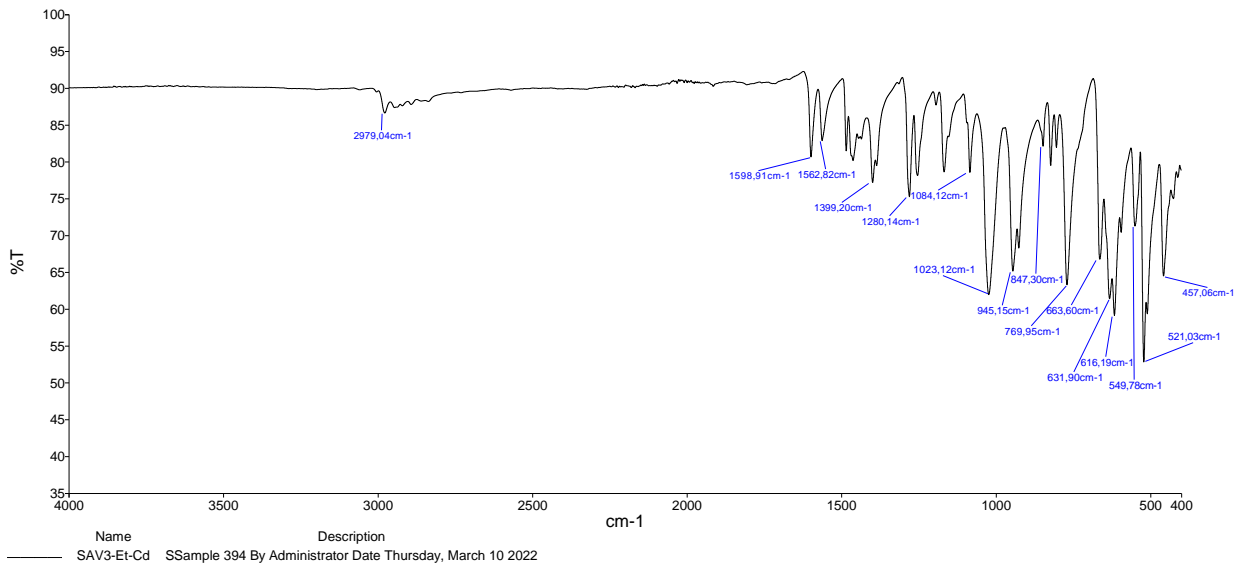
IR spektrumunda PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ( $\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$  ve  $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$ ) ait değerler sırasıyla  $521\text{ cm}^{-1}$  ve  $664$  ve  $663\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu bölgedeki pikler sırasıyla  $553-532\text{ cm}^{-1}$  ve  $670-668\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkmıştır.

$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$  komplekslerinin Cd-S gerilme titreşim sinyalleri;  $\nu(Cd-S)_{sym}$  ve  $\nu(Cd-S)_{asym}$  gerilme titreşim bandları FT-IR spektrumunda sırasıyla 295-290  $cm^{-1}$  ve 341-337  $cm^{-1}$  çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu pikler sırasıyla 296-284  $cm^{-1}$  ve 386-383  $cm^{-1}$  arasında görülmüştür.

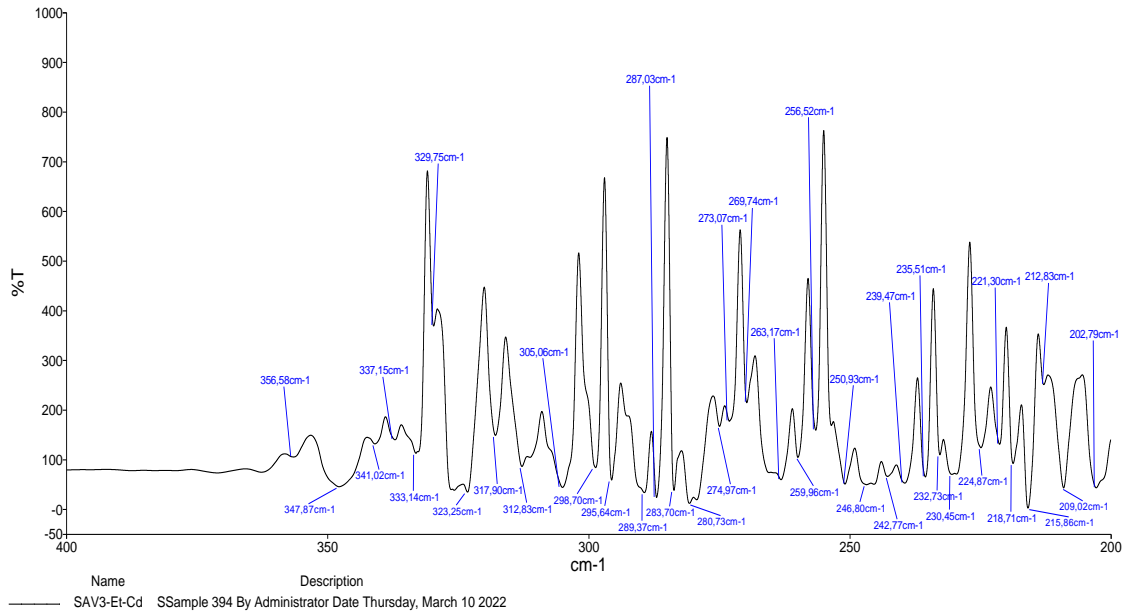
IR ve Raman spektrumunda çıkan bu değerler benzer yapıdaki bileşikler için çıkan değerlerle uyum içerisindedir [25,26]. Bileşiklere ait IR ve Raman spektrumları Şekil 1-6'da verilmiştir.

**Tablo 1.**  $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$  komplekslerine ait karşılaştırmalı FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki karakteristik pikler ( $cm^{-1}$ )

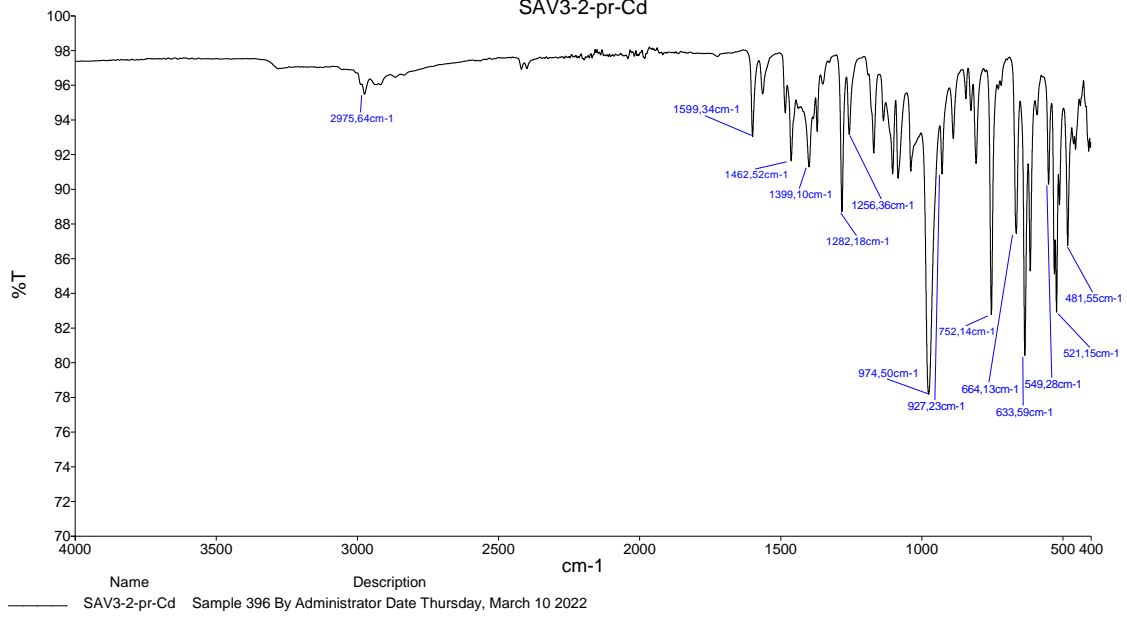
Kompleks	$\nu(Cd-S)_{sym}$		$\nu(Cd-S)_{asym}$		$\nu(PS)_{sym}$		$\nu(PS)_{asym}$	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$	295	284	341	386	521	553	663	670
$[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$	290	296	337	383	521	532	664	680



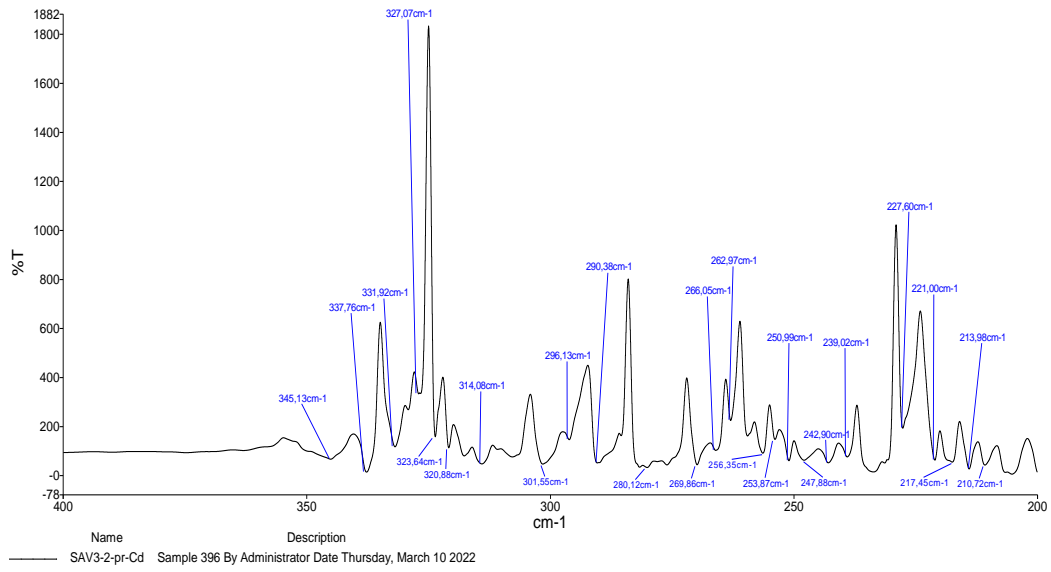
**Şekil 1.**  $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$  kompleksine ait IR spektrumu ( $4000\ cm^{-1}$ - $400\ cm^{-1}$ ).



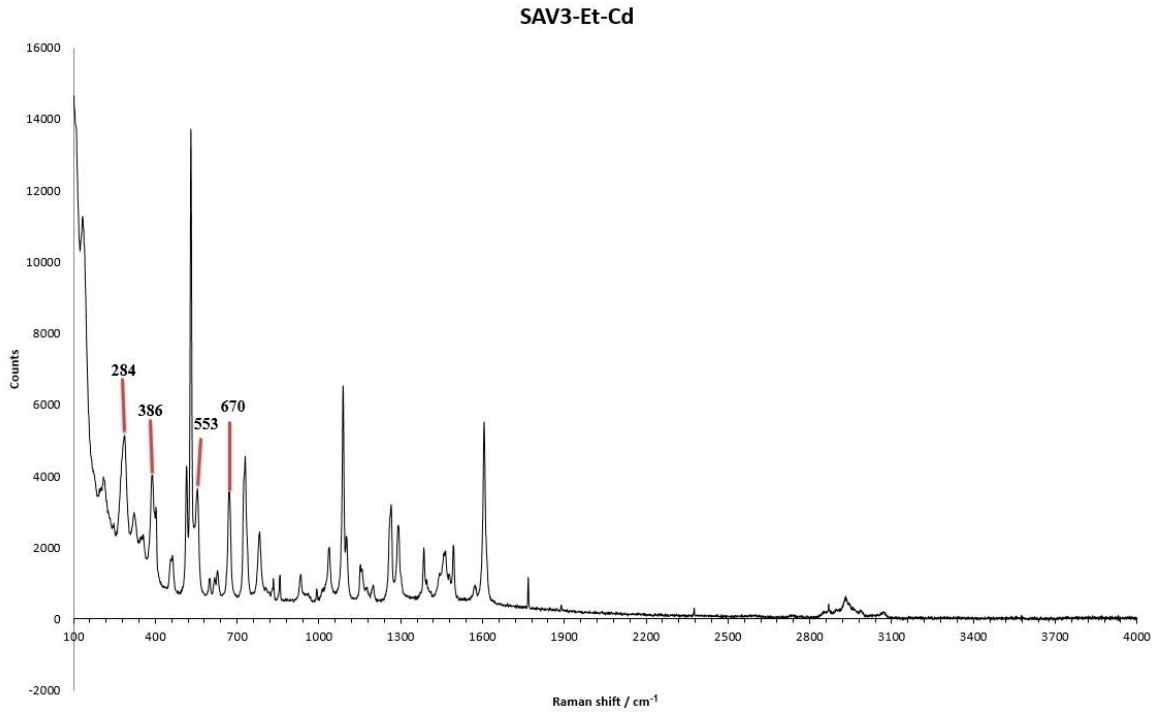
**Şekil 2.**  $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$  kompleksine ait IR spektrumu ( $400\ cm^{-1}$ - $200\ cm^{-1}$ ).  
SAV3-2-pr-Cd



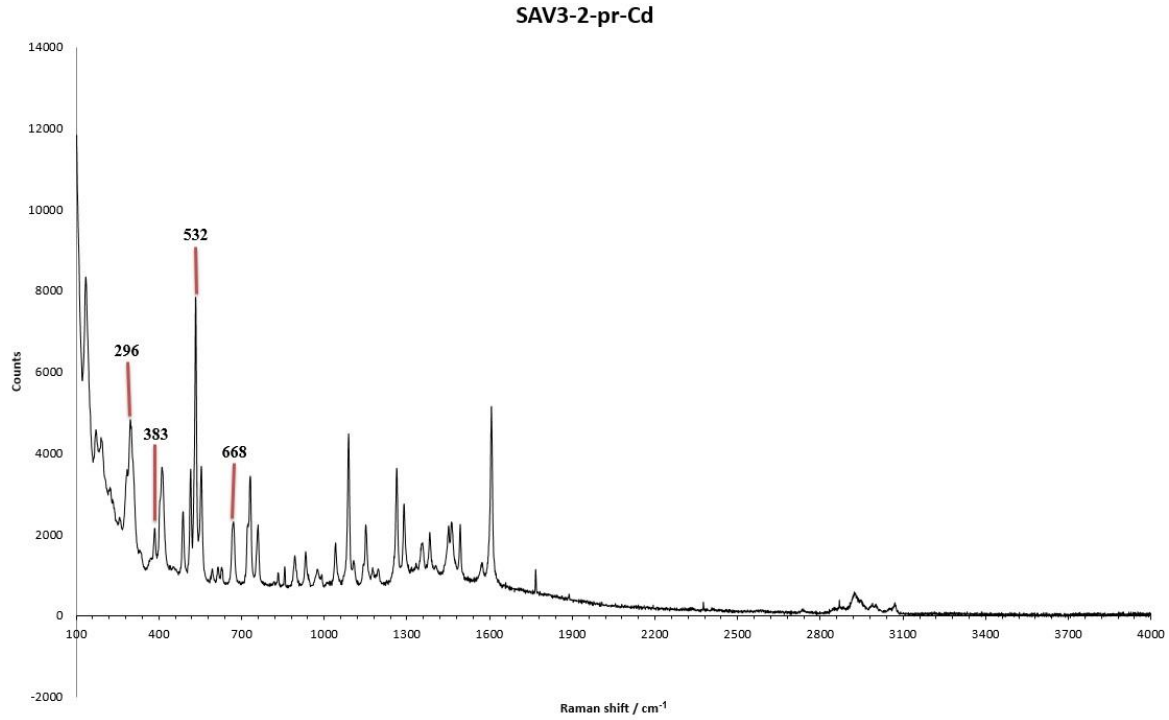
**Şekil 3.**  $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$  kompleksine ait IR spektrumu ( $4000\ cm^{-1}$ - $400\ cm^{-1}$ ).



**Şekil 4.**  $[Cd_2(\mu-L_2)_2(L_2)_2]$  kompleksine ait IR spektrumu ( $400\text{ cm}^{-1}$ - $200\text{ cm}^{-1}$ ).



**Şekil 5.**  $[Cd_2(\mu-L_1)_2(L_1)_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.



**Şekil 6.**  $[Cd_2(\mu-L_2)_2(L_2)_2]$  kompleksinin Raman spektrumu.

## A.2. Kütle Spektrumu

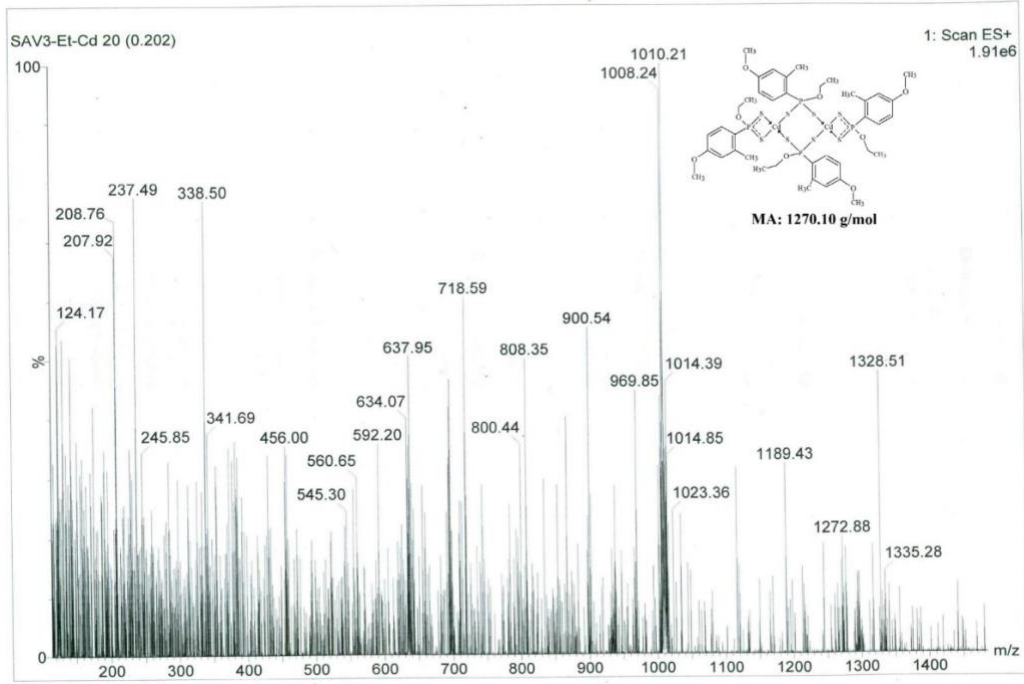
$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$  bileşiklerine ait MS verileri Tablo 2’de verilmiştir. Komplekslerin kütle spektrumunda moleküle ait iyon pikinin veya diğer türdeki piklerin beklenilenden farklı çıkmasının nedeni; fosfor, kükürt ve metal atomuna ait izotopların farklı kütlede olmasındandır. İyonizasyon sürecinde bazen, kullanılan çözeltide bulunan iyonlar (sodyum, aseto nitril, sezyum vb.), iyonlaşma odasında oluşan moleküle ait iyon pikine veya iyonize parçacıklara tutunabilmektedir [27-30]. Komplekslere ait kütle spektrumlarının bazılarında, yukarıda bahsedilen durumlarla karşılaşmaktadır.  $[Cd_2(\mu-L_2)_2(L_2)_2]$  kompleksinde molekül iyon pikine sodyumun tutunduğu spektrumda görülmüştür.

Tüm komplekslerde molekül iyon pikleri farkedilir bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan komplekslerde temel pik  $[M-Ln]^+$  olarak çıkmıştır.

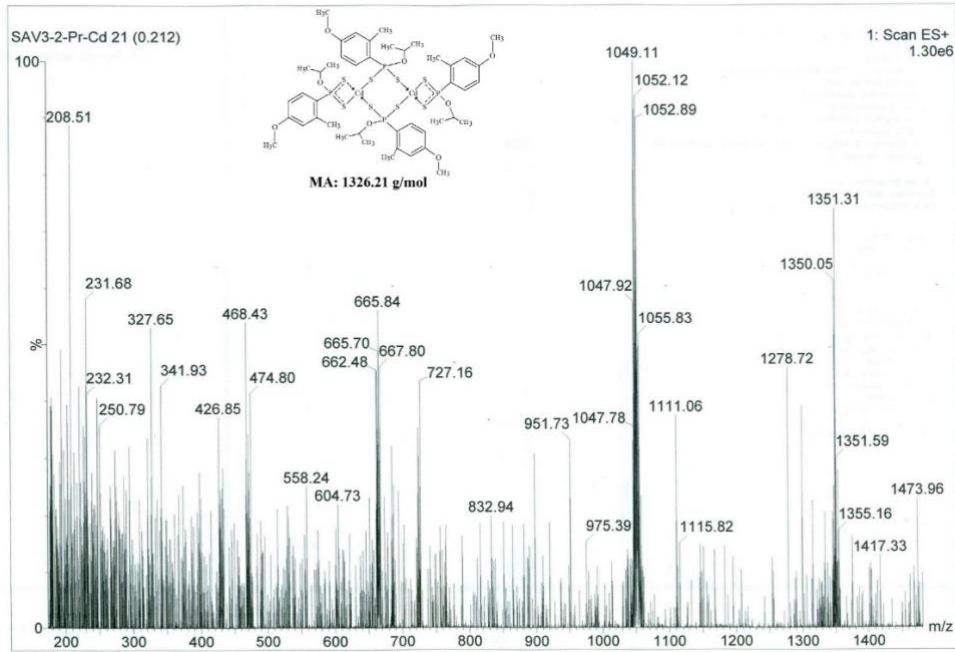
Ditiyofosfonato Cd(II) komplekslerinin kütle spektrumlarında görülen molekül iyon piki, molekülün yapısının çift merkezli dimerik yapıda olduğunu desteklemektedir. Bileşiklere ait spektrumlar Şekil 7-8’de verilmiştir.

**Tablo 2.**  $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$  ait MS spektrumu verileri

Kompleks	$[M]^+$	m/z; 100 % Bolluk	Yapıdan ayrılan gruplar, $[M-Ln]^+$	$[M]^{2+}$
$[Cd_2(\mu-L_1)_2(L_1)_2]$	1272,9; $[M]^+$ ; 18%	1010,2; $[M-L_1]^+$ ; 100%		638,0; $[M]^{2+}$ ; 48%
$[Cd_2(\mu-L_2)_2(L_2)_2]$	1351,3; $[M+Na]^+$ ; 73%	1049,1; $[M-L_2]^+$ ; 100%		665,8; $[M]^{2+}$ ; 57%



Şekil 7.  $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 8.  $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$  kompleksine ait kütle spektrumu.

### A.3. $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

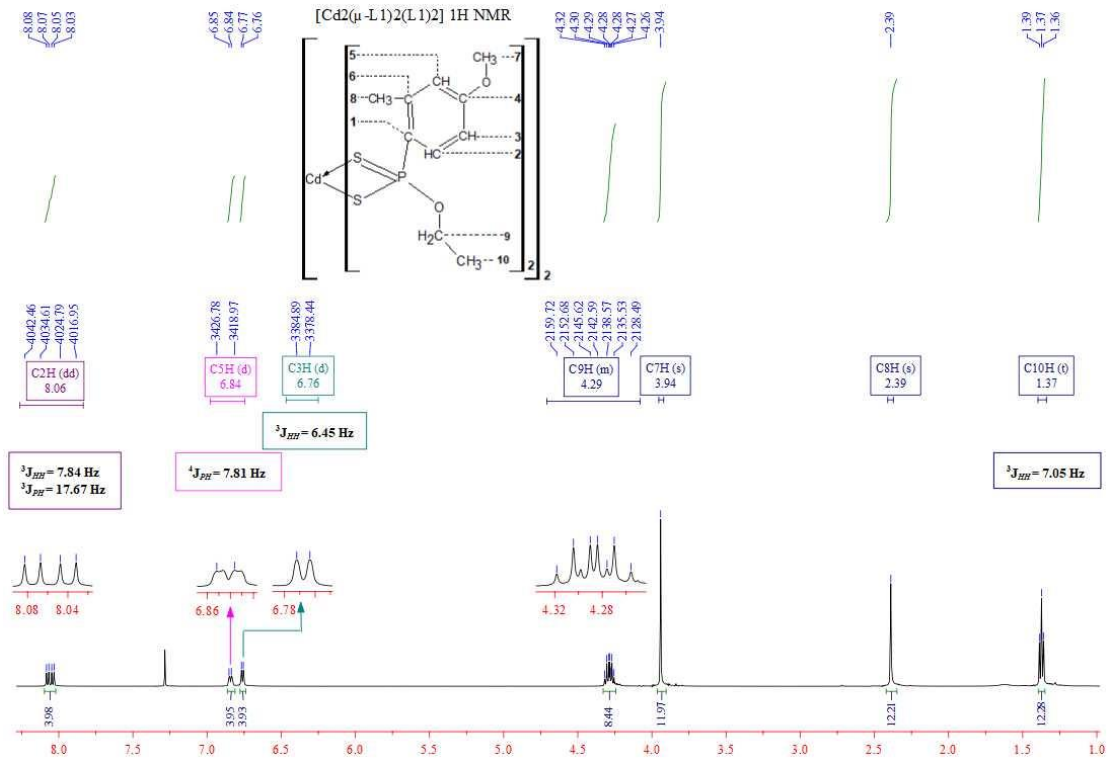
$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$  komplekslerine ait  $^1H$ -NMR verileri Tablo 3'de,  $^{13}C$ -NMR verileri Tablo 4'de ve  $^{31}P$ -NMR verileri Tablo 5'de verilmiştir. Bileşiklerin NMR spektrumu analizinde çözücü olarak  $CDCl_3$  kullanılmıştır.  $^{13}C$ - ve  $^{31}P$ -NMR analizlerinin ölçümleri proton etkileşimsiz olarak alınmıştır. Kimyasal kayma " $\delta$ " ppm ve eşleşme sabiti " $J$ " değerleri ise Hz biriminde verilmiştir (s: tekli; d: çiftli; t: üçlü; dd: ikilinin ikilisi; m: çoklu).

Komplekslerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda aromatik halkadaki  $\text{C}_2\text{-H}$ ,  $\text{C}_3\text{-H}$  ve  $\text{C}_5\text{-H}$  protonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8.1 ppm,  $\sim 6.7$  ppm ve 6.8 ppm'dir. Fosforun  $\text{C}_2\text{-H}$  protonunu 3 bağ öteden eşleşme sabiti  $^3J_{\text{PH}} = 17.7\text{-}18.1$  Hz aralığındadır.  $\text{C}_2\text{-H}$  ve  $\text{C}_3\text{-H}$  komşu iki protonun 3 bağ öteden birbirlerini eşleşme sabiti sırasıyla  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz ve  $\sim 6.5$  Hz'dir. Fosfor 4 bağ öteden  $\text{C}_5\text{-H}$  protonunu yararken; 4 bağ öteden  $\text{C}_3\text{-H}$  ve  $\text{C}_8\text{-H}$  protonlarını yarmamıştır.  $\text{C}_2\text{-H}$  ve  $\text{C}_3\text{-H}$  protonlarının birbirlerine komşu protonları olmasına rağmen fosfor tarafından 4 bağ öteden yarılmayan  $\text{C}_3\text{-H}$  protonu, fosforun aromatik halkadaki metil grubuna göre ( $\text{C}_8\text{-H}$ ) *orto*- pozisyonunda süstitue olduğunu göstermektedir.

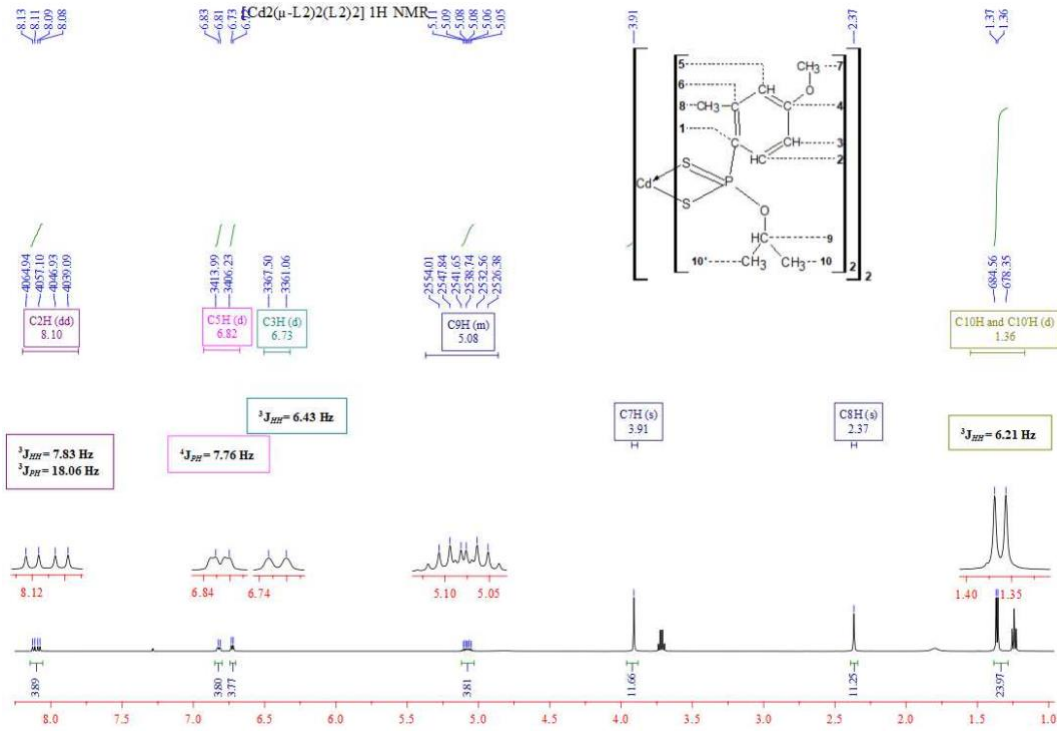
Bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$ 'ı kimyasal kayma ve yarma sabitleri literatürdeki benzer yapılarla uyuşmaktadır [24,31,32]. Komplekslere ait  $^1\text{H NMR}$  spektrumları Şekil 9-10'da gösterilmiştir.

**Tablo 3.**  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$  ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verileri

	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$
$\text{C}_2\text{-H}$	8.1 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 17.7$ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	8.1 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 18.1$ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$
$\text{C}_3\text{-H}$	6.8 (d, 4H); $^3J_{\text{HH}} = 6.5$	6.7 (d, 4H); $^3J_{\text{HH}} = 6.4$
$\text{C}_5\text{-H}$	6.8 (d, 4H); $^4J_{\text{PH}} = 7.8$	6.8 (d, 4H); $^4J_{\text{PH}} = 7.8$
$\text{C}_7\text{-H}$	3.9 (s, 12H)	3.9 (s, 12H)
$\text{C}_8\text{-H}$	2.4 (s, 12H)	2.4 (s, 12H)
$\text{C}_9\text{-H}$	4.3 (m, 8H)	5.1 (m, 4H)
$\text{C}_{10}\text{-H}$	1.4 (d, 12H); $^3J_{\text{HH}} = 7.1$	1.4 (d, 24H); $^3J_{\text{HH}} = 6.2$



**Şekil 9.**  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$  kompleksine ait  $^1\text{H NMR}$  spektrumu.



Şekil 10.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_2)_2(\text{L}_2)_2]$  kompleksine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

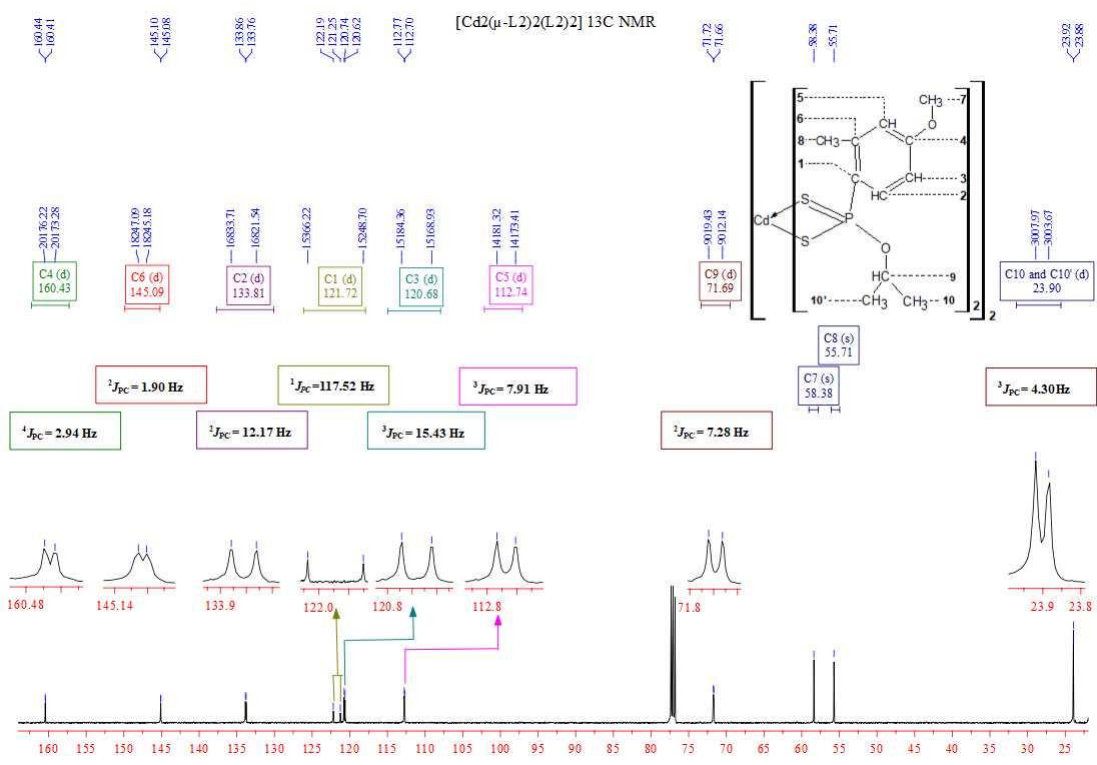
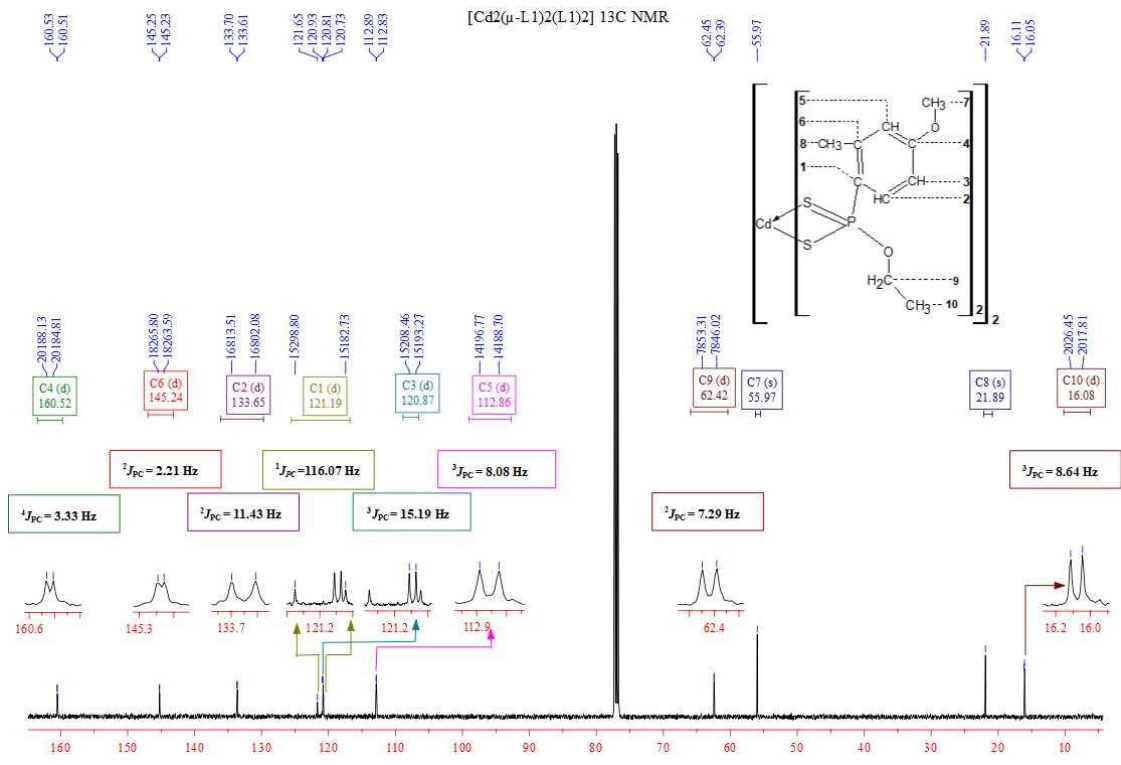
Komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında fosforun ipso karbonu ( $\text{C}_1$ ) bir bağ öteden eşleşme sabiti 116,1-118,6 Hz değerleri arasındadır. Fosforun 3 bağ öteden  $\text{C}_8$  karbonunu yarmaması ancak 4 bağ öteden  $\text{C}_4$  karbonu ve 3 bağ öteden de  $\text{C}_5$  karbon atomunu yarması ilginçtir.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_1)_2(\text{L}_1)_2]$  kompleksinin  $\text{C}_3$  sinyali ipso karbonun ( $\text{C}_1$ ) ikili pikinin arasında görülmüştür.

Komplekslere ait  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir [33]. Bileşiklere ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları Şekil 11-12'de verilmiştir.

Tablo 4.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_n)_2(\text{L}_n)_2]$  ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verileri.

	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_1)_2(\text{L}_1)_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_2)_2(\text{L}_2)_2]$
$\text{C}_1$	121.2, $J_{\text{PC}} = 116.1$	121.7, $J_{\text{PC}} = 117.5$
$\text{C}_2$	133.7, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$	133.8, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$
$\text{C}_3$	120.9, $^3J_{\text{PC}} = 15.2$	120.7, $^3J_{\text{PC}} = 15.4$
$\text{C}_4$	160.5, $^4J_{\text{PC}} = 3.3$	160.4, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$
$\text{C}_5$	112.9, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$	112.7, $^3J_{\text{PC}} = 7.9$
$\text{C}_6$	145.2, $^2J_{\text{PC}} = 2.2$	145.1, $^2J_{\text{PC}} = 1.9$
$\text{C}_7$	56.0	58.4
$\text{C}_8$	21.9	55.7
$\text{C}_9$	62.4, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$	71.7, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$
$\text{C}_{10}$	16.1, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$	23.9, $^3J_{\text{PC}} = 4.3$



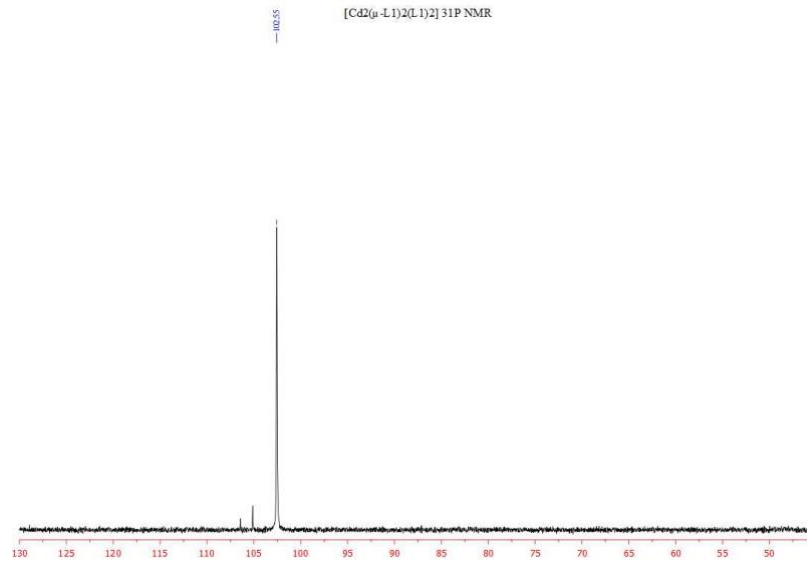


Kadmiyum komplekslerinin yapılarında bulunan 4 fosfor atomu, eşdeğer kimyasal çevreye sahip olmasından dolayı tüm spektrumlarında fosfor atomu pikleri tekli sinyal olarak çıkmıştır. Komplekslerin

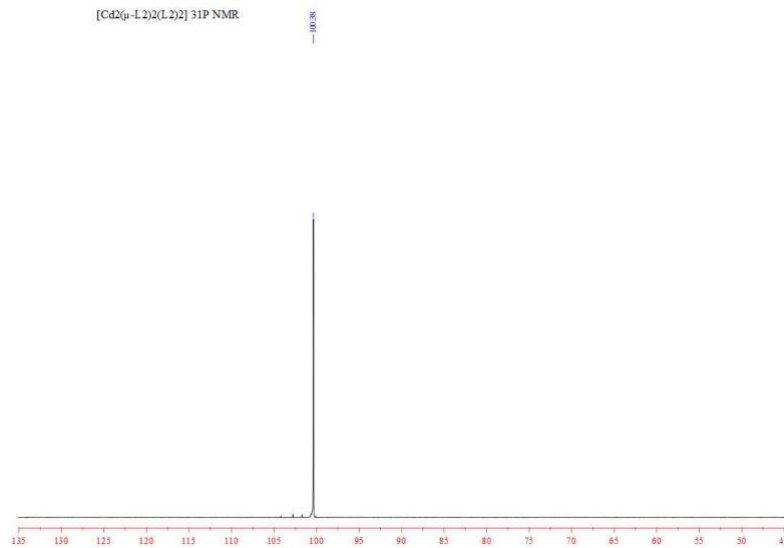
ve ligandların  $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kaymaları ( $\delta$ , ppm) arasında genel bir ilişki gözlenememiştir.  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$  kompleksinin piki liganda göre spektrumda düşük alanda çıkmıştır.  $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ve yarma sabitleri literatürle uyumludur [24,31,32]. Komplekslere ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları Şekil 13-14’de verilmiştir

**Tablo 5.**  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$  ait  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu verileri.

Kompleks	$\delta$ (ppm)		Ligand
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	102.55	102.59	$[\text{NH}_4][\text{L1}]$
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$	100.38	100.17	$[\text{NH}_4][\text{L2}]$



**Şekil 13.**  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$  kompleksine ait  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.



**Şekil 14.**  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$  kompleksine ait  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

## **IV. SONUC**

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenen bir adet 2,4-*bis*(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür; iki adet O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonik asit, O-2-propil (3-metoksitolil)ditiyofosfonik asit; iki adet amonyum O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonat, amonyum O-2-propil-(3-metoksitolil)ditiyofosfonat bileşikleriyle; ikisi yeni *bis*-{*bis*-[O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)}, [Cd<sub>2</sub>(μ-L1)<sub>2</sub>(L1)<sub>2</sub>], *bis*-{*bis*-[O-2-propil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)}, [Cd<sub>2</sub>(μ-L2)<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>] kompleksleri sentezlendi).

Yeni Cd(II) kompleksleri ([Cd<sub>2</sub>(μ-Ln)<sub>2</sub>(Ln)<sub>2</sub>]); ligandların Cd(II) tuzuyla etil alkol ortamındaki reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (elementel analiz, FT-IR, Raman, kütle spektrometrisi, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>31</sup>P-NMR) aydınlatıldı.

Amonyum ditiyofosfonat tuzlarının titreşim spektroskopisinde görülen N-H gerilme titreşim frekanslarına ait piklerin [24], Cd(II) ditiyofosfonato komplekslerinin spektrumlarında kaybolması, metalin kükürt atomlarına koordine olduğunu göstermektedir.

[Cd<sub>2</sub>(μ-Ln)<sub>2</sub>(Ln)<sub>2</sub>] komplekslerine ait kütle spektrumlarında görülen molekül iyon pikleri ve molekülden ayrılan gruplar; kompleksler için önerilen çift metal merkezli-dimerik yapıyı doğrulamaktadır.

<sup>31</sup>P-NMR spektrumunda çıkan tek pik, komplekslerin yapılarındaki fosfor atomlarının eşdeğer bir kimyasal çevreye sahip olduğunu da göstermektedir.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] W.E., Van Zyl, "Dithiophosphonates and Related P/S-Type Ligands of Group 11 Metals", *Com. Inorg. Chem.*, vol.31, no.1-2, pp. 13-45, 2010.
- [2] S. Kelebek, P.F. Wells, S.O. Fekete, "Selective flotation process for separation of sulphide minerals," US5411148A, 2005.
- [3] A. Chaves., E.R. Pohl, L. Vecere, L. Hwang, "Organofunctional silanes and their mixtures," US 7,919,650, 2011.
- [4] S. F.Valle, A. S. Giroto, H. P. G. Reis, G. G. F. Guimarães, C. Ribeiro, "Synergy of Phosphate-Controlled Release and Sulfur Oxidation in Novel Polysulfide Composites for Sustainable Fertilization," *J. Agric. Food Chem.*, vol.69, no.8, pp. 2392–2402, 2021.
- [5] B.R. Dohner, "Additive compositions for lubricants and functional fluids," US 5,902,776, 1999.
- [6] M.A. Nicholls, P .R Norton, M. Kasrai, G.M. Bancroft, "Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates," *Tribology Int.*, vol.38, pp. 15-39, 2005.
- [7] T. Colclough, S.J. Brois, "Heavy metal salts of dithiophosphonate compounds," US 4,900,852, 1990.
- [8] Shaub, H., "Mixed antioxidant composition," US 6,306,802, 2001.
- [9] T.J. Ajayi, M.N. Pillay, W.E. van Zyl, "Solventfree mechanochemical synthesis of dithiophosphonic acids and corresponding nickel(II) complexes," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, vol. 192, no. 11, pp. 1205-1211, 2017.

- [10] W.E. Van Zyl, J.P. Facler, "A General And Convenient Route To Dithiophosphonate Salt Derivatives," *Phosphorus, Sulfur And Silicon*, vol. 167, pp. 117-132, 2000.
- [11] I. Haiduc, "1,1-Dithiolato Ligands in Comprehensive," *Coordination Chemistry II*, 2004, vol. 1, pp. 349-376.
- [12] K. Diemert, W. Kuchen, "Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen XVII<sup>1</sup>, Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe," *Phosphorus, Sulfur Silicon*, vol. 3, no. 2, pp. 131-136, 1977.
- [13] S. Kumar, R. Khajuria, V.K. Gupta, R. Kant, S.K. Pandey, "The first nickel(II) complexes of disubstituted diphenyldithiophosphates: Synthesis, spectroscopic, electrochemical, antifungal and single crystal X-ray analysis," *Polyhedron*, vol. 72, pp. 140-146, 2014.
- [14] M. Karakuş, I. Kara, Ö. Çelik, I. Orujalipoor, S. İde, H. Yılmaz, "Synthesis, characterization, single crystal structure and theoretical studies of trans-Ni(II)-complex with dithiophosphonate ligand," *J. Mol. Struct.*, vol. 1163, pp. 128-136, 2018.
- [15] M. Karakuş, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, "Zwitterionic ferrocenyldithiophosphonates: the molecular structure of [FcP(S)S(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Me)] [Fc = Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]," *Polyhedron*, vol. 23, pp. 2281-2284, 2004.
- [16] W.E. Van Zyl, J.D. Woollins, "The Coordination Chemistry of Dithiophosphonates: An Emerging And Versatile Ligand Class," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 3-4, pp. 718-773, 2013.
- [17] I. Haiduc, D.B. Sowerby, S.F. Lu, "Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolato metal complexes (dithiophosphates, dithiophosphinates): Coordination patterns, molecular structures and supramolecular associations," *Polyhedron*, vol. 14, no. 23-24, pp. 3389-3472, 1995.
- [18] I. Haiduc, D.B. Sowerby, "Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolato metal complexes: Coordination patterns, molecular structures and supramolecular associations in dithiophosphinates and related compounds," *Polyhedron*, vol. 15, pp. 2469-2521, 1996.
- [19] I.P. Gray, H. L. Milton, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, "Synthesis and structure of [Fc(RO)PS<sub>2</sub>] complexes," *Dalton Trans.*, pp. 3450-3457, 2003.
- [20] M. Karakuş, H. Yılmaz, "Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphonate Derivatives," *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 32, no. 6, pp. 437-443, 2006.
- [21] S. Blaurock, F.T. Edelmann, I. Haiduc, G. Mezei, P. Poremba, "Dimeric thiophosphorus complexes of sodium and zinc: Structural characterization of [(THF)<sub>2</sub>NaO(S)PPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and [Zn{S<sub>2</sub>P(OMe)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OEt-p}]<sub>2</sub>," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 361, pp. 407-410, 2008.
- [22] I.P. Gray, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, "Synthesis And Structure Of [An(RO)PS<sub>2</sub>]- Complexes" *Dalton Trans.*, vol. 16, no. 24, pp. 2477-2486, 2004.
- [23] S. Sewpersad, W.E. Van Zyl, "Bis [ $\mu$ -O-isopropyl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato- $\kappa^2$  S:S']bis{[O-isopropyl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato- $\kappa^2$  S,S']mercury(II)}," *Acta Crystallographica, Section E*, vol. E68, no. 12, pp. m1488-m1489, 2012.
- [24] E.G. Sağlam, E. Bulat, H. Yılmaz, "The Syntheses and Characterization of New Dithiophosphonates derived from Novel 2,4-Bis(methoxytolyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfides and Their Ni(II) Complexes," *JOTCSA*, vol. 7, no. 3, pp. 789-800, 2020.



- [25] E.G. Sağlam, E. Bulat, N. Acar, İ. Demirel, “New Homodinuclear Alkyl- and Aryl-Dithiophosphonato Cd(II) and Hg(II) complexes: Syntheses and Characterizations,” *JOTCSA*, vol. 7, no. 1, pp. 49-64, 2020.
- [26] M.C. Aragoni, M.Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, C. Graiff, F. Isaia, V. Lippolis, A.Tiripicchio, G. Verani, “Reactivity of phosphonodithioato Ni<sup>II</sup> complexes: solution equilibria, solid state studies and theoretical calculations on the adduct formation with some pyridine derivatives,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp.2671–2677, 2001.
- [27] M. Chakravarty, S. Pailloux, S. Ouizem, K.A. Smith, E.N. Duesler, R.T. Paine, N.J. Williams, R.D. Hancock, “Synthesis and metal coordination chemistry of (phenyl)(pyridine-2-ylmethyl)phosphinodithioic acid, [2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]CH<sub>2</sub>P(S)(SH)(Ph),” *Polyhedron*, vol. 33, pp. 327-35, 2012.
- [28] S. Heinz, H. Keck, W.Kuchen, “Mass spectrometric studies of dithiophosphinato metal complexes,” *Org. Mass Spectrom.*, vol. 19, pp. 82-86, 1984.
- [29] M. Karakuş, H. Yılmaz, “Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphate Derivatives,” *Russ. J. Coord Chem*, vol. 32, no. 6, pp. 437–43, 2006.
- [30] E.G. Sağlam, E. Bulat, C.T. Zeyrek, H. Dal, T. Hökelek, “Syntheses of and structural studies on some square planar dithiophosphonato Ni(II) complexes, octahedral pyridine derivatives thereof and X-ray crystallography, DFT and molecular docking studies of the latter,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1178, pp. 112-125, 2019.
- [31] E.G. Sağlam, A. Ebinç, “Syntheses and Spectroscopic Characterization on New [O-3-phenyl-1-propyl-(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato] Ni(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes,” *JOTCSA*, vol. 5, no. 3, pp. 1239-1248, 2018.
- [32] E.G. Sağlam, N. Acar, “Syntheses and characterization of new dithiophosphinato zinc complexes,” *JOTCSA*, vol. 5, no. 2, pp. 931-940, 2018.
- [33] E.G. Sağlam, H. Dal, B.Mougang-Soume, T. Hökelek, “Syntheses and structural characterization of new trans-bis-[*n*-butyl- (*p*-methoxyphenyl) dithiophosphinato] nickel(II), the pyridine derivative thereof, and bis-{bis-[*n*-butyl- (*p*-methoxyphenyl) dithiophosphinato]cobalt(II)} complexes, ” *J. Mol. Struct.*, vol. 1202, 127222, 2020.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## 1-(4-Klorobenzil)-2-(piridin-2-yl) benzimidazol Biyoaktif Organik Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

 Meltem OĞUZ<sup>a\*</sup>,  Ersin ORHAN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: meltemalkan91@hotmail.com

DOI: 10.29130/dubited.1104207

### ÖZET

Bu çalışmada 1-(4-klorobenzil)-2-(piridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazol genel formülüne sahip organik bileşiği, 2-(2-piridil)benzimidazol'un potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) ile reaksiyona sokulması ve ardından 4-klorobenzil klorür ile tepkimesi sonucu hazırlandı. Sentezlenen organik bileşik IR, UV-VIS,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR spektroskopisi ve ESI-MS spektroskopisi dahil standart tekniklerle karakterize edildi. Benzimidazol türevi bileşiğinin termal bozunma ölçüm verileri incelendi. Bu ölçümler termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri ile yapıldı ve floresans spektrum değerleri kaydedildi.

**Anahtar Kelimeler:** Floresans, piridil benzimidazol, termal bozunma, biyolojik aktivite

## Synthesis and Characterization of 1-(4-Chlorobenzyl)-2-(pyridine-2-yl)benzimidazole Bioactive Organic Compound

### ABSTRACT

In this study, the organic compound with the general formula 1-(4-chlorobenzyl)-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole was reacted with 2-(2-pyridyl)benzimidazole with potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ). It was prepared subsequent reaction with 4-chlorobenzyl chloride. The synthesized organic compound was characterized by standard techniques including IR, UV-VIS,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR spectroscopy and ESI-MS spectroscopy. Thermal degradation measurement data of benzimidazole derivative compound were examined. These measurements were made with thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) techniques and fluorescence Spectrum values were recorded.

**Keywords:** Fluorescence, pyridyl benzimidazole, thermal decomposition, biological activity

# I. GİRİŞ

Ağrı, insan yaşam kalitesini olumsuz etkileyen, sağlık alanında temel bir zorluk olarak kabul edilmiştir. Ağrı, vücudumuzun dokularındaki ve organlarındaki olası hasar konusunda uyarıcı, istenmeyen duyuşsal uyarıların bir sonucu olarak ortaya çıkan rahatsız edici bir duyuma ait durumdur. Bu kapsamda çeşitli ağrıların giderilmesi için farklı birçok ilaç kullanılmaktadır. Ancak bu ilaçların bazıları değişik yan etkilerinden dolayı kullanımı kısıtlamaktadır. Bu nedenle, daha güvenli ve daha etkili ilaç ajanları geliştirmek araştırmacıların ve ilaç endüstrilerinin ilgisini çekmektedir. Benzimidazol halkası içeren bileşikler, azot atomu içeren heterosiklik moleküller olup çeşitli farmasötik ve biyolojik aktivite başta olmak üzere fotokimyasal, kemosenör, elektriksel gibi birçok alanda etkinliğe sahiptirler. Aynı zamanda bu tür farklı heterosiklik moleküllerin ilaç aktif ajanlarının Dikloro(*p*-sime)rutenyum(II) dimer organometalik bileşikleri de anti-kanser gibi çeşitli farmasötik ve biyolojik özellikler barındırmaktadır[1], [2], [3], [12]–[21], [4], [22]–[25], [5]–[11].

Biyolojik olarak aktif moleküllerde benzimidazol çekirdeğinin yaygın olarak kullanılması, bu heterohalkalı bileşiklerin sistematik araştırmalarını hızlandırmıştır. Biyolojik aktivite olarak antikanser, antioksidan, antiüreaz, anti-inflamatuar, antimikrobiyal, antifungal, antibakteriyal, antihelmintler, proton pompa inhibitörü, antiviral ve antihipertansif gibi geniş spektrumda kullanılabilir[26]–[28].

Benzimidazol çekirdeği bulduran ilaçların, muazzam tıbbi ve mali değerinin olması nedeniyle kimya alanında da aktif ve ilgi çekicidir. Lansoprazol ve albendazol gibi klinik olarak onaylanmış benzimidazol türevlerinin başarısı, benzimidazolün kemoterapötik ajanlar olarak tıbbi kullanımına odaklanan akademik ve endüstriyel araştırmalar için umut verici olmaya devam etmektedir. Benzimidazol halkası içeren yapılar, farklı süstitüe gruplar ile yeni tasarım türevlendirmeler yapılarak antikanser gibi biyoaktif etkiler gösterecek benzimidazol türevleri üzerinde yoğun şekilde çalışmalar günümüzde de sürdürülmektedir[29]–[32].

Benzimidazol türevlerinin antikanser aktivitesine yönelik bazı çalışmalardan bahsetmek gerekirse, İmin bazı süstitüeli benzimidazol türevleri, HeLa insan servikal, MCF-7 meme, SW60 kolon ve MiaPaCa-2 pankreas kanseri hücre hatları üzerinde mikromolar seviyelerde antiproliferatif etki gösterdiği görülmüştür. Gellis ve arkadaşları benzimidazol türevinin T47D meme, A549 akciğer ve HT29 kolon kanseri hücreleri üzerindeki etkisini incelemiş ve bunların antiproliferatif etkisini keşfetmişlerdir. Başka bir çalışmada, benzimidazol türevleri HepG2 karaciğer, MCF-7 ve HCT 116 insan kanser hücre hatlarının proliferasyonunu inhibe ettiği belirtilmiştir. Ayrıca, trisüstitüe benzimidazol türevlerinin de, MDA-MB-231 insan meme kanseri hücrelerinin proliferasyonunu engellediği bulunmuştur[33]–[38], [39].

2-(2'-piridil)benzimidazol ana molekül halka da oldukça etkili biyolojik aktivitelere sahiptir. Bu çerçevede, ilaç aktif potansiyeli olan bir bileşik türevi hazırlamak için heterosiklik bileşikler sınıfından ana halka molekül olarak 2-(2'-piridil)-benzimidazol yapısı çalışılmıştır.

Bu çalışmada, potansiyel ilaç aktif olabilecek 1-(4-klorobenzil)-2-(piridin-2-yl)benzimidazol organik bileşik sentezi yapılmış ve <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi, UV-VIS ve floresans spektrofotometre, FTIR, ESI-MS spektroskopisi analiz tekniklerinden yararlanarak yapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen organik bileşiğin termal bozunma ölçümleri, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri ile yapılarak sonuç verileri değerlendirilmiştir.

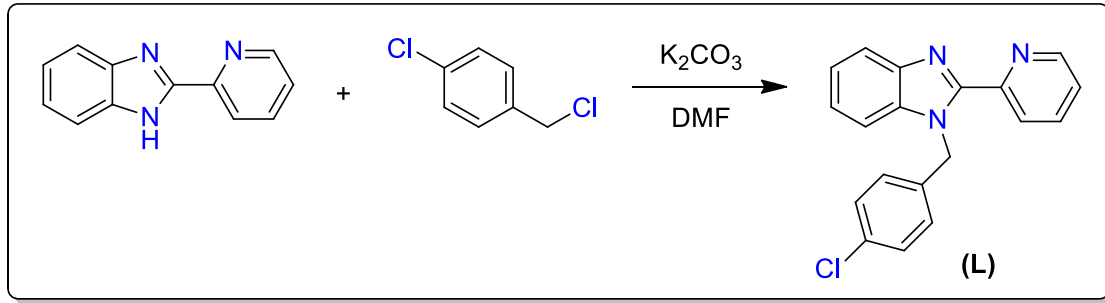
## II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aeser ve Acros Organics firmalarından temin edildi. Kullanılan kimyasallar; 2-(2-Piridin)benzimidazol (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>) (%≥97), potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (%≥99), 4-klorobenzil klorür, N,N dimetil formamid (DMF)

(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO), Etil asetat (EtOAC) (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Hekzan (%95), petrol eteri, asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) olmuştur.

Sentezlenen organik bileşiğin, Bruker 400 MHz NMR spektrometresi kullanılarak <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları alındı ve ppm cinsinden kimyasal kaymalar kaydedildi. Çözücü olarak DMSO ve iç standart olarak tetrametilsilan kullanılarak NMR spektrumları alındı. Agilent technologies carry 630 FTIR spektrometre ile bileşiğin spektrumları ölçüldü. ATR kristali yöntemi ile IR spektrumu alındı. SHIMADZU LCMS-8030 cihazı ile bileşiğin Kütle spektrumu kaydedildi. SHIMADZU DTG 60H cihazında TGA-DTA analizi yapıldı. T80+ UV/VIS spektrofotometre cihazı ile UV-VIS spektrum değerleri ve SHIMADZU RF-5301PC cihazı ile bileşiğin floresans Spektrumları kaydedildi.

### A. 1-(4-Klorobenzil)-2-(piridin-2-yl)benzimidazol (L) Organik Bileşiğinin Sentezi



Şekil 1. L Bileşiğinin sentez şeması.

50 mL tek boyunlu balonda; 2-(2-piridin)benzimidazol (107.7 mg, 0.55 mmol), potasyum karbonat(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (114.37 mg, 0.825 mmol) ve 12 mL DMF eklenerek oda sıcaklığında 30 dk. çözülmesi için karıştırıldı. Ardından 4-klorobenzil klorür (88 mg, 0.55 mmol) ilave edildi. Karışım 24 saat reflux düzeneğinde kaynamaya bırakıldı. Çözeltinin vakum altında tüm çözücüsü uçuruldu. Daha sonra H<sub>2</sub>O (100 mL) ve EtOAC (100 mL) eklenerek ekstraksiyon işlemi yapılarak organik faz ayrıldı. Organik faza sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (5 g) eklenerek 24 saat ağzı kapalı kurumaya bırakıldı. Sonrasında süzme işlemi yapıldı. Organik çözücülerin vakum altında uçurulması sağlandı. Kalan ham ürün EtOAC (3 mL) ile çözülüp, hekzan(1 mL) eklenerek buzdolabında kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen madde süzülüp kurutuldu. Krem Katı 114 mg , %65, E.N: 119-122 °C (Şekil 1).

[L]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 8.64 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.95–7.82 (m, 2H), 7.41–7.29 (m, 4H), 7.24 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.17 (s, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.66 (s), 137.04 (s), 136.64–136.22 (m), 135.92–135.58 (m), 133.66–132.84 (m), 128.78 (s), 128.21 (s), 124.83 (s), 124.11 (s), 123.89 (s), 123.18 (s), 120.10 (s), 110.57 (s), 48.42 (s). IR: ν (cm<sup>-1</sup>): 3059.10 (C-H<sub>Ar-H</sub>), 3041.74 (C-H<sub>Ar-H</sub>), 2918.30 (C-H<sub>Aliph-H</sub>), 2848.86 (C-H<sub>Aliph-H</sub>), 1591.27 (C=N), 1566.20 (C=N), 1492 (CH=CH), 1278 (C-N), 846 (C-H), 800 (C-Cl).

UV-VIS: (1.0×10<sup>-5</sup> M CH<sub>3</sub>CN, 298 K): λ<sub>max</sub> 296 nm. ESI-MS *m/z* (+): 320.0 M+.



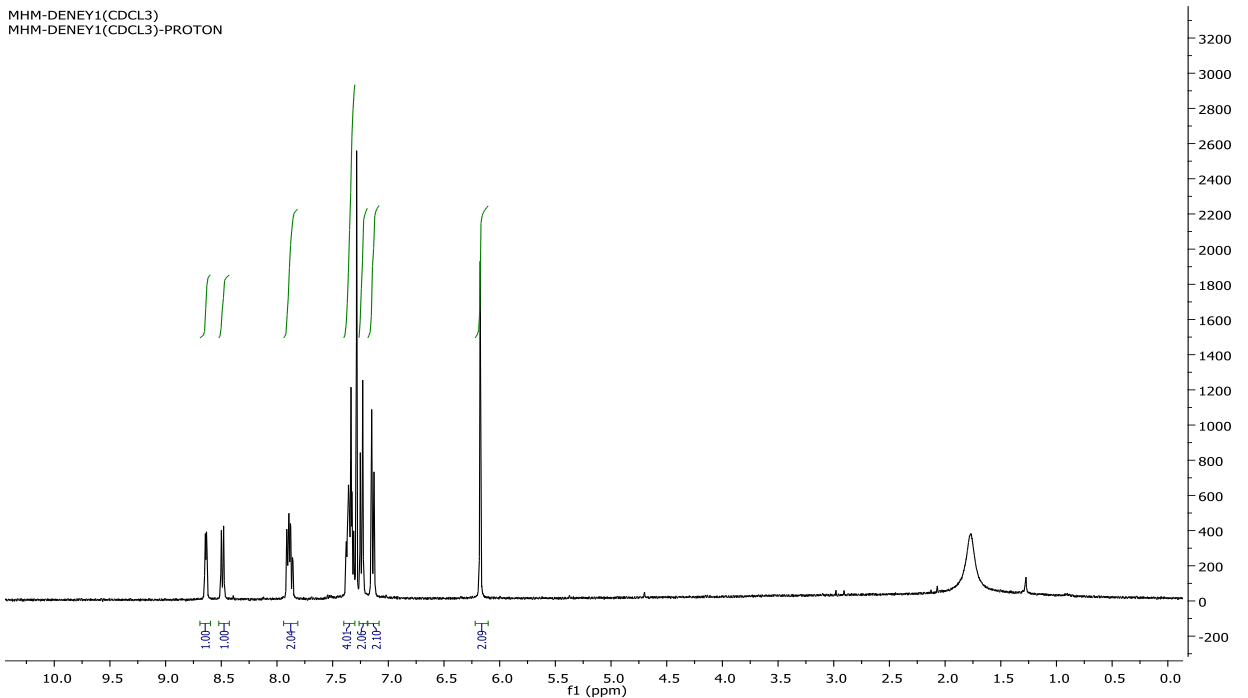


*Şekil 1. L bileşiğinin krem katı görünümü.*

### **III. SONUÇ VE TARTIŞMA**

L bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektroskopi değerleri incelendiğinde;  $\text{CH}_2$  grubuna ait proton 6.17 ppm'de, piridin aromatik protonları 7.95-7.82 ppm'de multipler, 8.49 ile 8.64 ppm (N atomuna yakın proton) arasında dublet olarak gözlemlendi. Benzimidazol aromatik halkasında 7.41 ile 7.29 ppm arasında multipler olarak, 7.14 ile 7.24 (Cl atomunun bağlı olduğu taraf) ppm'de benzen aromatiğinin protonları dublet olarak gözlemlendi (Şekil 2).

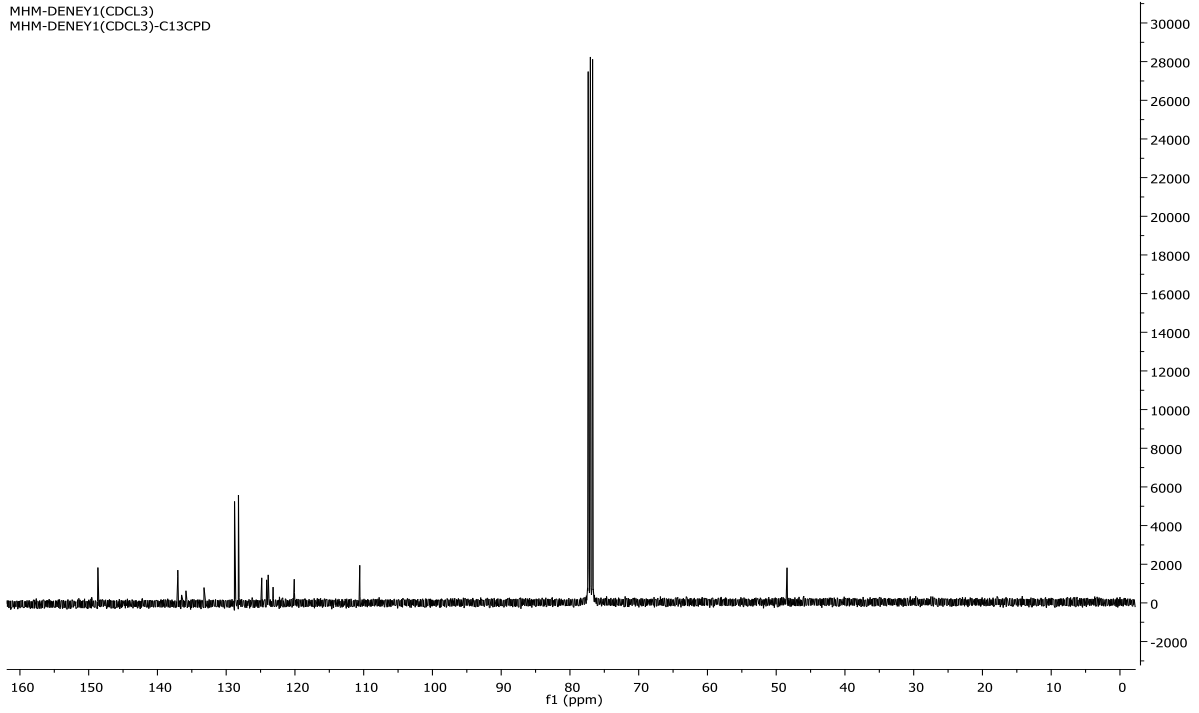
MHM-DENEY1(CDCL3)  
MHM-DENEY1(CDCL3)-PROTON



*Şekil 2. L Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.*

L bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektroskopi değerleri incelendiğinde, alifatik  $\text{CH}_2$ 'e ait karbon piki 48,42 ppm'de, benzimidazol aromatik karbon pikleri 110.57,123.58,135.92-135.58,136.64-136.22 ppm'de, piridin aromatik karbon pikleri 120.10,123.89,133.66-132.84,137.04,148.66 ppm'de,

benzen aromatik karbon pikleri 124.11,124.13,128.2, 128.78 ppm’de gözlemlendi (Şekil 3). L bileşiğinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR analiz sonuçları Tablo 1’de gösterilmiştir.

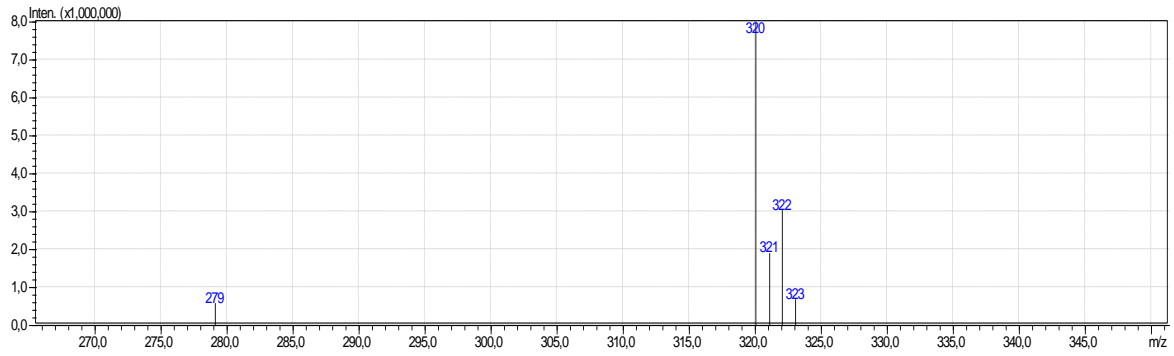


Şekil 3. L Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

Tablo 1. L bileşiğinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR analiz sonuçları.

	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ , ppm)	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ , ppm)
CH <sub>2</sub>	6.17, (s), 2H	48.42
Benzimidazolun Ar-CH	7.41-7.29,(m),4H	110.57,123.58,135.92- 135.58,136.64-136.22
Piridin Ar-CH	7.95-7.82,(m),2H 8.49,(d),1H 8.64,(d),1H	120.10,123.89,133.66- 132.84,137.04,148.66
Benzen Ar-CH	7.24,(d),2H 7.14,(d),2H	124.11,124.13,128.2, 128.78

1-(4-Klorobenzil)-2-(piridin-2-yl)benzimidazol (L) bileşiğine ait Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrometresinde (ESI-MS) teorik olarak 319.79 m/z hesaplanmıştır, ESI-MS ölçümleri sonucunda  $\text{M}^+$  320 m/z değeri bulundu (Şekil 4). L bileşiğine ait renk, erime noktası, % verim ve ESI-MS sonuçları Tablo 2’de gösterildi.

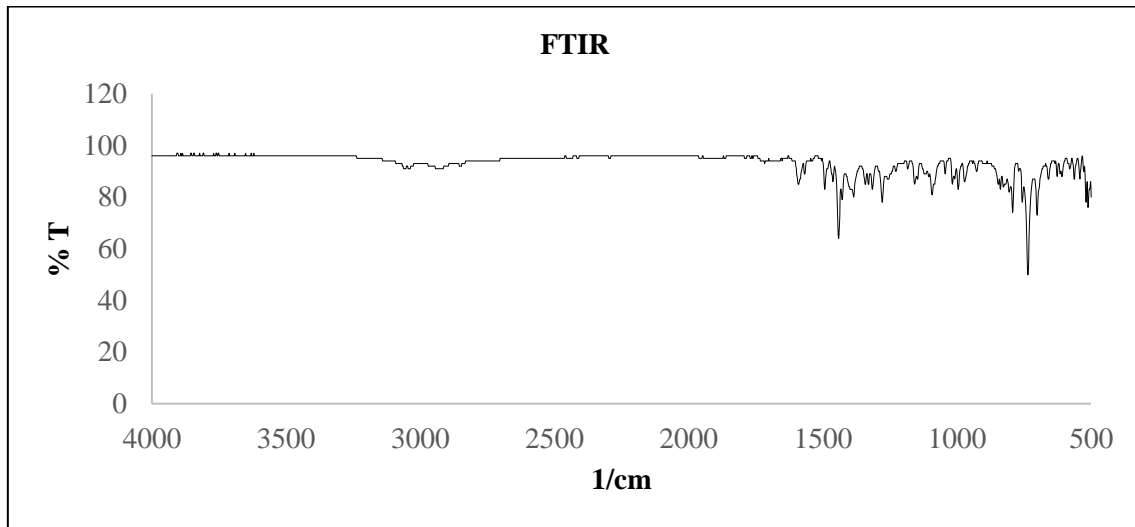


Şekil 4. L Bileşiğine ait ESI-MS kütle spektrumu.

Tablo 2. L bileşiğine ait renk, erime noktası, % verim ve ESI-MS sonuçları.

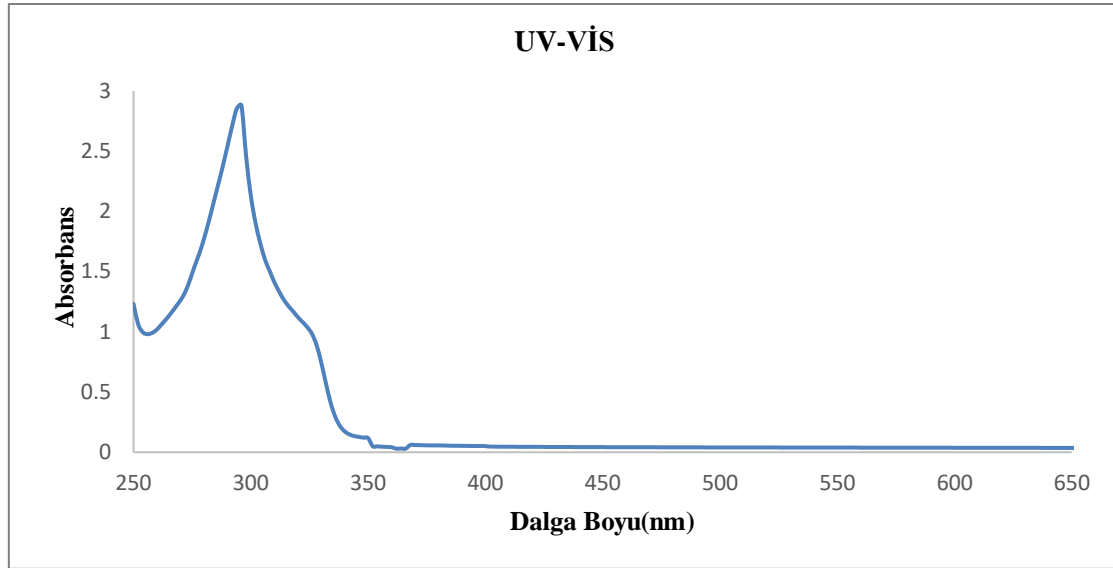
Bileşik	Renk	E. N. (°C)	% Verim	ESI-MS	
				Hesaplanan	Bulunan
L	Krem	119-122	64.8	319.79	320

L bileşiğine ait FTIR spektrumları Şekil 5'de gösterilmiştir, sonuçları şöyledir; 3059  $\text{cm}^{-1}$  ve 3041  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmeleri, 2918  $\text{cm}^{-1}$  ve 2848  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmeleri, 1591  $\text{cm}^{-1}$  ve 1566  $\text{cm}^{-1}$  C=N-gerilmeleri, 1492  $\text{cm}^{-1}$  ve 1462  $\text{cm}^{-1}$  C=C gerilmeleri, 1278  $\text{cm}^{-1}$  C-N gerilmesi, 846  $\text{cm}^{-1}$  para süstitüe benzen gerilmeleri, 800  $\text{cm}^{-1}$  C-Cl gerilmesi titreşim bandıdır.



Şekil 5. L Bileşiğine ait FTIR spektrumu.

Piridil benzimidazol türevine ait organik bileşiğinin UV-VIS absorpsiyon spektrumları, asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M'lık bir konsantrasyonda elde edildi. Bileşiğin UV-VIS spektrumlarına ilişkin veriler Tablo 3'de özetlenmiştir. Ayrıca UV-VIS spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. UV spektrumunda 250 – 300 nm arasında ki bölgede benzen ve piridindeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini, 320–350 nm arası ise benzil grubundaki  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini temsil etmektedir. Yoğunluk 310-330 nm arasında daha düşüktür.



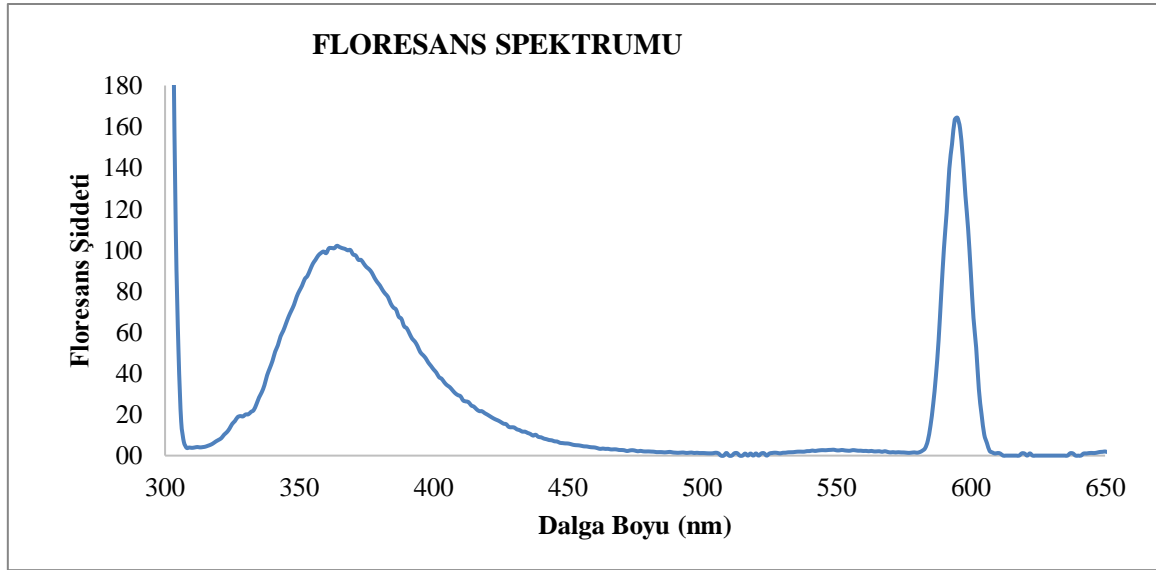
**Şekil 6.** L Bileşiğine ait UV-VIS spektrumu ( $1.10^{-5}$  M  $CH_3CN$  çözeltisi).

**Tablo 3.** L Bileşiğine ait UV-VIS spektrum değerleri.

	No	P/V	Dalga Boyu (nm)	Absorbans
<b>L <math>1.10^{-5}</math> Molar</b>	1	↑	298,00	2,46
	2	↑	296,00	2,881
	3	↓	282,00	1,911

Bu deneysel çalışmada, örneği, seçilen dalga boyuyla uyarmak için SHIMADZU RF-5301PC Floresans Spektrometresi kullanılmıştır. Organik bileşik Asetonitril ( $CH_3CN$ ) çözeltisi içerisinde  $10^{-5}$  M konsantrasyonda, uyarma dalga boyu 295 nm seçilerek kaydedilmiştir. Bileşiğin Floresans spektrumlarına ilişkin veriler Tablo 4'de özetlenmiştir.

Organik bileşiğin emisyon spektrumu Şekil 7'de verilmektedir. Burada görüldüğü gibi emisyon (veya floresans) spektrumunda en yüksek şiddet 364 nm dalga boyunda olmaktadır. Bunun böyle olduğu yaklaşık 600 nm'de gözlenmiş olan second order banttan da görülebilir. Second order bant uyarma dalga boyunun yaklaşık 2 katı bir değerde çıkan banttır. Bu da uyarma dalga boyunun 295 nm olduğunu göstermektedir. 350-370 nm arasında gözlenen bant da Stokes kaymasının gözlemlendiği emisyon bandıdır ve  $S_1 \rightarrow S_0$  geçişine aittir. Bu aromatik halkaların varlığını, bileşiğin yüksek kararlılığını göstermektedir. Şekil 6'daki UV-VIS spektrumunda da görüldüğü üzere benzen halkasının yaklaşık 300 nm  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri ile Şekil 7 floresans spektrumundaki  $S_1 \rightarrow S_0$  geçişleri yaklaşık olarak örtüşmektedir.



Şekil 7. L bileşiğine ait Floresans Spektrumu ( $1.10^{-5}$  M  $CH_3CN$  çözeltisi,  $\lambda_{ex}$  295 nm ).

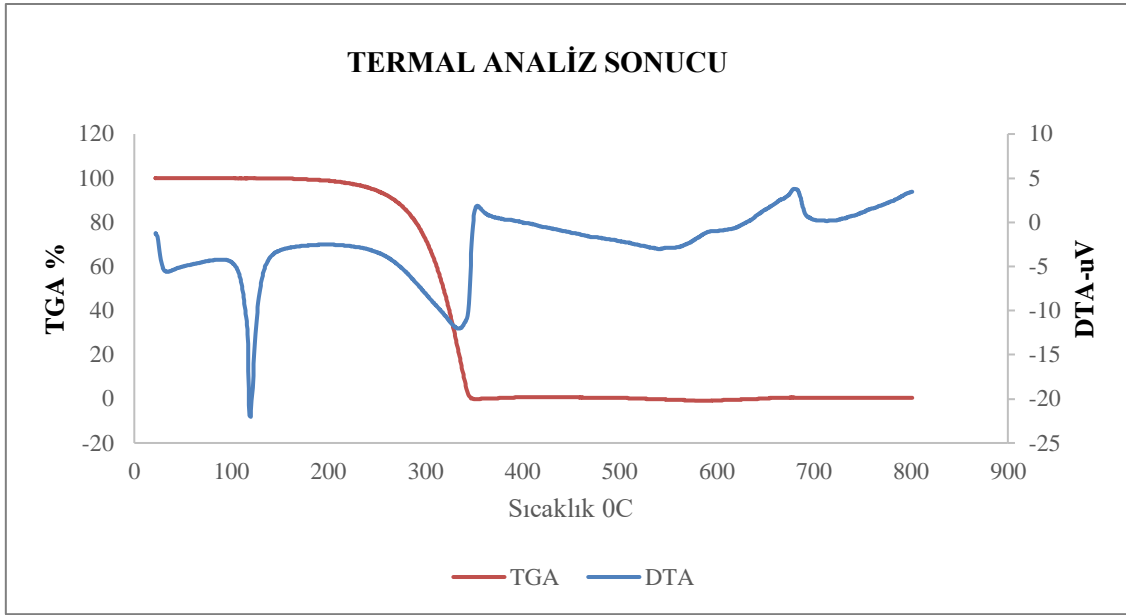
Tablo 4. L Bileşiğine ait Floresans spektrum değerleri.

	No	P/V	Dalga Boyu (nm)	Floresans Şiddeti
L $1.10^{-5}$ Molar	1	↑	364,00	100,969
	2	↑	368,00	102,037

TGA-DTA deneyinde, organik bileşiğin kütledeki azalma miktarına bakılarak hangi sıcaklıkta yapıdan hangi grubun uzaklaştığı ve ligandın parçalanmasına ait sıcaklık aralığı görülmektedir (Şekil 8). L kompleksinin termogravimetrik ve ısı akış profilleri, 25–1000 °C sıcaklık aralığında kaydedildi. Bileşiğin termal analiz verileri Tablo 5’de özetlenmiştir.

Bu çalışmada 11,82 mg örnek alındı, Pt panlarda 10 °C/dk ısıtma hızında, oda sıcaklığından 800 °C’ye kadar  $N_2$  atmosferinde termogravimetrik analiz yapıldı. Sonuç kullanılan cihazın yazılım programı vasıtasıyla değerlendirildi.

Buna göre 119,50 °C’ye kadar görülen hafif kütle kaybı tamamen çözücü (DMF, EtOAc, hekzan) ve nemin ortamdaki uzaklaştırılmasına aittir. Molekülün parçalanması 200 °C de başlayıp 385 °C de bitmektedir. Yaklaşık olarak %98.629 kütle kaybı olup, maddenin 11.658 mg’ı tükenmiştir. Parçalanmadan geriye yaklaşık % 1 kalıntı kalmıştır. Kütle kaybı eğrisinden maddenin yaklaşık 280 °C dereceye kadar termal olarak kararlı olduğunu söyleyebiliriz. DTA eğrisi incelendiğinde DTA pik sıcaklığı 334.39 °C’de ve endotermik bozunma sıcaklığını göstermektedir. Maddenin parçalanmasından sonra yaklaşık 679.65 °C’de DTA eğrisinde yukarı yönlü pik bir miktar ısı çıkışını ifade etmektedir.



**Şekil 8.** L bileşiğine ait TGA-DTA spektrumu.

**Tablo 5.** L bileşiğinin termal analiz verileri.

Numune	Başlangıç sıcaklığı	Bitiş sıcaklığı	Bulunan kütle kaybı %	Beklenen kütle kaybı %	Kütle kaybı	Kalıntı
L	200 °C	385 °C	%99	%99	11,658 mg	L< %1

## **IV. SONUÇ**

L organik bileşiği, 2-(piridin-2-yl)benzimidazol grubu içeren molekül ile 4-klorobenzil klorür'ün reaksiyonu sonucu elde edildi. Bileşik %65 verim ile sentezlendi. Bu sentezde azot atomu üzerinden 4-klorobenzil grubunun bağlanması sağlanmıştır. Bağlanan bu süstitüe grup ile elde edilen potansiyel ilaç aktif yeni bileşiğin IR, UV-VIS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ve ESI-MS teknikler ile yapı tayini yapıldı. Floresans ölçümü alındı. Bileşiğin teorik olarak kütlesi (M+) 319.79 olarak hesaplandı ve ESI-MS sonucunda M+ 320 m/z olarak bulundu. Sentezlenen yeni 1-(4-klorobenzil)-2-(piridin-2-yl)benzimidazol (L) bileşiğinin karakterizasyon ve termal bozunma ölçüm analiz eğrileri değerlendirildi.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2022.05.03.1304).

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] E. Orhan, · Ece Ergun, · Koray Şarkaya, and · Ümit Ergun, “A Novel Benzimidazole-Based Chemosensor for Fluorometric Determination of Zinc Ions,” *J. Fluoresc.*, vol. 1, p. 3, doi: 10.1007/s10895-021-02818-w.
- [2] A. Kamil *et al.*, “Synthesis, structure–activity relationship and antinociceptive activities of some

- 2-(2'-pyridyl) benzimidazole derivatives," *Med. Chem. Res.*, vol. 25, no. 6, pp. 1216–1228, 2016, doi: 10.1007/s00044-016-1560-8.
- [3] M. Akkurt, S. Öztürk, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, "1,3-Bis(2-phenylethyl)benzimidazolium-2-dithiocarboxylate," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 60, no. 2, pp. 219–222, 2004, doi: 10.1107/S160053680400073X.
- [4] M. Kose and E. Orhan, "Studies on photochromic benzimidazol[1,2a]pyrrolidin-2-ones from the condensation of 2-methyl-3-benzothienylethylidene- (isopropylidene)succinic anhydride with 1,2-diaminobenzenes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 177, no. 2–3, pp. 170–176, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.05.022.
- [5] M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, "Dichlorobis[1-(2-ethoxyethyl)-1H-benz-imidazole-κN<sup>3</sup>]nickel(II)," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 61, no. 1, 2005, doi: 10.1107/S1600536804031356.
- [6] S. Türktekin, M. Akkurt, E. Orhan, F. Zehra Küçükbay, H. Küçükbay, and O. Büyükgüngör, "Dichlorobis[1-(2-ethoxyethyl)-1H-benzimidazole-κ3] cobalt(II)," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 60, no. 9, pp. 1220–1223, 2004, doi: 10.1107/S1600536804018835.
- [7] M. Gopalakrishnan, P. Sureshkumar, J. Thanusu, V. Kanagarajan, R. Govindaraju, and G. Jayasri, "Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry A convenient 'one-pot' synthesis and in vitro microbiological evaluation of novel 2,7-diaryl-[1,4]-diazepan-5-ones," doi: 10.1080/14756360701270618.
- [8] M. Akkurt, S. Öztürk, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, "1-Ethyl-3-(2-phenylethyl)benzimidazole-2-selone," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 60, no. 7, pp. 1263–1266, 2004, doi: 10.1107/S1600536804014977.
- [9] Z. Kazimierczuk, M. Andrzejewska, J. Kaustova, and V. Klimešova, "Synthesis and antimycobacterial activity of 2-substituted halogenobenzimidazoles," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 40, no. 2, pp. 203–208, Feb. 2005, doi: 10.1016/J.EJMECH.2004.10.004.
- [10] E. Orhan, A. Garci, T. Riedel, P. J. Dyson, and B. Therrien, "Cytotoxicity of arene ruthenium metalla-rectangles incorporating bis-pyridyl diimide linkers," *J. Organomet. Chem.*, vol. 815–816, 2016, doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.05.004.
- [11] H. Küçükbay, S. Günal, E. Orhan, and R. Durmaz, "Synthesis and antimicrobial activities of some transition metal benzimidazole complexes," *Asian J. Chem.*, vol. 22, no. 9, pp. 7376–7382, 2010.
- [12] S. Ö. Yildirim, M. Akkurt, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, "6-Nitro-1-(2-phenylethyl)-1H-benzimidazole," *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 61, no. 7, pp. o2038–o2039, Jul. 2005, doi: 10.1107/S1600536805017502/DN6224ISUP2.HKL.
- [13] Z. Saeed Saify *et al.*, "2-(2 0-Pyridyl) benzimidazole derivatives and their urease inhibitory activity," doi: 10.1007/s00044-014-1015-z.
- [14] E. Orhan, A. Garci, and B. Therrien, "Flexible arene ruthenium metalla-prisms," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 438, pp. 5–9, 2015, doi: 10.1016/j.ica.2015.09.002.
- [15] M. Kose, E. Orhan, K. Suzuki, A. Tutar, C. S. Ünlü, and Y. Yokoyama, "Preparation and photochromic properties of 2,3-bisarylbenz[f]indenones," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 257, 2013, doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.01.012.
- [16] Ş. Pinar, M. Akkurt, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, "Bis[1-(but-2-enyl)-5-nitro-

- 1H-benzimidazole- $\kappa$ N3]- dichlorocobalt(II),” *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 62, no. 7, 2006, doi: 10.1107/S160053680602352X.
- [17] M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, “1-Benzyl-3-(2-phenethyl)benzimidazolium bromide monohydrate,” *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 61, no. 8, 2005, doi: 10.1107/S1600536805021653.
- [18] M. Akkurt, S. Ö. S. Ö. Yildirim, E. Orhan, H. Küçükbay, and O. Büyükgüngör, “1-Methoxyethyl-5-Nitrobenzimidazole,” *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 61, no. 9, pp. 10–12, 2005, doi: 10.1107/S1600536805024591.
- [19] E. Orhan, A. Garci, and B. Therrien, “Coordination-driven self-assembly of arene ruthenium metalla-rectangles,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 461, 2017, doi: 10.1016/j.ica.2017.01.033.
- [20] M. Köse and E. Orhan, “Comparison of photochromic properties and thermal stabilities of fulgide, fulgimide, and benzimidazole[1,2-a]pyrrolidine-2-one derivatives,” *Turkish J. Chem.*, vol. 33, no. 5, 2009, doi: 10.3906/kim-0805-1.
- [21] M. Kose, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, “Synthesis of novel photochromic methyl cyanoacetate-condensed fulgide derivatives,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 188, no. 2–3, pp. 358–363, May 2007, doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.12.036.
- [22] L. Gundogdu, M. Kose, S. Takeuchi, Y. Yokoyama, and E. Orhan, “Synthesis, photochromic and fluorescence properties of new bithiazole-containing diarylethenes as cation sensors,” *J. Lumin.*, vol. 203, no. June, pp. 568–575, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.06.014.
- [23] E. Orhan, L. Gundogdu, M. Kose, and Y. Yokoyama, “Synthesis and photochromic properties of 4,5-bisaryl-3(2H)-pyridazinones,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 314, pp. 164–170, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.08.025.
- [24] M. Akkurt, S. Öztürk, H. Küçükbay, E. Orhan, and O. Büyükgüngör, “1-Ethyl-4-phenylethyl-1,4-dihydroquinoxaline-2,3-dione,” *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, vol. 60, no. 7, pp. 1266–1269, 2004, doi: 10.1107/S1600536804014989.
- [25] E. Orhan, G. Dülger, · Merve Alpay, · Nilüfer Öksüz, and B. Dülger, “Synthesis, antimicrobial and antiproliferative activities of new self-assembly benzimidazole-bridged aren ruthenium rectangles in human breast cancer cells,” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 102, pp. 45–54, 2022, doi: 10.1007/s10847-021-01099-x.
- [26] M. Taha *et al.*, “Synthesis of new 1,2-disubstituted benzimidazole analogs as potent inhibitors of  $\beta$ -Glucuronidase and in silico study,” *Arab. J. Chem.*, vol. 15, no. 1, p. 103505, 2022, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103505.
- [27] P. Keller *et al.*, “An Antifungal Benzimidazole Derivative Inhibits Ergosterol Biosynthesis and Reveals Novel Sterols,” 2015, doi: 10.1128/AAC.00640-15.
- [28] B. Kahveci, F. Yilmaz, E. Mentese, M. Özil, and Ş. A. Karaoğlu, “Microwave-assisted synthesis of some novel benzimidazole derivatives containing imine function and evaluation of their antimicrobial activity,” *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 51, no. 4, pp. 982–990, 2014, doi: 10.1002/JHET.1593.
- [29] A. Welsh, L. I. Rylands, V. B. Arion, S. Prince, and G. S. Smith, “Synthesis and antiproliferative activity of benzimidazole-based, trinuclear neutral cyclometallated and cationic, N<sup>N</sup>-chelated ruthenium(ii) complexes,” *Dalt. Trans.*, vol. 49, no. 4, pp. 1143–1156, 2020, doi: 10.1039/c9dt03902c.



- [30] A. Schroeder *et al.*, "Treating metastatic cancer with nanotechnology," *Nat. Rev. Cancer*, 2012, doi: 10.1038/nrc3180.
- [31] L. iqa Rylands *et al.*, "Structure-activity relationship studies of antiplasmodial cyclometallated ruthenium(II), rhodium(III) and iridium(III) complexes of 2-phenylbenzimidazoles," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 161, pp. 11–21, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.EJMECH.2018.10.019.
- [32] L. T. Wu *et al.*, "Design, synthesis and biological evaluation of novel benzimidazole-2-substituted phenyl or pyridine propyl ketene derivatives as antitumour agents," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 114, pp. 328–336, May 2016, doi: 10.1016/J.EJMECH.2016.03.029.
- [33] S. Kacar, H. Unver, and V. Sahinturk, "A mononuclear copper(II) complex containing benzimidazole and pyridyl ligands: Synthesis, characterization, and antiproliferative activity against human cancer cells," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 4310–4323, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2019.08.002.
- [34] Salahuddin, M. Shaharyar, and A. Mazumder, "Benzimidazoles: A biologically active compounds," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S157–S173, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.ARABJC.2012.07.017.
- [35] M. Hranjec, K. Starčević, S. K. Pavelić, P. Lučin, K. Pavelić, and G. Karminski Zamola, "Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel Schiff bases related to benzimidazoles," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 2274–2279, Jun. 2011, doi: 10.1016/J.EJMECH.2011.03.008.
- [36] A. Gellis, H. Kovacic, N. Boufatah, and P. Vanelle, "Synthesis and cytotoxicity evaluation of some benzimidazole-4,7-diones as bioreductive anticancer agents," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 43, no. 9, pp. 1858–1864, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.EJMECH.2007.11.020.
- [37] H. M. Refaat, "Synthesis and anticancer activity of some novel 2-substituted benzimidazole derivatives," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2949–2956, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.EJMECH.2010.03.022.
- [38] N. R. Thimmegowda *et al.*, "Synthesis, characterization and evaluation of benzimidazole derivative and its precursors as inhibitors of MDA-MB-231 human breast cancer cell proliferation," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 1, pp. 432–435, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.BMCL.2007.08.078.
- [39] Ersin Orhan, "Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentez ve Özellikleri," Yüksek Lisans, Kimya, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2001.



# Düzce University Journal of Science & Technology

Research Article

## Graphene Growth in Different Thickness by Chemical Vapor Deposition Method

 Aliye KAHYAOĞLU <sup>a,\*</sup>,  Özlem ÜNLÜ <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Arts and Science, Düzce University, Düzce, TURKEY

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Düzce University, Düzce, TURKEY

\* Corresponding author's e-mail address: [aliyeintep@duzce.edu.tr](mailto:aliyeintep@duzce.edu.tr)

DOI: 10.29130/dubited.1121793

### ABSTRACT

Graphene is a two-dimensional honeycomb material with an atomic-thick planar structure. Graphene is one of the most studied nanomaterials that can be used in nanotechnology applications. There are various methods for synthesizing or isolating graphene monolayers, but by far the most popular uses a process called chemical vapor deposition. Chemical vapor deposition, or CVD, is a process that has the potential to produce relatively high-quality graphene at scale. The CVD process is relatively straightforward with some specialized equipment. However, controlling gas volume, pressure, temperature, and timing is critical to producing good quality graphene. In this project, the synthesis of graphene was carried out at different temperatures, pressures and coating times to produce stable, controlled and durable graphene by chemical vapor deposition. The characteristics of graphene sheets obtained by SEM, AFM and Raman spectroscopy analyzes were determined, as well as the optimal parameters for a stable, sustainable and controlled production of graphene. In parallel, the electrical properties of graphene films on different thicknesses have been studied. Therefore, obtaining a thin film with suitable thickness, transmission and electrical properties of graphene, which is currently marketed worldwide, was investigated.

**Keywords:** Graphene, Chemical Vapor Deposition, Nanotechnology, Materials science

## Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Farklı Kalınlıklarda Grafen Büyütülmesi

### ÖZET

Grafen, atom kalınlığında düzlemsel altıgen bal peteği yapısına sahip iki boyutlu bir malzemedir. Nano teknolojik uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli ile en çok çalışılan nano malzemelerden biri grafendir. Tek katmanlı grafen sentezlenmesinin veya izole edilmesinin farklı yolları vardır, ancak şu ana kadarki en popüler yöntem kimyasal buhar biriktirme adı verilen bir işlem kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme, CVD, yöntemi ile ölçekte nispeten daha yüksek kaliteli grafen üretme potansiyeline sahip bir metottur. CVD işlemi makul bir şekilde basittir, ancak bazı özel ekipman gerekli olmasına rağmen, iyi kalitede grafen oluşturmak için gaz hacimleri, basınç, sıcaklık ve süre parametrelerinin kontrolü büyük önem arz etmektedir. Bu proje çalışmasında Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle stabil, kontrollü ve sürdürülebilir grafen elde edebilmek için farklı sıcaklık, basınç ve kaplama süreleri ile grafen sentezi gerçekleştirilmiştir. SEM, AFM ve Raman Spektroskopi analizleri ile elde edilen grafen tabakaların karakterizasyonu yapılmış ve kararlı, sürdürülebilir ve kontrollü grafen eldesi için optimum parametreler belirlenmiştir. Aynı zamanda grafenin farklı

kalınlıklardaki filmlerinin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Böylece tüm dünyada şu an ticarileştirilmeye çalışılan grafenin uygun alttaşı üzerine büyütülmüş uygun kalınlıkta ince film eldesi, transferi ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır.

*Anahtar Kelimeler: Grafen, Kimyasal Buhar Biriktirme, Nanoteknoloji, Malzeme Bilimi*

## **I. INTRODUCTION**

Nanomaterials, which have been created from nanoscale materials, are used in a wide variety of fields due to their exceptional properties [1, 2]. The most commonly used carbon nanomaterials are ideal candidates for advanced applications in electronics, membranes, wastewater treatment, batteries, capacitors, heterogeneous catalysis, and biological and medical sciences [2–7]. The most important reason why carbon-based nanomaterials are of great interest is their infinite bonding ability through various hybridizations in the arrangement of carbon atoms [8, 9]. Considered as the technology of the future, graphene is one of the most studied nanomaterials with its potential for use in nanotechnology applications. In 2004, Andrey Geim and Konstantin Novoselov obtained single-layer graphene for the first time using only adhesive tape (scotch tape method) [10–13]. Graphene, the first known two-dimensional material, is distinguished from other allotropes of carbon by its unique properties. The resulting graphene sheets were only a few atoms thick, but were stable and of high quality under ambient conditions. Geim called these layers monolayer crystalline films. They discovered that these films are two-dimensional semimetals with a very small distance between the conduction band and the valence band. They also discovered that these thin layers exhibit a strong ambipolar electric field effect. They showed that these films had electron and hole concentrations of up to  $10^{13}$  per  $\text{cm}^2$  [11]. Yu Zhang et al. experimentally studied the mechanism of magnetic conductivity of a micro-engineered monolayer of highly mobile graphene in 2005 and their experiments showed the quantum Hall effect, which is unusual for electrons and holes [14]. This extraordinary phenomenon of quantum conductivity in graphene is of interest for applications in carbon electronics and magnetoelectronics.

There are many different manufacturing methods for synthesizing graphene. The most widely used methods include micromechanical exfoliation, chemical vapor deposition (CVD), graphene oxide reduction, ultrasonic separation of graphene in selected solutions, and epitaxial growth [9]. The CVD process is a controlled growth process for the production of multilayer graphene on a large scale. Moreover, the CVD method is a widely used method for the production of carbon nanotubes and various nanomaterials [15–17]. The main mechanism of this method; saturation of the transition metal with carbon after exposure to hydrocarbon gas at high temperature [17]. These gas molecules effectively regenerate the carbon on the surface of the catalyst. In addition, catalysts play an auxiliary role for carbon atoms in the growth process. The solubility of the catalyst in carbon plays a very important role in controlling the number of graphene layers that grow by epitaxy. Using this method, a 30-inch rectangular single-layer graphene was fabricated [18]. Although this method is much more reliable and physically controllable for producing graphene on a large scale, it is a relatively expensive and complicated process. The main advantage of the process is its high compatibility with modern metal oxide and semiconductor technology [19].

The successful synthesis of a few layer graphene sheets by chemical vapor deposition was first reported in 2006 by P. Somani and M. Umeno [20, 21]. With this work, Somani opened a new door for a solution of some unsolved problems, such as controlling the number of layers and folding graphs. A nickel substrate used in this study, after chemical etching of a metal substrate, the graphene layers were separated and then transferred to another substrate. Somani et al. showed that graphene with several layers of thickness could be produced in this way without any complex chemical and mechanical processes. De Heer et al. from Georgia Institute of Technology successfully grew multiple layers of graphene epitaxially on single crystal silicon carbide [22]. They noticed that the charge carriers in the resulting layers differ from the charge carriers of graphite and exhibit the properties of

massless Dirac particles. They also discovered that epitaxial graphene has near-ballistic transfer properties. Unlike graphene sheets obtained by mechanical separation, the quantum Hall effect was not observed in epitaxial graphene. They stated that this effect was suppressed in bulk due to the lack of localized states of matter. It has been suggested that the resulting graphene could be suitable for nanoelectronics with low dispersion and high-speed operation at room temperature.

In 2013, Srikrishna et al. performed magnetoresistance measurements on multilayer graphene structures fabricated by CVD [23]. The magnetic properties were studied by measurements in two different geometries where the current is parallel to the surface and the current is perpendicular to the surface (CPP). Here, the large CPP magnetoresistance (MR) was measured due to the interaction between graphene and the metal substrate. This measured MR value cannot be explained by hitherto known MR mechanisms. Its simple manufacturing technology and ability to maintain an MR value even at room temperature make graphene structures ideal for magnetic field sensors, information storage applications, etc. At the same time, Srikrishna et al. indicate that the relationship between the stored item and the structure should be examined.

Zhang et al. from the University of California developed a graphene material on copper and nickel substrates using CVD in 2012 [24]. They investigated the importance of using graphene for flexible transparent conductors for organic photovoltaic (OPV) cells and field-effect transistors, and it was observed that graphene is better suited for both applications. They pointed out that despite significant advances in this research, there is still much to explore and understand. The number of publications and patents on graphene, which has been the subject of increased research since 2004, now exceeds one million. This huge interest in graphene research started immediately after the isolation of graphene in 2004 and has grown significantly over the years [25].

In this study, the factors affecting the quality and thickness of graphene, such as gas flow, gas ratio, gas flow time, reaction temperature, cooling rate, were studied by chemical vapor deposition process, and suitable parameters were found to achieve stable, controllable, durable, and high quality graphene. Thus, controlling and understanding graphene grown by CVD methods will greatly contribute to the literature, allowing it to be used more effectively in graphene-based nanoscience and nanotechnology applications.

## **II. MATERIALS AND METHODS**

### **A. Materials**

The growth of graphene was carried out at a chemical vapor deposition system; consists of a quartz tube 1 m long and 100 mm thick, a high temperature oven, 4 gas inlets and gas cylinders in a gas cabinet, two areas in which different temperatures can be reached and a vacuum system. High purity argon, hydrogen and methane gases connected to CVD system with stainless steel wires were used in this study.  $\text{CH}_{4(g)}$  was used as a carbon precursor,  $\text{Ar}_{(g)}$  was used as a carrier gas in the system due to its very stable structure and high thermal conductivity, and  $\text{H}_{2(g)}$  acts as a reducing gas by removing metal oxide from the surface and also plays an important role in stabilizing the decomposition of hydrocarbon samples and changing the morphology of graphene. Copper foil used to produce graphene on a copper substrate had a thickness of 25  $\mu\text{m}$  and a purity of 99.98% and was purchased from Sigma-Aldrich. Acetone and ethanol with EMSURE® quality were purchased from Merckmillipore which were used for preliminary step in preparation of Cu substrates. Si/SiO<sub>2</sub> dielectric substrates and PMMA were purchased from Sigma-Aldrich for transfer of thin films on Cu substrates.

### **B. CVD-growth Graphene**

The copper sheet was cut into 1x1 cm<sup>2</sup> and 2x2 cm<sup>2</sup> pieces, after which many different pre-treatment tests were carried out to remove contaminants from the surface. Finally, according to the test results, all the films were cleaned with acetone and ethanol, then placed in an ultrasonic bath in deionized water. The use of ultrasonic baths at each stage of cleaning damages the films and does not allow obtaining a homogeneous coating. For this reason, an ultrasonic bath was used in the last step of the process. Substrates prepared to remove moisture from the samples were placed on quartz boats and placed in the reaction chamber of CVD system. After placing copper foil in the tube furnace, the high temperature furnace was set at 900°C, 950°C and 1000°C. Therefore, the surface morphology is expected to be changed by annealing the substrates at these temperatures, and thus graphene films with large surface areas could be achieved. Annealing parameters at different temperatures are given in Table 1.

**Table 1** Annealing parameters.

Annealing Temperature (°C)	Annealing time (min)	H <sub>2</sub> flow rate (sccm)	Ar flow rate (sccm)
900	20	10-50	200
	30	10-50	
950	20	10-50	200
	30	10-50	
1000	20	10-50	200
	30	10-50	

After the completion of the annealing process at given temperatures, 8 different sets (a total of 24 different experimental conditions) were formed by supplying methane gas at different pressures, different CH<sub>4</sub> flow rates and different times to obtain graphene films (Table 2). Afterwards, the cooling process was completed and graphene films were obtained on the targeted substrates.

**Table 2.** Coating parameters.

No	Coating Pressure (mbar)	Coating Temperature	CH <sub>4</sub> Flow rate (sccm)	H <sub>2</sub> Flow rate (sccm)	Ar Flow rate (sccm)	CH <sub>4</sub> Coating time (min)	Annealing time (min)
1a	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	5	50	200	5	20
1b	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	5	50	200	10	20
1c	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	5	50	200	15	20
<b>2a</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>900<sup>0</sup>C</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>5</b>	<b>20</b>
<b>2b</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>900<sup>0</sup>C</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>2c</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>900<sup>0</sup>C</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
3a	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	15	50	200	5	20
3b	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	15	50	200	10	20
3c	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	15	50	200	15	20
<b>4a</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>950<sup>0</sup>C</b>	<b>5</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>5</b>	<b>20</b>
<b>4b</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>950<sup>0</sup>C</b>	<b>5</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>4c</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>950<sup>0</sup>C</b>	<b>5</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
5a	5.10 <sup>2</sup>	950 <sup>0</sup> C	10	50	200	5	20
5b	5.10 <sup>2</sup>	950 <sup>0</sup> C	10	50	200	10	20
5c	5.10 <sup>2</sup>	950 <sup>0</sup> C	10	50	200	15	20
<b>6a</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>950<sup>0</sup>C</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>5</b>	<b>20</b>
<b>6b</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>950<sup>0</sup>C</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>6c</b>	<b>5.10<sup>2</sup></b>	<b>950<sup>0</sup>C</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
7a	6.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	25	10	200	10	30
7b	7.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	25	10	200	20	30
7c	5.10 <sup>2</sup>	900 <sup>0</sup> C	25	10	200	30	30
<b>8a</b>	<b>6.10<sup>2</sup></b>	<b>1000<sup>0</sup>C</b>	<b>5</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>15</b>	<b>20</b>

<b>8b</b>	<b>6.10<sup>2</sup></b>	<b>1000<sup>0</sup>C</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>15</b>	<b>20</b>
<b>8c</b>	<b>6.10<sup>2</sup></b>	<b>1000<sup>0</sup>C</b>	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>15</b>	<b>20</b>

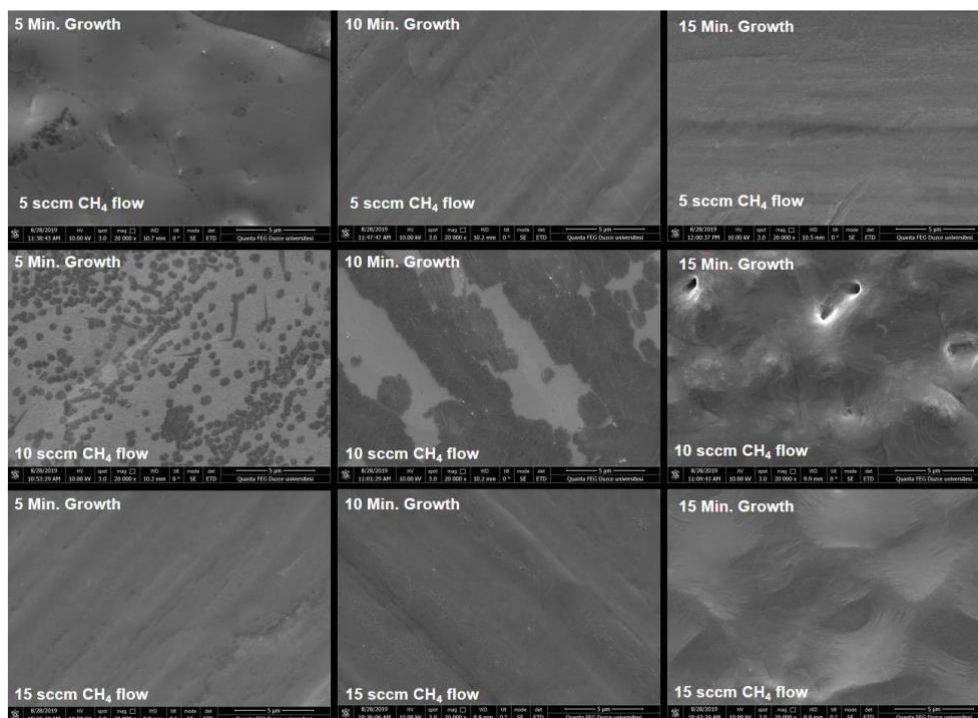
Graphene coated on copper films were transferred to Si/SiO<sub>2</sub> dielectric substrates. In this transfer, graphene films were first coated with PMMA using a centrifugation process. Indeed, graphene films are not damaged by acid etching. PMMA-coated samples were dried on a hot plate and then etched with acid suitable for the substrate type (etching) to separate the metal substrates from the graphene film. The separated graphene films were washed with distilled water and HCl and moved onto Si/SiO<sub>2</sub> substrates. As the final step, PMMA was removed from the graphene film surface.

Characterizations of graphene films were investigated through a number of analyses. The shape, smoothness and number of layers of graphene films were measured using an optical microscope, Raman spectroscopy, atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM) and their electrical properties were measured using a dielectric measurements.

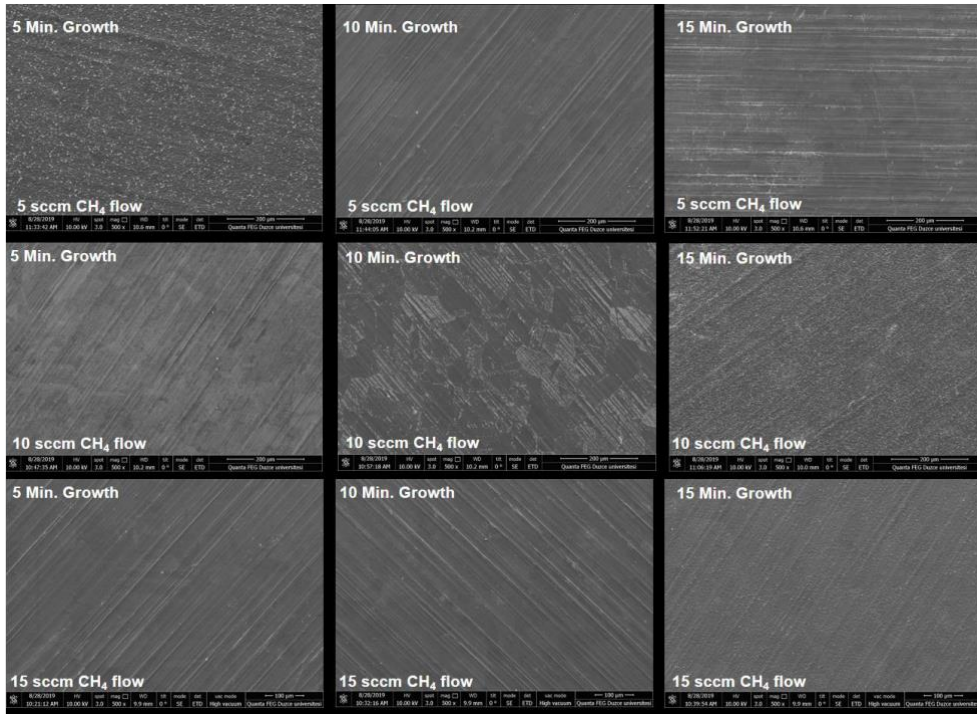
### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analyses

CVD-graphene on copper substrates coated at 900<sup>0</sup>C with CH<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, and coating time 5 min, 10 min and 15 min (Sample No:1a,2a,3a, see Table 2) SEM images under 5 μm, and 200 μm magnification is given in Figure 1 and Figure 2, respectively.

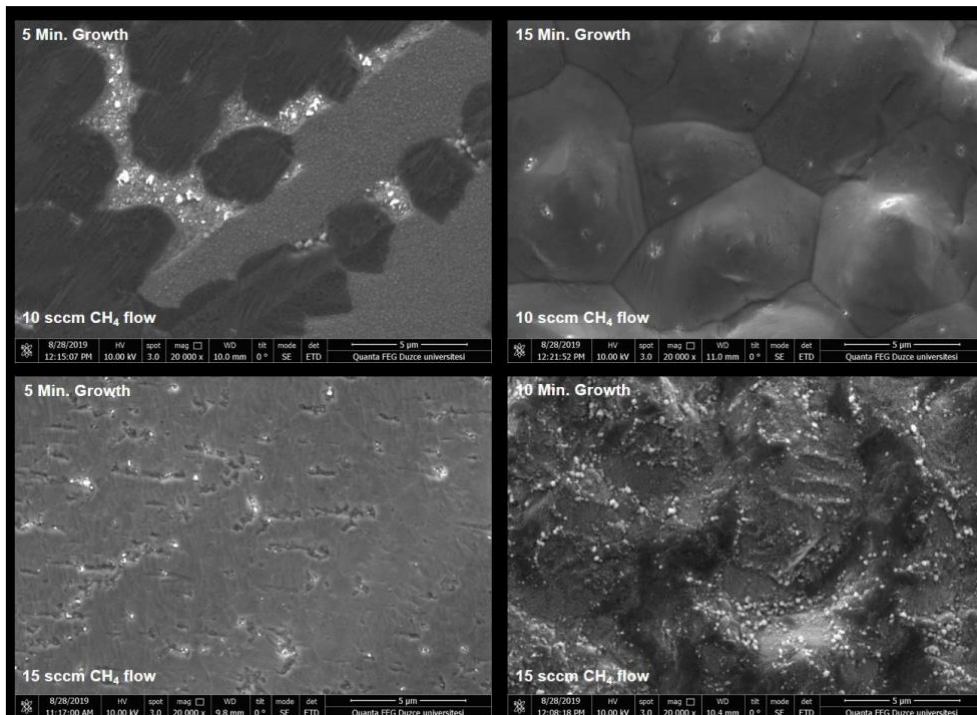


**Figure 1.** CVD-graphene on copper substrates coated at 900<sup>0</sup>C with CH<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, and coating time 5 min, 10 min and 15 min SEM images under 5 μm magnification.

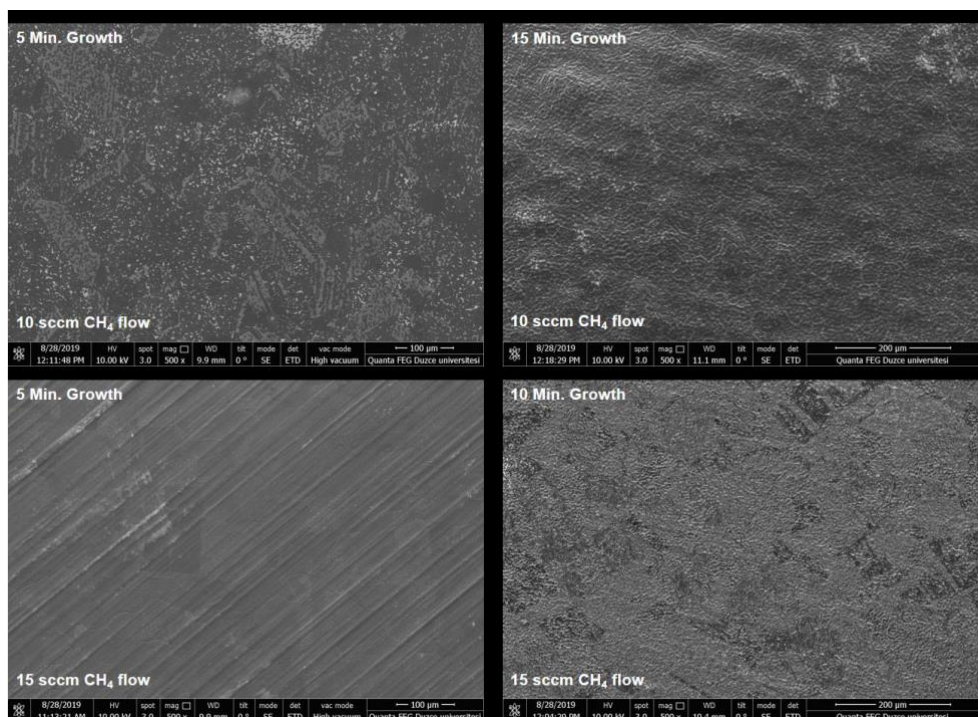


**Figure 2.** CVD-graphene on copper substrates coated at 900°C with CH<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, and coating time 5 min, 10 min and 15 min SEM images under 200 μm magnification.

CVD-graphene on copper substrates coated at 950°C with CH<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, and coating time 10 min, and 15 min SEM images under 5 μm, and 200 μm magnification is given in Figure 3 and Figure 4, respectively.



**Figure 3.** CVD-graphene on copper substrates coated at 950°C with CH<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, and coating time, 10 min and 15 min SEM images under 5 μm magnification.



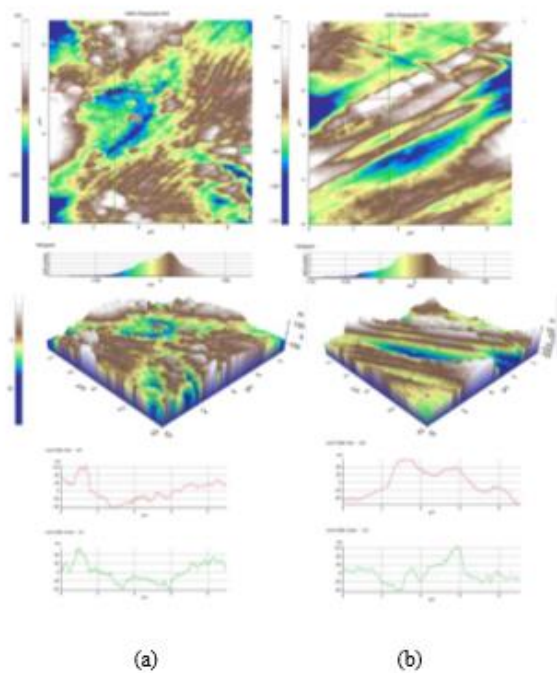
**Figure 4.** CVD-graphene on copper substrates coated at 950<sup>o</sup>C with CH<sub>4</sub> flow rate of 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, and coating time, 10 min and 15 min SEM images under 200 µm magnification.

The samples given in Table 2, all of the experiments numbered 1(a, b, c), 2(a, b, c), 3(a, b, c) of the sets were successful. Experiments 4(b, c), 5(c) and 6(b) were successful. While there were local burns on the surfaces of the samples produced with 4(a), 5(a, b) coating parameters, all of the 6(a, c) samples were burned. All of the samples in group 8 were burned and the coating did not take place. In Figure 2, SEM image of 5 sccm CH<sub>4</sub> flow and 5 min coating time, it is seen that there are variety of impurities on coating surface. These impurities would be calcium silicate (CaSiO<sub>3</sub>). This compound is known to be formed by silicon atoms falling from the quartz reactor when the remaining calcium atoms in the copper foils rise to the surface at high temperature. These impurities prevent the continuation of graphene, make it difficult to transfer and degrade its properties[26].

## B. Atomic Force Microscope (AFM) Analyses

AFM analysis of CVD graphene samples was performed for the topological examination of the films. In Figure 5a, AFM analysis of monolayer graphene on Cu film is given as a reference. In Figure 5b, AFM analysis of the synthesized CVD graphene sample is given for comparison with the reference image. The results showed that the CVD-graphene samples were compatible. The carrier charge density of the single-layer CVD-Graphene film is 4000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (reference sample from Sigma-Aldrich). The carrier charge densities of the CVD graphene films we prepared are in the range of 1000-4000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Prepared samples (Table 2) of CVD-graphene on copper substrates Sample 1b is single layer however graphene film growth is not uniform entirely, Sample 2b is single layer, Sample 6c is multi layer (up to 10layers). As the thickness of the graphene decreases, the carrier charge density increases. As a result, increasing the CH<sub>4</sub> flow rate and coating time decreases the carrier charge density.

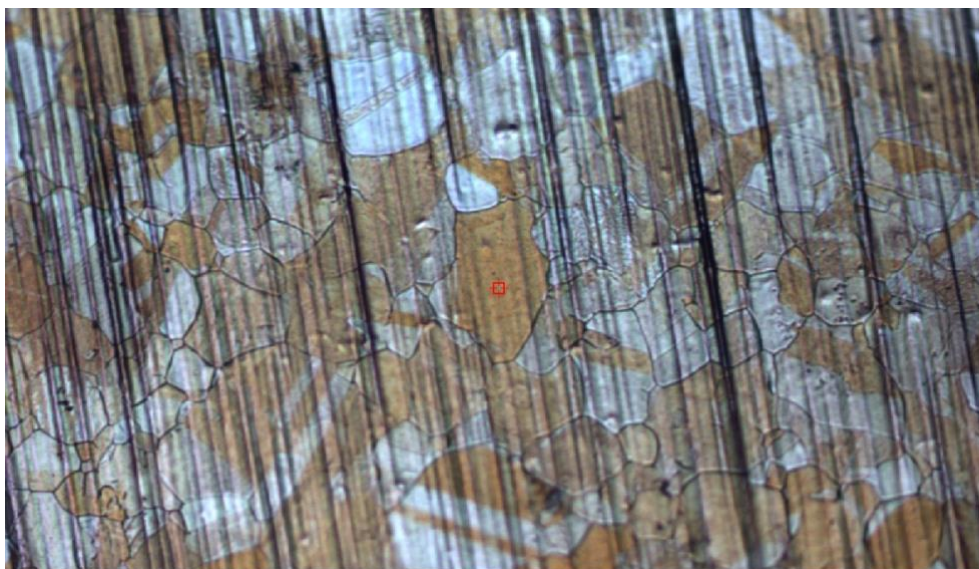




**Figure 5.** AFM analyses of CVD-graphene sample

### C. Optical Microscope and Raman Spectroscopy Analyses

The optical microscopy image of CVD graphene films at 900°C with a flow rate of 10 sccm and a coating time of 10 minutes at 100x magnification is shown in Figure 6. Areas coated with monolayer graphene appear light orange and shift to blue as the number of layers increases.

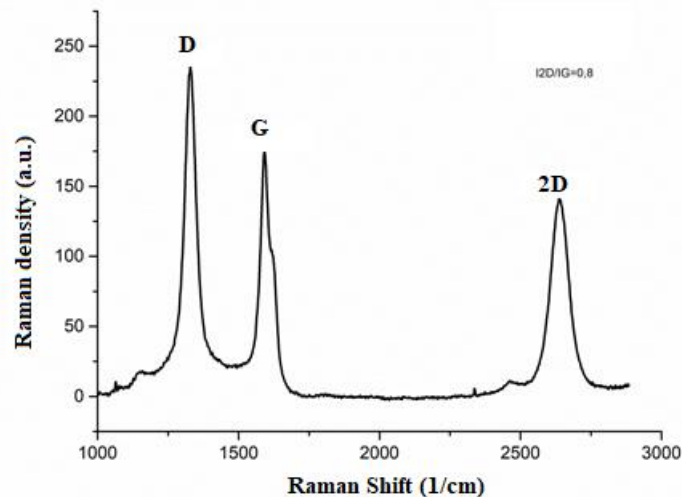


**Figure 6.** The optical microscopy image of CVD graphene films at 900°C with a flow rate of 10 sccm and a coating time of 10 minutes at 100x magnification

All samples were visualized with an optical microscope and also examined with a Raman spectrometer. The surface image was examined with an optical microscope and a color change was

observed as the structure changed from a single layer to a multilayer. The orange areas are single-layered and the blue ones are multi-layered (up to ten layers).

The D-, G- and 2D peaks are important for us in Raman spectrometry. Of these peaks, 2D and G indicate  $sp^2$  hybridization at carbon atoms, and the absence of a D peak indicates a highly crystalline surface. The  $I_{2D}/I_G$  ratio provides information on the thickness of the graphene films and the number of layers. If the  $I_{2D}/I_G$  ratio is less than 1, this indicates the formation of a multilayer film. Figure 7 shows that the graphene film is approximately two to three layers thick. The visible D band in the graph shows that there are defects in the structure.



**Figure 7.** Raman Spectrum of CVD graphene films at 900°C with a flow rate of 10 sccm and a coating time of 10 minutes

## IV. CONCLUSION

The chemical vapor deposition (CVD) method is a controllable growth method to produce large-area several-layer graphene. Although this method is much more reliable and physically controllable for producing graphene over large areas, it is a relatively expensive and difficult method. The biggest advantage of the method is its high compatibility with today's modern metal oxide semiconductor technology. In the formation of graphene films on copper substrate by CVD method diffusion mechanism will take place. It is thought that the dissociated carbon atoms stay on the metal surface and become graphene directly. Although there have been many studies done so far, graphene formation mechanisms are still an issue that needs to be studied and studied.

Optical imaging results from graphene films are compatible with the literature[27,28]. It was observed that single-layer graphene films were orange, while a blue shift was observed as the number of layers increased. SEM results revealed that the number of impurities is very high on the sample where the  $CH_4$  flow rate is 5 sccm and the coating time is 5 minutes. CVD-graphene films produced under 15 sccm methane flow rate obtained CVD-graphene films more than 10 layers, thus resulting in three-dimensional graphite structure. 1000°C coating temperature is not suitable for CVD-graphene production because at 1000°C to obtain CVD-graphene methane flow rate should be higher than 15 sccm. Therefore, 900°C coating temperature is more convenient to obtain single layer and multilayer (up to 10) CVD-graphene thin films. It has been reported that these impurities are calcium silicate. It is known that when the calcium atoms remaining in the copper foils come to the surface at high temperature, this compound is formed with the silicon atoms raining from the quartz reactor. These impurities prevent the continuity of graphene, make its transfer difficult and affect its properties.

Despite the contamination on the CVD-Graphene films coated at 900<sup>0</sup>C, the coating took place. However, it has been observed that some films prepared at 950<sup>0</sup>C burned. The AFM results from the samples were compared with the monolayer graphene results, as the reference sample. Our monolayer samples are in agreement with the reference. The carrier charge density of the single-layer CVD-Graphene film is 4000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (reference sample from Sigma-Aldrich). The carrier charge densities of the CVD graphene films we prepared are in the range of 1000-4000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. As the thickness of the graphene decreases, the carrier charge density increases. As a result, increasing the CH<sub>4</sub> flow rate and coating time decreases the carrier charge density. Raman Spectroscopy is an important tool for characterization of graphene due to the D, G and 2D peaks. 2D and G peaks indicate sp<sup>2</sup> hybridization at carbon atoms, while the absence of the D peak indicates a highly crystalline surface. The I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> ratio gives information about the thickness of the graphene films and the number of layers. If the I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> ratio is less than 1, it indicates that a multi-layered film is formed. Figure 7 shows that the graphene film is approximately two to three layers thick. The visible D band in the graph shows that there are defects in the structure. When the Raman spectrometers of the prepared graphene films were examined, it was seen that the number of layers changed depending on the methane flow rate. A bilayer structure was obtained in the coatings with a methane flow rate of 5 sccm. It has been observed that as the methane flow rate and time are increased, the structures turn into multi-layered structures and graphite coating is obtained in some films. While making the Raman analysis of the prepared films, both the front surface and the back surface were examined. According to the results obtained, graphene film was formed on both surfaces. It was observed that a two-layered structure was formed on the front surface (upper surface) and a multi-layered structure was formed on the back surface (<10 layers) when methane flow rate of 5 sccm. 5 sccm methane flow rate is sufficient for 1x1 cm<sup>2</sup> copper substrates, while that flow rate insufficient for formation of graphene on 2x2 cm<sup>2</sup> Cu-substrate. Higher methane flow rate (15 sccm) is enough to obtain CVD graphene. Thus, High CH<sub>4</sub> flow rate is more convenient to obtain large area CVD-graphene.

In conclusion a number of graphene films were obtained with the CVD method with different experimental and preliminary conditions, and measurements were taken from 24 of them. The prepared graphene films were then transferred onto Si/SiO<sub>2</sub> dielectric substrates. During this transfer, it was observed that the quality of the graphene films deteriorated and there were breaks. It is planned to focus on the following principle in the studies to be carried out in the future. To produce more homogeneous thin films and secondly to grow directly on the dielectric substrate without the need for any intermediate processing to prevent transfer losses. The measurement results confirmed that we obtained single-layer, two-layer and multi-layer graphene films. Our studies will continue in the form of obtaining graphene for application areas.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** This work is supported by Düzce University Scientific Project (Project no: 2015.05.02.383

## **V. REFERENCES**

- [1] Adlakha-Hutcheon G, Khaydarov R, Korenstein R, et al., "Nanomaterials, Nanotechnology" In: Linkov, I., Steevens, J. (eds) Nanomaterials: Risks and Benefits. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer, Dordrecht, 95–207, 2009.
- [2] Endo M, Hayashi T, Kim YA, et al., "Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century" Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., vol. 362, 2223–2238, 2004.
- [3] Saito N, Usui Y, Aoki K, et al., "Carbon nanotubes: Biomaterial applications" Chem Soc Rev, vol. 38, 1897–1903, 2009.
- [4] Morelos-Gomez A, Cruz-Silva R, Muramatsu H, et al., "Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes" Nat Nanotechnol, vol. 12, 1083–1088,

- 2017.
- [5] Rodríguez-Reinoso F, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis" *Carbon*, vol. 36, 159–175, 1998.
- [6] Manawi YM, Ihsanullah, Samara A, et al., "A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method" *Materials*, vol. 11, no 5, 822, 2018.
- [7] Chabot V, Higgins D, Yu A, et al., "A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment" *Energy Environ Sci*, vol. 7, 1564–1596, 2014.
- [8] Ambrosi A, Chua CK, Bonanni A, Pumera M, "Electrochemistry of graphene and related materials" *Chem Rev*, vol. 114, 7150–7188, 2014.
- [9] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E, "Production, properties and potential of graphene" *Carbon*, vol. 48, 2127–2150, 2010.
- [10] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V, et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films" *Science*, vol. 306, 666–9, 2004.
- [11] Geim AK, Novoselov KS, "The rise of graphene" *Nat Mater*, vol. 6, 183–191, 2007.
- [12] Novoselov KS, Fal'Ko VI, Colombo L, et al., "A roadmap for graphene" *Nature*, vol. 490, 192–200, 2012.
- [13] Hancock Y, "The 2010 Nobel Prize in physics—ground-breaking experiments on graphene" *J Phys D Appl Phys*, vol. 44, 473001, 2011.
- [14] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer HL, Kim P, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene" *Nature*, vol. 438, 201–204, 2005.
- [15] Kocabas C, Dunham S, Cao Q, et al., "High-Frequency performance of submicrometer transistors that use aligned arrays of single-walled carbon nanotubes" *Nano Lett*, vol. 9, 1937–1943, 2009.
- [16] Liu Z, Srot V, Yang JC, "Self-assembled crystalline silicon carbide y junctions by coalescence of nucleated iron catalysts" *Appl Phys Lett*, vol. 96, 253111, 2010.
- [17] Juang ZY, Wu CY, Lu AY et al., "Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process" *Carbon*, vol. 48 no 11, 3169-3174, 2010.
- [18] Bae S, Kim H, Lee Y, et al., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes" *Nat Nanotechnol*, vol. 5, 574–578, 2010. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- [19] Li X, Cai W, An J, et al, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils" *Science*, vol. 324, 1312–1314, 2009.
- [20] Somani PR, Somani SP, Umeno M, "Planer nano-graphenes from camphor by CVD" *Chem Phys Lett*, vol. 430,56–59, 2006.
- [21] Çelebi K, "Chemical vapor deposition of graphene on copper". Ph.D. Thesis, Eth Zurich, [Online]. Available: <https://doi.org/10.3929/ETHZ-A-010050109>
- [22] De Heer WA, Berger C, Wu X, et al., "Epitaxial graphene" *Solid State Commun*, vol. 143, 92–

100, 2007.


- [23] Bodepudi SC, Singh AP, Pramanik S, "Current-Perpendicular-to-Plane Magnetoresistance in Chemical Vapor Deposition-Grown Multilayer Graphene" *Electron*, vol. 2, 315-331, 2013.
- [24] Zhang Y, Li Z, Kim P, et al., "Anisotropic hydrogen etching of chemical vapor deposited graphene" *ACS Nano*, vol. 6, 126–132, 2012.
- [25] Zou L, Wang L, Wu Y, et al., "Trends Analysis of Graphene Research and Development" *J Data Inf Sci*, vol. 3, 82–100, 2018.
- [26] Gao L, Guest JR, Guisinger NP, "Epitaxial graphene on Cu(111)" *Nano Lett*, vol. 10, 3512–3516, 2010.
- [27] Subaşı A, Zurnacı M, Kahyaoğlu A, Demir E, "Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi" *El-Cezeri*, vol. 4,472–481, 2017.
- [28] Çetin H, Grafen Temelli Gaz Sensörü Geliştirilmesi, Tubitak Proje Raporu, 2013



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## Cauchy Dağılım ile Güçlendirilmiş Salp Sürü Algoritması

 Gürcan YAVUZ<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: gurcan.yavuz@dpu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1022929

### ÖZ

Salp Sürü Algoritması (SSA) son dönem sürü zekâsı algoritmalarından olup, basit yapılıdır ve kullanımı oranı artan bir algoritmadır. Kullanım oranındaki artışın en önemli sebebi, bu algoritmanın problem çözmede gösterdiği başarıdır. Buna karşın, SSA algoritmasının performansı problem türleri değişikçe kötüleşebilmektedir. Bu çalışma, bu durumu ele almakta olup global optimizasyon problem türleri için Cauchy Salp Sürü Algoritması (caSSA) adında gelişmiş bir varyant önermektedir. Önerilen algoritma, Orijinal Salp Sürü Algoritmasının kullandığı pozisyon güncelleme denklemini Cauchy dağılım temelli yeni bir denklemi ile değiştirmektedir. Bu değişim ile algoritmanın arama yeteneklerinin artırılması amaçlanmıştır. caSSA algoritmasının performansı, Soft Computing dergisi özel sayısına ait ölçüt seti ile test edilmiştir. 19 adet birbirinden zor test fonksiyonu içeren bu ölçüt seti 50, 100 ve 200 boyut için çözülmüştür. Ayrıca, caSSA'nın sonuçları literatürde yer alan üç tane gelişmiş Salp Sürü algoritması varyantı ile karşılaştırılmıştır. Deneylerde algoritmalar her test fonksiyonu için 25 defa çalıştırılmıştır. Algoritmalar, çalıştırmalar sonucunda elde ettikleri ortanca hata değerlerine göre kıyaslanmıştır. Önerilen Cauchy dağılım temelli Salp Sürü algoritmasının sonuçları üç algoritmadan daha iyi olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Salp Sürü Algoritması, Optimizasyon, Cauchy dağılım

## Salp Swarm Algorithm Enhanced by Cauchy Distribution

### ABSTRACT

Salp Swarm Algorithm (SSA) is one of the latest swarm intelligence algorithms, it has a simple structure, and its usage rate is increasing. The most important reason for the increase in the usage rate is the success of this algorithm in solving problems. However, the performance of the SSA algorithm may deteriorate as the problem types change. This study addresses this situation and proposes an enhanced variant called Cauchy Salp Swarm Algorithm (caSSA) for global optimization problem types. The proposed algorithm replaces the position update equation used by the original Salp Swarm Algorithm with a new equation based on the Cauchy distribution. With this change, it is aimed to increase the search capabilities of the algorithm. The performance of the caSSA algorithm has been tested with the benchmark set of the Soft Computing journal special issue. This benchmark set, which includes 19 difficult test functions, has been solved for 50, 100, and 200 dimensions. In addition, the results of caSSA were compared with three enhanced Salp Swarm algorithm variants in the literature. In the experiments, the algorithms were run 25 times for each test function. Algorithms were compared according to the median error values obtained as a result of the runs. The results of the proposed Cauchy distribution based Salp Swarm algorithm were found to be better than the three algorithms.

**Keywords:** Salp Swarm Algorithm Optimization, Cauchy Distribution

# I. GİRİŞ

Doğadaki canlıların birlikte bir amaç için gösterdikleri organize hareketler Sürü Zekâsı kavramının doğmasına yol açmıştır [1], [2]. Bu birliktelik içindeki canlıların hareketleri tek başına değerlendirildiğinde bir anlam ifade etmemektedir. Ancak bu birlikteliği oluşturan canlıların tamamının hareketleri değerlendirildiğinde ortak problemlere zeki ve işbirlikçi çözümler ürettikleri görülmektedir. Bu zeki davranışlar araştırmacıları ilgisini çekmiş ve bunların modellenmesine yol açmıştır [3]. Modellenen bu hareketler mühendislik ve bilimsel problemlerin çözümlerine başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen başarı, Sürü zekâsı algoritmaları olarak bilenen ve doğadaki canlılardan esinlenen çok sayıda algoritmanın geliştirilmesini sağlamıştır [1], [2], [3]. Sürü zekâsı algoritmalarının başında, kuşların göç ve balıkların besin arama davranışlarından esinlenen Parçacık Sürü Optimizasyon algoritması (Particle Swarm Optimization, PSO) [4] gelmektedir. Bunun dışında arılardan esinlenen Yapay Arı Kolonisi (Artificial Bee Colony, ABC) [5], ateş böceklerinden esinlenen Ateş Böceği algoritması (FireFly Algorithm, FA) [6], kuşlardan esinlenen Guguk Kuşu Arama Algoritması (Cuckoo Search, CS)[7] bunlardan bazılarıdır. Salp Sürü (Salp Swarm Algorithm, SSA) [8] algoritması da bu kategoriye giren son dönem algoritmalarındandır.

SSA, henüz çok yeni bir sürü zekâsı algoritmasıdır. Temel matematik operatörlerini temel alan ve herhangi bir kontrol parametre içermeyen, gerçekleştirmesi kolay bir algoritma olarak öne çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji [9], [10], Güç sistemleri [11], Telekomünikasyon [12] gibi çeşitli mühendislik problemlerinin çözümlerine uygulamaları mevcuttur [13], [12]. Problem türlerinin çözülmesinin yanında araştırmacılar, Salp Sürü algoritmasını geliştirmek için algoritmanın genel yapısı üzerinde iyileştirmeler yaparak SSA varyantları önermişlerdir. Örneğin; Syed vd. SSA algoritmasının pozisyon güncelleme denkleminde atalet ağırlığı ekleyerek sensor yerleştirme problemi çözümünde kullanmışlardır [14]. Yavuz, SSA algoritmasına bir dizi iyileştirmeler gerçekleştirerek CEC 2014 ve CEC 2015 ölçüt setinin çözümünde kullanmıştır. Bu iyileştirmeler, arama yetenekleri güçlendirilmiş pozisyon güncelleme denklemi, algoritmanın yerel optimuma takılmasının önüne geçmek için yenileme stratejisi ile popülasyon boyut azaltma stratejisidir [15]. Kassaymeh vd. SSA ile Benzetimli tavlama algoritmalarını birleştirerek hibrit bir varyant önererek geri yayılım yapay sinir ağı parametrelerinin belirlemede kullanmışlardır [16]. Zhang vd. küresel optimizasyon için çok sayıda stratejiyi Orijinal SSA algoritmasına dahil ederek bir varyant önermişlerdir [17]. Tubishat vd. zıtlık tabanlı ilkendirme adımı ile bir yerel arama yöntemini algoritmaya ekleyerek öznelik seçiminde kullanmışlardır [18]. Zhao vd., SSA algoritmasının yakınsama hızını artırmak ve algoritma performansını geliştirmek için zıtlık tabanlılığı öğrenme ile kaotik yerel arama yöntemini algoritmaya ekleyerek küresel optimizasyon problemlerinde kullanmışlardır [19]. Majhi vd. [20] ve Sayed vd. [21] Orijinal SSA algoritmasının performansını iyileştirmek için kaotik haritalardan faydalanmışlardır.

Bu çalışmada; Orijinal Salp Sürü algoritmasında salp bireylerin pozisyonlarının güncellenmesinde kullanılan denklemin rastgelelik özelliğini daha güçlü hale getirebilmek için Cauchy dağılımı kullanan bir denklem önerilmiştir. Cauchy dağılımı, sürü zekâsı algoritmaları arama davranışlarının iyileştirilmesinde başvurulan yöntemlerden bir tanesidir. Xu vd. Moth-Flame algoritmasının mutasyon denklemlerinde Cauchy dağılımdan yararlanmışlardır [22]. Wang vd., Krill Herd algoritmasına bu dağılımı dâhil etmişlerdir [23]. Choi ve Ahn, Cauchy dağılımı L-SHADE algoritmasının mutasyon denklemlerinde kullanarak algoritmanın arama uzayı çeşitliliğini artırmaya çalışmışlardır [24].

Bu çalışma şu şekilde organize edilmiştir. Birinci bölümde, çalışmayı kısaca tanıtan Giriş kısmı yer almaktadır. İkinci bölümde, çalışmada kullanılan Orijinal SSA algoritmasının detaylarına yer verilmiştir. Üçüncü ve Dördüncü bölümde Cauchy dağılımı ve önerilen algoritmadan bahsedilmiştir. Beşinci bölümde SOCO ölçüt seti ve elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Son bölüm olan Altıncı bölümde ise, yapılan çalışma değerlendirilerek elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

## II. SALP SÜRÜ ALGORİTMASI

Salpidae ailesine ait okyanus derinliklerinde yaşayan ve Salp olarak adlandırılan canlılar besinlerini temin ederlerken Salp Zinciri adı verilen yapılar oluşturmaktadırlar. Bu zincir sayesinde salplar, sürü halinde besin arama işlemini gerçekleştirmektedirler. Bu canlıların gösterdikleri zeki ve organize davranışları matematiksel olarak modelleyen Seyedali Mirjalili, kısaca SSA olarak bilinen Salp Sürü Algoritmasını 2017 yılında ortaya atmıştır [25]. Bu model incelendiğinde Salplardan oluşan popülasyon ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi lider salp ikincisi ise lideri izleyen takipçi salplardır.

SSA'nın sözde kodu Şekil 1'de gösterilmektedir. Buna göre, arama uzayında, pozisyonları bir çözüme karşılık gelecek şekilde salp popülasyonu rastgele üretilir. Bu popülasyon içinden amaç fonksiyon değeri en iyi olan salp lider olarak belirlenir. Lider dışındaki salplar ise takipçi olarak tanımlanır. Daha sonra algoritma optimizasyon sürecine başlar. SSA, çalışma bütçesi tamamlanıncaya kadar lider salpın pozisyonunu Denklem 1 ile günceller. Geri kalan salpların pozisyonları ise lider salpın pozisyonuna bağlı olarak Denklem 3 kullanılarak belirlenir. Her iterasyondan popülasyonun lideri amaç fonksiyonu değerine göre yeniden belirlenir. Bu işlem algoritmanın çalışma bütçesi tamamlanıncaya kadar devam eder.

Lider olan Salp'ın pozisyonunu güncelleyen Denklem 1 aşağıda yer almaktadır:

$$x_j^1 = \begin{cases} F_j + c_1((ub_j - lb_j)c_2 + lb_j) : c_3 \geq 0.5 \\ F_j - c_1((ub_j - lb_j)c_2 + lb_j) : c_3 < 0.5 \end{cases} \quad (1)$$

Burada  $F_j$ ,  $j$ . boyuttaki lider ve yiyecek kaynağının yerini temsil etmektedir.  $c_1$ 'in değeri,  $l$  mevcut iterasyon ve  $L$ 'de maksimum iterasyon sayısını göstermek üzere Denklem 2 ile belirlenmektedir.  $c_2$  ve  $c_3$  sayılarının değeri  $[0, 1]$  aralığından uniform dağılım kullanılarak rastgele üretilir.  $ub_j$  ve  $lb_j$  sırasıyla çözülen problemin üst ve alt sınır değerini göstermektedir.

$$c_1 = 2e^{-\left(\frac{4l}{L}\right)^2} \quad (2)$$

Popülasyonda lider dışında geri kalan takipçi Salp canlılarının pozisyonları da Denklem 3 ile belirlenmektedir.  $x_j^i$ ,  $i$ . salpın  $j$ . boyuttaki yerini göstermektedir.

$$x_j^i = \frac{1}{2}(x_j^i + x_j^{i-1}) \quad (3)$$

*Şekil 1. SSA algoritmasının sözde kodu*

- 
- 1: Salp popülasyonunu ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) ilklendir
  - 2: **while** bitme kriteri sağlanmadığı sürece **do**
  - 2: her bir birey (salp) amaç fonksiyon değerini hesapla
  - 3:  $F =$  en iyi birey
  - 4:  $c_1$  değerini Denklem 2 ile belirle
  - 5: **for** her bir salp ( $x_i$ )
  - 6: **if** ( $i == 1$ )
  - 7: lider salp pozisyonunu Denklem 1 ile güncelle
  - 8: **else**
  - 9: Takipçi salpların pozisyonlarını Denklem 3 ile güncelle
  - 10:  $l = l + 1$
-



### **III. CAUCHY DAĞILIM**

Cauchy dağılım olasılık yoğunluk fonksiyonuna (PDF) ve kararlı bir yapıya sahip olan sürekli bir dağılımdır. Normal dağılıma göre yatay yönde daha küçük iken, dikey yönde Normal dağılıma göre daha geniştir [22].

Cauchy dağılım fonksiyonu;  $a$  dağılımın tepe noktasının yerini (location) göstermek üzere ve  $b$ 'de ölçekleme parametresi (scale) olmak üzere şu şekilde tanımlanabilir:

$$C(x; a, b) = \frac{1}{\pi b} \left( \frac{b^2}{(x-a)^2 + b^2} \right) \quad (4)$$

Cauchy dağılım fonksiyonu şu şekildedir:

$$F(x; a, b) = \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{x-a}{b} \right) + \frac{1}{2} \quad (5)$$

### **IV. ÖNERİLEN SALP SÜRÜ ALGORİTMASI**

Salp Sürü Algoritmasının Lider salpın pozisyonunu güncellemede kullandığı Denklem 1 yeni pozisyon üretmede yeterli çeşitliliği sağlayamamakta ve yerel optimuma takılabilmektedir. Bu denklemde rastgeleliği sağlayan ve uniform dağılım kullanılarak [0,1] aralığından rastgele üretilen  $c_2$  değişkeninin değeri, bu çalışmada Cauchy dağılım kullanılarak üretilmektedir. Cauchy Salp Sürü Algoritması (caSSA) olarak adlandırılan önerilen algoritma Orijinal SSA'nın pozisyon güncelleme denklemini Denklem 6 ile değiştirmiştir.

$$x_j^1 = \begin{cases} F_j + c_1((ub_j - lb_j)cauchy(loc, sc) + lb_j) : c_3 \geq 0.5 \\ F_j - c_1((ub_j - lb_j)cauchy(loc, sc) + lb_j) : c_3 < 0.5 \end{cases} \quad (6)$$

Denklemde cauchy() ifadesi ile cauchy dağılım kullanılarak rastgele değerler üretilmektedir.  $loc$  Cauchy dağılımın yer (location) parametresini,  $sc$  parametresi ise Cauchy dağılımın ölçek (scale) parametresini göstermektedir. Bu parametrelerin değerleri deneylerde sırasıyla 0 ve 0.1 olarak seçilmiştir [26] [24].

### **V. DENEYLER**

Bu bölümde önerilen SSA varyantı algoritmanın performansı, Soft Computing dergisinin evrimsel algoritmaların ölçeklenebilirliği üzerine olan özel sayıda yer alan ve kısaca SOCO olarak bilinen ölçüt seti kullanılarak test edilmiştir. Bu ölçüt seti birbirlerinden farklı özelliklere sahip 19 test fonksiyonuna sahiptir. Bu 19 test fonksiyonunun 12 tanesi multimodal, 7 tanesi unimodaldir. Ayrıca bu ölçüt fonksiyonları ayrılabilir ve ayrılamaz olarak da tanımlanmaktadır. SOCO'nun genel yapısı Tablo 1'de verilmiştir [27]. caSSA algoritmasının sonuçları Orijinal Salp Sürü Algoritması (Salp

Swarm Algorithm, SSA) [25], Kapsamlı Geliştirilmiş SSA (Comprehensive Improved SSA, CISSA) [28] ve Geliştirilmiş SSA (Enhanced SSA, ESSA) [29] algoritmaları ile karşılaştırılmıştır

Deneylerde bütün algoritmalar, SOCO ölçüt setinde belirtilen kriterlere göre çalıştırılmıştır. Bu kurallara göre algoritmalar SOCO 19 test fonksiyonunu 50, 100 ve 200 boyut için 25 defa bağımsız olarak çözmüşlerdir. Algoritmaların ilgili test fonksiyonlar için elde ettikleri sonuçlar kayıt altına alınmıştır. Kayıt altına alınan sonuçlar hata değeri şeklinde ( $f(x)-f(x^*)$ ) hesaplanmıştır. Burada,  $f(x)$  muhtemel çözümü ve  $f(x^*)$  problemin optimum değerini göstermektedir. Bütün algoritmalar belirlenen bir çalışma bütçesine kadar ya da elde ettikleri hata değeri  $10e-14$  değerinden daha küçük oluncaya kadar çalıştırılmıştır. Algoritmaların çalışma bütçesi, SOCO deney kurallarına göre fonksiyon çağırım sayısı (function evaluations - FEs) olarak belirlenmiştir bu da  $D$  boyut olmak üzere  $5000 \times D$  olarak seçilmiştir.

caSSA ve karşılaştırmadaki algoritmalar kontrol parametresi olarak sadece popülasyon boyutuna ihtiyacı vardır ve adil bir karşılaştırma olması için bu değer bütün algoritmalar için 30 olarak seçilmiştir. caSSA, SSA, ESSA ve CISSA C++ ile kodlanmış olup bütün deneyler AMD Ryzen 5 1600 3.2 Ghz işlemci, 16 GB RAM'e sahip bir Ubuntu Linux bilgisayar ile gerçekleştirilmiştir.

Algoritmaların, 19 test fonksiyonu için 25 defa çalıştırılması ile elde ettikleri ortalama hata değerleri SOCO ölçüt seti kurallarına göre karşılaştırma kriteri olarak kullanılmıştır. 50, 100 ve 200 boyut için elde ettikleri ortalama hata değerleri Tablo 2'de listelenmiştir. caSSA ve diğer algoritmaların karşılaştırma sonuçları da bu tablonun alt kısmında verilmiştir. caSSA'nın karşılaştırıldığı algoritmalara karşı elde ettiği galibiyet, mağlubiyet ve beraberlik sayıları tablonun altında yer almaktadır. Ayrıca, algoritmaların 19 test fonksiyonunda elde ettikleri ortalama sıralama değeri de yine bu alt kısımda verilmiştir. Bununla birlikte, Tablo 3, Tablo 4 ve Tablo 5'te algoritmaların 50, 100 ve 200 boyut için 25 defa çalıştırma sonucunda elde ettikleri en iyi (min), en kötü (max), ortalama (mean) hata değerleri ile standart sapmaları (std) listelenmiştir.

Algoritmaları, 50 boyut ortalama hata sonuçları algoritmaların Tablo 2'deki 50 boyut sütununda verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, caSSA elde ettiği 1.16'lık ortalama sıralama değerine göre diğer algoritmaların önünde yer almıştır. SSA'ya karşı 16 galibiyet 3 mağlubiyet, ESSA ve CISSA'ya karşı ise 19 test fonksiyonun tamamında galibiyet elde etmiştir.

100 boyut ortalama hata sonuçları da Tablo 2'de 100 boyut sütununda listelenmiştir. Önerilen algoritma, Orijinal SSA'nın 16 test fonksiyonda önünde yer alırken 3 test fonksiyonda Orijinal SSA'nın gerisinde kalmıştır. Buna karşın, caSSA ESSA ve CISSA'ya karşı yine 19 tane test fonksiyonunda galibiyet elde etmiştir.

Yapılan son deney 200 boyut deneyleridir ve sonuçları Tablo 2'nin 200 boyut sütununda görülmektedir. Tablodaki sonuçlara göre boyut arttıkça algoritmaların sıralamaları değişmemiş ilk sırada yine önerilen algoritma yer almıştır. Önerilen algoritma Orijinal SSA'dan 16, ESSA ve CISSA'dan 19 test fonksiyonunda daha iyi sonuçlar elde etmiştir.

*Tablo 1. SOCO ölçüt setinde yer alan problemler ve özellikleri*

<b>Id</b>	<b>İsim</b>	<b>Aralık</b>	<b>Ayrılabilir</b>	<b>Uni/Multi</b>
F01	Shifted Sphere Function	[-100, 100]	Y	U
F02	Shifted Schwefel's Problem 2.21	[-100, 100]	N	U
F03	Shifted Rosenbrock's Function	[-100, 100]	N	M
F04	Shifted Rastrigin's Function	[-5, 5]	Y	M
F05	Shifted Griewank's Function	[-600, 600]	N	M
F06	Shifted Ackley's Function	[-32, 32]	Y	M
F07	Schwefel's Problem 2.22	[-10,10]	Y	U
F08	Schwefel's Problem 1.2	[-65.536, 65.536]	N	U
F09	Extended f10	[-100, 100]	N	U
F10	Bohachevsky	[-15, 15]	N	U
F11	Schaffer	[-100, 100]	N	U
F12	Hybrid f9 & f1 (25%, 75%)	[-100, 100]	N	M
F13	Hybrid f9 & f3 (25%, 75%)	[-100, 100]	N	M
F14	Hybrid f9 & f4 (25%, 75%)	[-5, 5]	N	M
F15	Hybrid f10 & f7 (25%, 75%)	[-10,10]	N	M
F16	Hybrid f9 & f1 (50%, 50%)	[-100, 100]	N	M
F17	Hybrid f9 & f3 (75%, 25%)	[-100, 100]	N	M
F18	Hybrid f9 & f4 (75%, 25%)	[-5, 5]	N	M
F19	Hybrid f10 & f7 (75%, 25%)	[-10,10]	N	M

caSSA'nın sonuçları deneydeki algoritmalar ile Wilcoxon Signed Rank testi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan testler 0.05 anlamlılık düzeyinde incelenmiştir ve sonuç tablolarının p-değeri satırında verilmiştir. Tablo 2'deki değerler incelendiğinde caSSA'nın karşılaştırıldığı algoritmalarından istatistiksel olarak daha iyi olduğu söylenebilir

Deneylerin hepsi göz önüne alınarak değerlendirme yapılırsa boyut arttıkça da caSSA'nın diğer üç algoritmanın önünde yer aldığı görülmektedir. Buna göre önerilen caSSA, problemin boyutu büyükçe de performansını koruduğu söylenebilir.

## **VI. SONUC**

Son dönem sürü zekâsı algoritmalarından Salp Sürü Algoritması çözdüğü problemin türüne göre performansı değişkenlik göstermektedir. Problem türleri zorlaştıkça SSA algoritmasının performansı da kötüleşebilmektedir. Basit yapılı bu algoritmanın başarısını etkileyen en önemli etken sahip olduğu pozisyon güncelleme denklemdir. Bu çalışmada, algoritma SSA algoritmasının performansını iyileştirmek için yeni bir varyant önerilmiştir. Orijinal SSA algoritmasına Cauchy dağılım temelli pozisyon güncelleme denklemi eklenerek algoritmanın arama yetenekleri güçlendirilmeye çalışılmıştır. Yapılan iyileştirmenin performansa olan katkısını incelemek için SOCO olarak bilenen Soft Computing dergisine ait ölçek seti kullanılmıştır. Önerilen algoritmanın elde ettiği sonuçlar Orijinal SSA ve iki tane SSA varyantı ile karşılaştırılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre Cauchy dağılımın algoritmaya eklenmesi ile algoritma sonuçlarında iyileşmeler meydana gelmiştir. Karşılaştırmalar 50, 100 ve 200 boyut için yapılarak caSSA'nın ölçeklenebilirlik yetenekleri de araştırılmıştır. Buna göre, caSSA algoritması, problem boyutu büyükçe de karşılaştırıldığı

algoritmalarından daha iyi sonuçlar elde etmiştir. Yani algoritmaların sıralamaları değişmemiştir. İlerleyen çalışmalarda, caSSA literatürdeki başka meta-sezgisel algoritmalar ile karşılaştırılabilir. Ayrıca, gerçek dünya problemlerinin çözümünde kullanılarak başarısı araştırılabilir.

**Tablo 2.** Algoritmaların 50, 100 ve 200 boyut için elde ettiği ortanca (median) hata değerleridir. Tablonun alt bölümünde algoritmaların ortalama sıralama değeri, önerilen algoritmanı diğer algoritmalar karşı elde ettiği galibiyet, mağlubiyet ve beraberlik sayıları yer almaktadır.

id	CaSSA			SSA			ESSA			CISSA		
	50	100	200	50	100	200	50	100	200	50	100	200
F01	1,005E-07	4,957E-07	3,601E-06	1,083E-08	4,612E-08	1,770E-07	1,843E-02	1,462E-01	4,558E-01	7,000E-02	2,848E-01	1,124E+00
F02	6,342E+00	3,387E+01	5,973E+01	1,376E+01	5,583E+01	7,754E+01	4,956E+01	6,291E+01	7,873E+01	7,964E+00	4,941E+01	6,978E+01
F03	4,557E+01	4,108E+02	4,023E+02	4,632E+01	5,217E+02	4,262E+02	7,556E+03	2,700E+03	3,861E+03	7,936E+01	1,206E+03	1,189E+03
F04	4,079E+01	9,182E+01	1,871E+02	1,821E+02	4,445E+02	1,329E+03	3,831E+02	7,680E+02	1,546E+03	2,258E+02	7,215E+02	1,685E+03
F05	2,275E-07	6,577E-07	1,960E-06	3,688E-08	1,006E-07	2,782E-07	1,980E-01	2,068E-01	3,496E-01	1,508E-01	2,988E-01	5,437E-01
F06	5,489E-05	9,561E-05	1,693E-04	1,374E+00	2,201E+00	3,386E+00	1,585E+01	1,862E+01	1,899E+01	1,811E+00	3,161E+00	1,933E+01
F07	2,226E-04	7,296E-04	2,533E-03	7,720E+00	2,868E+01	7,834E+01	1,751E+01	6,500E+01	4,731E+02	2,962E-01	6,755E+00	1,355E+02
F08	7,211E-03	1,106E+02	4,464E+03	3,256E-06	1,765E+00	9,576E+02	2,156E+03	8,751E+03	3,496E+04	9,534E+00	6,723E+02	1,060E+04
F09	1,651E+02	3,673E+02	8,489E+02	2,125E+02	5,540E+02	1,224E+03	3,080E+02	5,953E+02	1,233E+03	2,829E+02	6,111E+02	1,238E+03
F10	1,490E-07	8,518E-07	5,017E-06	1,366E+01	4,154E+01	1,039E+02	3,687E+01	7,689E+01	1,651E+02	1,791E+01	3,809E+01	7,783E+01
F11	1,642E+02	4,014E+02	8,794E+02	2,119E+02	5,396E+02	1,209E+03	2,932E+02	6,146E+02	1,249E+03	2,678E+02	6,384E+02	1,254E+03
F12	6,461E+01	1,500E+02	3,048E+02	9,799E+01	2,121E+02	4,279E+02	1,026E+02	2,234E+02	4,411E+02	1,096E+02	2,260E+02	4,526E+02
F13	1,287E+02	2,714E+02	8,691E+02	1,506E+02	3,145E+02	1,065E+03	6,589E+04	4,649E+03	4,699E+03	1,935E+02	4,419E+02	2,216E+03
F14	4,299E+01	9,168E+01	1,756E+02	1,579E+02	3,638E+02	9,684E+02	2,563E+02	5,787E+02	1,195E+03	1,616E+02	6,153E+02	1,362E+03
F15	5,786E-04	1,455E-03	3,884E-03	2,689E+01	7,633E+01	1,779E+02	6,292E+01	1,454E+02	4,967E+02	2,929E+01	7,832E+01	1,967E+02
F16	1,568E+02	2,931E+02	5,684E+02	2,048E+02	4,173E+02	8,397E+02	2,000E+02	4,302E+02	8,798E+02	2,246E+02	4,614E+02	9,228E+02
F17	3,140E+02	5,751E+02	1,165E+03	3,531E+02	7,100E+02	1,356E+03	9,976E+02	1,387E+03	1,682E+03	6,686E+02	1,299E+03	1,947E+03
F18	5,538E+01	1,053E+02	2,033E+02	9,518E+01	2,018E+02	4,720E+02	8,442E+01	2,117E+02	4,746E+02	9,506E+01	2,970E+02	6,701E+02
F19	3,265E-04	9,557E-04	2,656E-03	1,693E+01	5,008E+01	1,235E+02	4,418E+01	9,142E+01	2,001E+02	2,615E+01	6,753E+01	1,475E+02
Boyut	CaSSA-50d	caSSA-100d	caSSA-200d	SSA-50d	SSA-100d	SSA-200d	ESSA-50d	ESSA-100d	ESSA-200d	CISSA-50d	CISSA-100d	CISSA-200d
Ort. Sıra.	1,16	1,16	1,16	2,11	2,00	1,95	3,68	3,58	3,42	3,05	3,26	3,47
Galibiyet				16	16	16	19	19	19	19	19	19
Mağlubiyet				3	3	3	0	0	0	0	0	0
Beraberlik				0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-değeri				0.00034	0.00128	0.00328	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014

**Tablo 3.** Algoritmaların 50 boyut için elde ettiği standart sapma (std), minimum (min), maksimum (max) ve ortalama (mean) hata değerleri

id	caSSA				SSA				ESSA				CISSA			
	min	max	std	mean	min	max	std	mean	min	max	std	mean	min	max	std	mean
F01	5,59E-08	1,34E-07	1,95E-08	9,62E-08	7,86E-09	1,57E-08	2,25E-09	1,13E-08	4,18E-03	3,52E-01	8,24E-02	5,97E-02	4,28E-02	8,56E-02	9,89E-03	6,97E-02
F02	1,96E+00	2,65E+01	6,19E+00	7,95E+00	4,79E+00	4,31E+01	8,68E+00	1,55E+01	3,29E+01	5,68E+01	5,55E+00	4,86E+01	2,28E+00	2,60E+01	6,64E+00	1,06E+01
F03	3,97E+01	9,97E+02	2,47E+02	1,41E+02	4,21E+01	1,95E+03	3,97E+02	1,96E+02	3,51E+02	4,99E+05	1,17E+05	6,46E+04	5,16E+01	8,08E+03	2,86E+03	1,53E+03
F04	2,49E+01	6,96E+01	1,05E+01	4,28E+01	1,31E+02	2,78E+02	4,38E+01	1,93E+02	2,30E+02	4,70E+02	5,84E+01	3,80E+02	1,09E+02	3,71E+02	6,93E+01	2,24E+02
F05	1,23E-07	3,94E-02	1,03E-02	5,12E-03	1,90E-08	2,46E-02	7,71E-03	5,71E-03	4,92E-02	5,57E-01	1,27E-01	2,26E-01	9,97E-02	1,93E-01	2,49E-02	1,49E-01
F06	4,11E-05	1,99E+01	5,38E+00	1,59E+00	1,57E-05	2,00E+01	5,11E+00	2,60E+00	1,07E+01	1,91E+01	2,43E+00	1,59E+01	5,42E-02	1,94E+01	3,54E+00	2,39E+00
F07	1,76E-04	3,38E-04	3,44E-05	2,22E-04	1,20E+00	1,53E+02	3,52E+01	1,81E+01	8,65E+00	4,52E+01	8,49E+00	1,91E+01	1,84E-01	1,12E+01	2,30E+00	1,22E+00
F08	1,53E-03	4,03E-02	1,03E-02	1,07E-02	1,75E-06	4,69E-06	8,09E-07	3,12E-06	1,10E+03	3,50E+03	5,43E+02	2,11E+03	5,92E+00	1,47E+01	2,19E+00	9,88E+00
F09	9,08E+01	2,48E+02	3,96E+01	1,66E+02	1,46E+02	3,05E+02	4,03E+01	2,18E+02	2,81E+02	3,35E+02	1,48E+01	3,07E+02	2,13E+02	3,05E+02	2,58E+01	2,75E+02
F10	9,18E-08	1,05E+00	2,47E-01	1,10E-01	5,25E+00	2,16E+01	3,60E+00	1,49E+01	2,68E+01	5,66E+01	7,51E+00	3,88E+01	9,52E+00	2,36E+01	3,89E+00	1,71E+01
F11	1,14E+02	2,20E+02	2,90E+01	1,64E+02	1,41E+02	2,81E+02	3,70E+01	2,15E+02	2,65E+02	3,14E+02	1,14E+01	2,94E+02	2,19E+02	3,17E+02	2,23E+01	2,65E+02
F12	3,06E+01	1,02E+02	1,71E+01	6,49E+01	7,23E+01	1,17E+02	1,08E+01	9,83E+01	8,24E+01	1,28E+02	1,22E+01	1,04E+02	8,63E+01	1,26E+02	1,08E+01	1,08E+02
F13	1,14E+02	1,85E+02	1,49E+01	1,31E+02	1,22E+02	2,19E+02	2,04E+01	1,52E+02	2,13E+02	7,27E+05	1,93E+05	1,57E+05	1,51E+02	5,05E+02	6,62E+01	2,07E+02
F14	2,88E+01	6,06E+01	8,10E+00	4,48E+01	7,15E+01	3,12E+02	4,51E+01	1,57E+02	1,82E+02	3,64E+02	4,09E+01	2,62E+02	1,10E+02	3,79E+02	6,89E+01	1,92E+02
F15	3,53E-04	1,06E-03	1,57E-04	5,84E-04	1,06E+01	5,55E+01	1,16E+01	2,92E+01	4,30E+01	7,65E+01	9,94E+00	6,13E+01	1,16E+01	9,02E+02	1,71E+02	6,72E+01
F16	9,88E+01	1,87E+02	1,85E+01	1,56E+02	1,71E+02	2,39E+02	1,65E+01	2,05E+02	1,44E+02	2,40E+02	2,22E+01	2,03E+02	1,80E+02	2,57E+02	1,51E+01	2,24E+02
F17	2,38E+02	1,33E+03	2,97E+02	4,59E+02	2,85E+02	1,79E+03	3,98E+02	5,40E+02	3,47E+02	1,06E+04	2,71E+03	2,10E+03	4,07E+02	1,16E+04	3,92E+03	3,34E+03
F18	4,33E+01	6,90E+01	6,93E+00	5,49E+01	7,21E+01	1,16E+02	9,68E+00	9,43E+01	5,51E+01	1,13E+02	1,65E+01	8,24E+01	7,22E+01	1,53E+02	2,17E+01	9,78E+01
F19	1,43E-04	5,91E-04	1,08E-04	3,19E-04	8,44E+00	2,62E+01	5,21E+00	1,68E+01	3,55E+01	5,32E+01	4,58E+00	4,53E+01	1,61E+01	4,84E+01	7,68E+00	2,78E+01

**Tablo 4.** Algoritmaların 100 boyut için elde ettiği standart sapma (std), minimum (min), maksimum (max) ve ortalama (mean) hata değerleri

id	caSSA				SSA				ESSA				CISSA			
	min	max	std	mean	min	max	std	mean	min	max	std	mean	min	max	std	mean
F01	3,43E-07	6,36E-07	7,96E-08	5,02E-07	3,51E-08	5,93E-08	6,39E-09	4,65E-08	1,84E-02	1,44E+00	3,21E-01	2,57E-01	2,25E-01	3,61E-01	3,00E-02	2,82E-01
F02	2,35E+01	4,35E+01	5,27E+00	3,34E+01	4,32E+01	6,53E+01	5,61E+00	5,49E+01	5,62E+01	7,53E+01	4,34E+00	6,32E+01	4,03E+01	6,06E+01	5,60E+00	4,99E+01
F03	9,51E+01	1,14E+04	3,33E+03	1,84E+03	9,31E+01	1,25E+04	3,93E+03	2,52E+03	7,07E+02	1,89E+04	4,84E+03	4,75E+03	1,26E+02	1,73E+04	5,86E+03	5,05E+03
F04	5,57E+01	1,23E+02	1,53E+01	9,01E+01	3,28E+02	7,11E+02	9,23E+01	4,62E+02	6,44E+02	9,13E+02	7,91E+01	7,69E+02	4,42E+02	1,06E+03	1,41E+02	7,07E+02
F05	4,61E-07	1,97E-02	6,00E-03	4,44E-03	7,14E-08	1,97E-02	5,21E-03	2,66E-03	9,08E-02	4,74E-01	1,00E-01	2,39E-01	2,15E-01	3,72E-01	4,01E-02	2,97E-01
F06	8,70E-05	1,96E+01	5,31E+00	1,57E+00	1,56E+00	1,95E+01	3,42E+00	2,84E+00	1,46E+01	1,92E+01	1,00E+00	1,84E+01	1,86E+00	1,94E+01	8,16E+00	9,30E+00
F07	6,10E-04	9,01E-04	6,56E-05	7,37E-04	4,39E+00	9,29E+01	1,71E+01	3,06E+01	3,41E+01	2,29E+02	7,02E+01	1,04E+02	8,86E-01	7,99E+05	1,56E+05	3,20E+04
F08	4,81E+01	4,18E+02	7,16E+01	1,30E+02	5,69E-01	3,47E+00	8,13E-01	1,80E+00	6,30E+03	1,15E+04	1,57E+03	8,78E+03	5,11E+02	9,38E+02	1,15E+02	7,08E+02
F09	2,89E+02	4,96E+02	4,99E+01	3,74E+02	4,49E+02	6,46E+02	5,02E+01	5,54E+02	5,60E+02	6,35E+02	1,68E+01	5,98E+02	5,34E+02	6,56E+02	3,09E+01	6,07E+02
F10	5,07E-07	1,05E+00	2,32E-01	7,73E-02	2,89E+01	5,40E+01	5,92E+00	4,14E+01	6,41E+01	9,98E+01	8,46E+00	7,82E+01	2,87E+01	5,32E+01	4,50E+00	3,85E+01
F11	3,36E+02	4,64E+02	3,43E+01	4,05E+02	4,55E+02	6,70E+02	5,51E+01	5,47E+02	5,77E+02	6,56E+02	1,89E+01	6,14E+02	5,37E+02	6,88E+02	3,33E+01	6,35E+02
F12	8,58E+01	1,83E+02	2,64E+01	1,46E+02	1,80E+02	2,50E+02	1,49E+01	2,11E+02	1,67E+02	2,58E+02	2,21E+01	2,21E+02	2,05E+02	2,57E+02	1,31E+01	2,26E+02
F13	2,46E+02	8,06E+02	1,08E+02	3,03E+02	2,38E+02	4,75E+02	4,16E+01	3,18E+02	4,12E+02	1,97E+05	3,94E+04	1,65E+04	3,68E+02	5,22E+03	9,42E+02	6,65E+02
F14	7,19E+01	1,13E+02	1,07E+01	9,19E+01	2,55E+02	5,33E+02	6,47E+01	3,73E+02	5,08E+02	7,19E+02	5,11E+01	5,86E+02	2,64E+02	8,39E+02	1,52E+02	5,90E+02
F15	1,15E-03	1,95E-03	1,95E-04	1,46E-03	4,71E+01	1,66E+03	3,22E+02	1,70E+02	1,02E+02	1,61E+02	1,52E+01	1,40E+02	4,19E+01	2,74E+03	6,00E+02	2,93E+02
F16	2,52E+02	3,25E+02	2,11E+01	2,90E+02	3,78E+02	4,50E+02	1,88E+01	4,16E+02	3,77E+02	4,75E+02	2,54E+01	4,29E+02	4,17E+02	5,03E+02	2,38E+01	4,61E+02
F17	4,84E+02	7,22E+02	5,93E+01	5,85E+02	5,91E+02	7,47E+03	1,99E+03	1,77E+03	7,94E+02	9,53E+03	2,32E+03	2,47E+03	8,75E+02	1,25E+04	3,69E+03	3,46E+03
F18	8,11E+01	1,20E+02	1,00E+01	1,02E+02	1,63E+02	2,46E+02	2,13E+01	2,03E+02	1,46E+02	2,70E+02	3,27E+01	2,10E+02	1,65E+02	3,48E+02	4,76E+01	2,86E+02
F19	4,35E-04	1,35E-03	1,98E-04	9,17E-04	3,38E+01	6,62E+01	7,98E+00	5,00E+01	7,60E+01	1,24E+02	1,30E+01	9,41E+01	5,22E+01	9,70E+02	1,77E+02	1,06E+02

**Tablo 5.** Algoritmaların 200 boyut için elde ettiği standart sapma (std), minimum (min), maksimum (max) ve ortalama (mean) hata değerleri

id	caSSA				SSA				ESSA				CISSA			
	min	max	std	mean	min	max	std	mean	min	max	std	mean	min	max	std	mean
F01	2,92E-06	4,08E-06	2,85E-07	3,55E-06	1,56E-07	2,15E-07	1,75E-08	1,82E-07	1,12E-01	1,13E+00	2,39E-01	4,68E-01	9,99E-01	1,55E+00	1,21E-01	1,15E+00
F02	4,63E+01	6,64E+01	4,94E+00	5,87E+01	6,73E+01	8,73E+01	4,33E+00	7,78E+01	7,29E+01	8,49E+01	3,28E+00	7,80E+01	6,36E+01	7,42E+01	2,37E+00	6,98E+01
F03	1,87E+02	7,99E+03	1,94E+03	1,32E+03	1,89E+02	9,08E+03	2,38E+03	1,27E+03	1,29E+03	4,41E+04	8,41E+03	6,00E+03	3,72E+02	1,21E+04	3,03E+03	2,12E+03
F04	1,46E+02	2,29E+02	1,83E+01	1,83E+02	1,03E+03	1,66E+03	1,71E+02	1,33E+03	1,31E+03	1,68E+03	8,89E+01	1,52E+03	1,51E+03	1,90E+03	8,28E+01	1,68E+03
F05	1,59E-06	9,86E-03	2,37E-03	6,92E-04	2,32E-07	2,22E-02	5,23E-03	2,56E-03	1,98E-01	4,39E-01	6,07E-02	3,44E-01	4,89E-01	6,11E-01	2,88E-02	5,44E-01
F06	1,55E-04	1,93E+01	6,83E+00	2,98E+00	2,78E+00	1,92E+01	5,14E+00	5,23E+00	1,87E+01	1,92E+01	1,25E-01	1,90E+01	3,73E+00	1,94E+01	3,05E+00	1,87E+01
F07	2,33E-03	2,96E-03	1,56E-04	2,56E-03	4,70E+01	5,02E+02	9,82E+01	1,09E+02	4,20E+02	5,06E+02	2,29E+01	4,67E+02	1,15E+01	4,81E+11	9,41E+10	2,01E+10
F08	2,56E+03	6,66E+03	9,30E+02	4,81E+03	6,12E+02	1,42E+03	1,94E+02	9,64E+02	2,81E+04	4,60E+04	4,63E+03	3,50E+04	7,94E+03	1,26E+04	1,22E+03	1,03E+04
F09	7,04E+02	9,61E+02	6,72E+01	8,41E+02	1,12E+03	1,37E+03	6,41E+01	1,22E+03	1,18E+03	1,27E+03	2,04E+01	1,23E+03	1,18E+03	1,27E+03	2,13E+01	1,24E+03
F10	3,38E-06	4,13E-01	1,12E-01	3,30E-02	8,67E+01	1,15E+02	6,40E+00	1,02E+02	1,48E+02	1,86E+02	1,02E+01	1,64E+02	6,31E+01	9,67E+01	8,73E+00	7,92E+01
F11	7,83E+02	9,84E+02	4,56E+01	8,71E+02	1,07E+03	1,31E+03	5,68E+01	1,21E+03	1,22E+03	1,31E+03	2,26E+01	1,25E+03	1,19E+03	1,30E+03	2,67E+01	1,25E+03
F12	2,45E+02	3,78E+02	3,45E+01	3,03E+02	3,79E+02	4,57E+02	2,16E+01	4,25E+02	3,96E+02	4,82E+02	2,28E+01	4,39E+02	4,08E+02	4,95E+02	2,34E+01	4,53E+02
F13	5,37E+02	8,62E+03	2,09E+03	1,89E+03	5,91E+02	1,19E+04	3,53E+03	3,28E+03	8,66E+02	1,22E+04	3,73E+03	5,46E+03	8,83E+02	1,38E+04	3,64E+03	3,72E+03
F14	1,53E+02	2,09E+02	1,42E+01	1,77E+02	7,81E+02	1,49E+03	1,62E+02	1,00E+03	1,02E+03	1,33E+03	7,15E+01	1,19E+03	1,20E+03	1,46E+03	6,23E+01	1,36E+03
F15	2,86E-03	4,75E-03	4,23E-04	3,86E-03	1,48E+02	1,18E+03	1,97E+02	2,20E+02	2,79E+02	1,94E+03	5,61E+02	7,78E+02	1,43E+02	1,84E+12	3,61E+11	7,38E+10
F16	4,69E+02	6,63E+02	5,35E+01	5,69E+02	7,80E+02	9,08E+02	3,12E+01	8,35E+02	8,04E+02	9,63E+02	3,05E+01	8,82E+02	8,73E+02	9,63E+02	2,51E+01	9,22E+02
F17	1,05E+03	1,82E+03	1,43E+02	1,18E+03	1,26E+03	2,20E+03	2,21E+02	1,44E+03	1,35E+03	2,28E+03	2,44E+02	1,71E+03	1,80E+03	8,92E+03	1,37E+03	2,27E+03
F18	1,66E+02	2,31E+02	1,83E+01	1,99E+02	4,00E+02	5,12E+02	3,14E+01	4,66E+02	4,16E+02	5,83E+02	4,24E+01	4,81E+02	5,57E+02	7,19E+02	3,57E+01	6,61E+02
F19	1,47E-03	1,05E+00	2,27E-01	7,69E-02	1,04E+02	1,63E+02	1,23E+01	1,25E+02	1,83E+02	2,72E+02	1,97E+01	2,07E+02	1,19E+02	1,86E+02	1,64E+01	1,50E+02



## **VII. KAYNAKLAR**

- [1] E.-G. Talbi, "Population-based metaheuristics," in *Metaheuristics*, 1st ed., vol. 74, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2009, ss. 240-252.
- [2] X. Yang, "Metaheuristic methods," in *Introduction to Mathematical Optimization*, 1st ed., Cambridge, United Kingdom: Cambridge International Science Publishing, 2008, ss. 87-120
- [3] X.-S. Yang, S. Deb, Y.-X. Zhao, S. Fong, ve X. He, "Swarm intelligence: past, present and future," *Soft Computing*, c. 22, s. 18, ss. 5923–5933, 2017.
- [4] R. Poli, J. Kennedy, and T. Blackwell, "Particle swarm optimization," *Swarm Intelligence*, c. 1, s. 1, ss. 33–57, 2007.
- [5] D. Karaboga, "An idea based on honey bee swarm for numerical optimization," Erciyes University Engineering Faculty Computer Engineering Department, Turkey, Technical Report-tr06, 2005.
- [6] X.-S. Yang, "Swarm Optimization," in *Nature-inspired Metaheuristic Algorithms*, 2nd ed., Beckington, UK: Luniver press, 2010, ss. 63-69.
- [7] A. H. Gandomi, X. S. Yang, ve A. H. Alavi, "Cuckoo search algorithm: A metaheuristic approach to solve structural optimization problems," *Eng. Comput.*, c. 29, s. 1, ss. 17–35, 2013.
- [8] S. Mirjalili, A. H. Gandomi, S. Z. Mirjalili, S. Saremi, H. Faris, ve S. M. Mirjalili, "Salp Swarm Algorithm: A bio-inspired optimizer for engineering design problems," *Adv. Eng. Softw.*, c. 114, ss. 163–191, 2017.
- [9] A. Abbassi *et al.*, "Parameters identification of photovoltaic cell models using enhanced exploratory salp chains-based approach," *Energy*, c. 198, ss. 117333, 2020.
- [10] M. H. Qais, H. M. Hasanien, ve S. Alghuwainem, "Enhanced salp swarm algorithm: Application to variable speed wind generators," *Eng. Appl. Artif. Intell.*, c. 80, s. January, ss. 82–96, 2019.
- [11] B. Bentouati, M. S. Javaid, H. R. E. H. Bouchekara, ve A. A. El-Fergany, "Optimizing performance attributes of electric power systems using chaotic salp swarm optimizer," *Int. J. Manag. Sci. Eng. Manag.*, c. 15, s. 3, ss. 165-175, 2020.
- [12] H. Faris, S. Mirjalili, I. Aljarah, M. Mafarja, ve A. A. Heidari, "Salp swarm algorithm: Theory, literature review, and application in extreme learning machines," *Nature-inspired optimizers*, ss. 185–199, 2020.
- [13] L. Abualigah, M. Shehab, M. Alshinwan, ve H. Alabool, "Salp swarm algorithm: a comprehensive survey," *Neural Comput. Appl.*, c. 32, s.15, ss. 11195-11215, 2020.
- [14] M. A. Syed ve R. Syed, "Weighted Salp Swarm Algorithm and its applications towards optimal sensor deployment," *J. King Saud Univ. - Comput. Inf. Sci.*, c. 34, s. 4, ss. 1285–1295, 2022.
- [15] G. Yavuz, "Diversified Position Update Equation-Based SSA with Refreshing-Gap Strategy for global optimization," *J. Comput. Sci.*, c. 60, ss. 101597, 2022.
- [16] S. Kassaymeh, M. Al-Laham, M. A. Al-Betar, M. Alweshah, S. Abdullah, ve S. N.

Makhadmeh, “Backpropagation Neural Network optimization and software defect estimation modelling using a hybrid Salp Swarm optimizer-based Simulated Annealing Algorithm,” *Knowledge-Based Syst.*, c. 244, ss. 108511, 2022.

[17] H. Zhang et al., “A multi-strategy enhanced salp swarm algorithm for global optimization,” *Eng. Comput.*, s. 0123456789, 2020.

[18] M. Tubishat, N. Idris, L. Shuib, M. A. M. Abushariah, ve S. Mirjalili, “Improved Salp Swarm Algorithm based on opposition based learning and novel local search algorithm for feature selection,” *Expert Syst. Appl.*, c. 145, ss 113122, 2020.

[19] X. Zhao, F. Yang, Y. Han, ve Y. Cui, “An Opposition-Based Chaotic Salp Swarm Algorithm for Global Optimization,” *IEEE Access*, c. 8, ss. 36485–36501, 2020.

[20] S. K. Majhi, A. Mishra, ve R. Pradhan, “A chaotic salp swarm algorithm based on quadratic integrate and fire neural model for function optimization,” *Prog. Artif. Intell.*, c. 8, s. 3, ss. 343–358, 2019.

[21] G. I. Sayed, G. Khoriba, ve M. H. Haggag, “A novel chaotic salp swarm algorithm for global optimization and feature selection,” *Appl. Intell.*, c. 48, s. 10, ss. 3462–3481, 2018.

[22] Y. Xu, H. Chen, J. Luo, Q. Zhang, S. Jiao, ve X. Zhang, “Enhanced Moth-flame optimizer with mutation strategy for global optimization,” *Information Sciences*, c. 492, ss. 181–203, 2019.

[23] G. G. Wang, S. Deb, A. H. Gandomi, ve A. H. Alavi, “Opposition-based krill herd algorithm with Cauchy mutation and position clamping,” *Neurocomputing*, c. 177, ss. 147–157, 2016.

[24] T. J. Choi ve C. W. Ahn, “An improved LSHADE-RSP algorithm with the Cauchy perturbation: iLSHADE-RSP,” *Knowledge-Based Syst.*, c. 215, ss. 106628, 2021.

[25] S. Mirjalili, A. H. Gandomi, S. Z. Mirjalili, S. Saremi, H. Faris, and S. M. Mirjalili, “Salp Swarm Algorithm: A bio-inspired optimizer for engineering design problems,” *Adv. Eng. Softw.*, c. 114, ss. 163–191, 2017.

[26] F. Miao, L. Yao, ve X. Zhao, “Symbiotic organisms search algorithm using random walk and adaptive Cauchy mutation on the feature selection of sleep staging,” *Expert Syst. Appl.*, c. 176, s. March, ss. 114887, 2021.

[27] M. Lozano, D. Molina, ve F. Herrera, “Editorial scalability of evolutionary algorithms and other metaheuristics for large-scale continuous optimization problems,” *Soft Computing*, c. 15, s. 11, ss. 2085–2087, 2010.

[28] B. Ma, H. Ni, X. Zhu, ve R. Zhao, “A Comprehensive Improved Salp Swarm Algorithm on Redundant Container Deployment Problem,” *IEEE Access*, c. 7, ss. 136452–136470, 2019.

[29] Y. Yin, Q. Tu, ve X. Chen, “Enhanced Salp Swarm Algorithm based on random walk and its application to training feedforward neural networks,” *Soft Computing*, c. 24, s. 19, ss. 14791–14807, 2020.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## İki Pozitif Azot Atomu İçeren Di-katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi ve 1.0 M HCl Ortamında Korozyon İnhibisyon Etkinliklerinin İncelenmesi

 Serkan ÖZTÜRK<sup>a,\*</sup>,  Emine TELCİ<sup>a</sup>,  Gamze BEKTAŞ<sup>a</sup>,  Büşra KAYA<sup>a</sup>,  Ebru TANER<sup>a</sup>,  Kübra KIVRAK

<sup>a</sup> Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: serkanozturk@uludag.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1094250

### ÖZ

Bu çalışmada, kimyasal yapısında iki adet pozitif yüklü kuaterner amonyum azotu içeren üç tane di-katyonik yüzey aktif madde sentezlenmiştir. Sentezlenen yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR) ispatlanmıştır. Sentezlenen ve moleküler yapıları aydınlatılan 3 adet ürünün, 1.0 M HCl asidik ortamda, kütle kaybı yöntemi kullanılarak yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Farklı inhibitör konsantrasyonlarına sahip asidik çözeltilere, metal kuponların, oda sıcaklığında 24 saat süreyle daldırılması suretiyle yapılan korozyon testleri sonucunda, her üç yüzey aktif madde için, birbirine yakın ve etkin inhibisyon verimleri elde edilmiştir. Moleküler yapılarında bulunan uzun karbon zincirindeki karbon sayısının fazlalığı korozyona karşı korumada etkin bir faktör olduğu gösterilmiştir. Uzun zincirindeki karbon sayısı en fazla olan inhibitörün asit ortamındaki korozyon inhibisyon etkinliğinin diğerlerine göre biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, korozyona karşı etkinlikleri ile ilişkilendirmek adına, söz konusu di-katyonik yüzey aktif maddeler için kritik misel konsantrasyonu, bu konsantrasyondaki yüzey gerilimleri, misel oluşum serbest enerjisi, köpük kararlılığı gibi bazı fizikokimyasal parametreleri de hesaplama yoluna gidilmiştir. Yüzey aktif maddelerin metal yüzeyine adsorbe olarak yüzeyi korozyondan koruduklarının önemli bir destekleyici delili olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri de alınmış ve asit çözeltisine daldırılan metal yüzeylerindeki pürüzlülük halleri belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sentez, Di-katyonik yüzey aktif madde, Korozyon inhibitörü, Kütle kaybı, SEM

## Synthesis of Di-cationic Surfactants Containing Two Positive Nitrogen Atoms and Investigation Their Corrosion Inhibition Efficiency in 1.0 M HCl Medium

### ABSTRACT

Three di-cationic surfactants containing two positively charged quaternary ammonium nitrogen in their chemical structure were synthesized in this study. The chemical structures of the synthesized surfactants were characterized by various spectroscopic methods (FT-IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR). The inhibition activities of the three synthesized products, against corrosion of mild steel, were determined by using the weight loss method in 1.0 M HCl acidic medium. Close and effective inhibition efficiencies were obtained for all three surfactants as a result of corrosion tests which were performed by immersing metal coupons in acidic solutions with different inhibitor concentrations for 24 hours at room temperature. It has been shown that the number of carbon in the long carbon chain in their molecular structures, was been an effective factor in corrosion protection. The inhibitor with the

highest number of carbon in the long chain, has a slightly higher corrosion inhibition efficiency in the acid environment than the others. In addition, some physicochemical parameters such as critical micelle concentration, surface tensions at this concentration, micelle formation free energy, foam stability were calculated for the di-cationic surfactants to correlate them with their anti-corrosion activities. Surface images were also taken with scanning electron microscope (SEM), which indicate that surfactants adsorb on the metal surface and protect the surface from corrosion. With this method, the roughness of the metal surfaces immersed in the acid solution were determined.

*Keywords: Synthesis, Di-cationic surfactant, Corrosion inhibitor, Weight loss, SEM*

## **I. GİRİŞ**

Metaller ve alaşımlar sınıfı içerisinde bulunan yumuşak çelik, bu sınıf elementleri içeren makine ve diğer endüstriyel uygulamalar içerisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ne yazık ki, diğer birçok metalde olduğu gibi yumuşak çelikte de, termodinamik olarak istemli olmasından dolayı, demir çeşitli ortamlarda (hava, su, oksijen, asit vb.) yükseltgenerek yavaş veya hızlı bir şekilde paslanmaya başlar. Korozyon olarak adlandırılan bu durum metal için istenmeyen bir olgudur. Metallerin ömrünü azaltmak, maddi kayıplara neden olmanın yanında insan sağlığı ve çevreyi de olumsuz etkileyen korozyon olayı [1], metallerin buldukları korozif ortamdaki elemanlarla reaksiyonu sonucu kararlı oldukları bileşik haline dönme eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Doğada oksitleri, sülfürleri, klorürleri vb. bileşikleri halinde bulunan metaller korozyon sayesinde yüksek enerjili metalik halden daha düşük ve kararlı oldukları bileşik hallerine dönerler [2].

Metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi olarak da tanımlanabilen korozyon olayı eğer metal asidik ortama maruz kalırsa daha hızlı gerçekleşir. Endüstride saklama tanklarının ve reaksiyon yapılan kaplar ile kazanların üretiminde kullanılan yumuşak çeliğin temizlenmesi amacıyla sıklıkla asit çözeltileri (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vb.) ile muamele edilmektedir [3]. Asidik ortamda yüzeyin temizlenmesinden ötürü metal yüzeyinde bir oksit ya da hidroksit tabakası yer almadığından metal yüzeyi genellikle çıplaktır. Bu da metal yüzeyinin asidik ortamdaki korozif bileşenlerle daha kolay etkileşmesini sağlamaktadır ve korozyon kaçınılmaz olmaktadır [4].

Son yıllarda, korozyona engel olmada inhibitör kullanımı çok yaygınlaşmıştır. Özellikle kapalı sistemlerde en uygun yöntem hale gelen inhibitör kullanımının ekonomik açıdan da uygunluğu olasılık dahilinde olduğu belirlenmiştir. Bu yorumu güçlendiren faktör, korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan metal yerine, inhibitör kullanarak daha ucuz bir metalin kullanılması mümkün olabilmesidir. Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna karşı heterosiklik yapıları organik inhibitörler sıklıkla tercih edilmektedir [4] – [8]. Metal yüzeyine güçlü bir şekilde tutunarak yüzeyde koruyucu bir film tabakası oluşturan bu tür organik inhibitörlerin [9] korozyon inhibisyon etkisi genellikle fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon ile olur [10].

Literatürde, korozif asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak kullanılmak üzere sentezlenen bileşikler içerisinde uzun karbon zincirine sahip katyonik yüzey aktif maddelerin önemli bir yeri vardır. Bu bileşikler, korozif ortamda iyi çözünmekte, metal yüzeyine fiziksel ve kimyasal yollarla iyi tutunmaktadır. Bu sebeplerden dolayı katyonik yüzey aktif maddeler korozyon hızını azaltarak metal korozyonuna karşı mücadelede etkili olmuşlardır [11], [12]. Katyonik yüzey aktif maddeler içerisinde yapısında iki adet pozitif yüklü grup içeren di-katyonik gemini tipi (simetrik ikiz yapıda) [13] – [15] ve gemini tipi olmayan [16] – [18] yüzey aktif maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmaların ortak yönü, hepsinde sentezlenen yüzey aktif maddelerin anti-korozyon etkisi gravimetrik ölçümlere dayalı kütle kaybı testleriyle araştırılmış olmasıdır. Verilen literatür örnekleri içerisinde, Öztürk'ün [17], [18] çalışmalarında sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddeler ile bu çalışmada sentezlenenler arasında benzerlikler dikkat çekmektedir. Sözü edilen araştırmalarda da, bu çalışmada olduğu gibi, yapısında iki adet pozitif azot atomu içeren di-katyonik yüzey aktif maddeler sentezlenmiştir. Bileşiklerin geri kalanında yer alan fonksiyonel gruplarda ise ufak

değişiklikler göze çarpmaktadır. Bu değişikliklerden bir tanesi, sentezlenen bileşiklerde kinazolin türevi bir heterohalkalı grubun bulunması [17]; diğerinde ise *N,N* – dimetil – etilendiamin yerine 3 – dietilamino – 1 – propilamin bileşiğinden türeyen bir amit fonksiyonel grubun yer almasıdır [18].

Bu çalışmada, uzun zincirinde 12, 14 ve 16 adet karbon atomu içeren ve yapısında 2 adet pozitif yüklü kuarterner amonyum yapıları azot atomu bulunduran 3 adet di-kasyonik yüzey aktif madde sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen yüzey aktif maddelerin, 1.0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitörlük etkisi gösterip göstermediğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bileşiklere ilişkin, kritik misel konsantrasyonu (KMK), bu konsantrasyon değerindeki yüzey gerilimi ve misel oluşum serbest enerji ( $\Delta G_{\text{misel}}$ ) değeri gibi bazı fizikokimyasal parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Son olarak, inhibisyon etkinliği sonuçlarını doğrulamak ve destek çıkmak adına korozyon testinin ardından metal yüzeyi SEM görüntülerinin alınması planlanmıştır.

## **II. MATERYAL VE METOT**

### **A. MATERYAL**

Sentezler için kullanılan reaktif ve çözücü kimyasalları Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Sözü edilen kimyasallardan 12, 14 ve 16 karbonlu yağ asitleri, tanyonil klorür ( $\text{SOCl}_2$ ), toluen, *N,N* – dimetil – etilendiamin, etanol ve %37'lik HCl Merck firmasından; trietilamin (TEA), diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ve (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür kimyasalları ise Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Son ürün olarak sentezlenen di-kasyonik yüzey aktif madde bileşiklerinin FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 (USA) FT-IR spektrofotometresi cihazı ile elde edilmiştir. Aynı bileşiklerin NMR spektrumları ( $^1\text{H}$ NMR ve  $^{13}\text{C}$ NMR) DMSO (Dimetilsülfoksit) çözücüsü içerisinde Agilent 600 MHz Premium Compact NMR spektrometresi cihazı ile elde edilmiştir. Metal kuponların sabit tartıma gelene kadar kurutulmaları için NUVE EV 018 marka vakum etüvü kullanılmıştır. Yüzey aktif maddelerdeki elementel analiz yüzdeleri ise bir LECO CHNS-932 elemental analiz cihazı (ABD) ile belirlenmiştir.

### **B. BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ**

Reaksiyon serisinin çıkış ürünü olan asit klorürler, uzun zincirinde 12, 14 ve 16 karbon bulunduran yağ asitlerinin  $\text{SOCl}_2$  ile toluen çözücüsü içerisinde ısıtılması ile elde edilmiştir. Reaksiyon serisinin devamında asit klorürler, *N,N* – dimetil – etilendiamin ile muamele edilerek hazırlanan amit bileşikleri (**1a – c**), daha önce benzer bileşikler için rapor edilen deneysel yöntemlerin aynısı kullanılarak sentezlenmişlerdir [17]. Bundan sonraki sentezler için (**1a – c**) nolu amit bileşikleri çıkış maddesi olarak değerlendirilmiştir.

#### **B. 1. *N*<sup>1</sup>-(2-Dodekanamidoetil)-*N*<sup>1</sup>, *N*<sup>1</sup>, *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>2</sup>-Pentametiletan-1,2-Diamonyum Bromür (2a) Bileşiğinin Sentezi**

Reaksiyon balonuna **1a** nolu bileşik (3.26 g, 12.05 mmol), (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür (2.977 g, 12.05 mmol) ve 30 ml etanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldıktan sonra etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı sıcak aseton ile yıkandı ve aseton çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak geriye kahverengi wax tarzında ürün elde edildi. Ürün yağmsı wax tarzında ele geçtiği için erime noktasına bakılamamıştır. Verim Tablo 1'de verilmiştir.

#### **B. 2. *N*<sup>1</sup>-(2-Tetradekanamidoetil)-*N*<sup>1</sup>, *N*<sup>1</sup>, *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>2</sup>-Pentametiletan-1,2-Diamonyum Bromür (2b) Bileşiğinin Sentezi**

Reaksiyon balonuna **1b** nolu bileşik (2.973 g, 9.96 mmol), (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür (2.46 g, 9.96 mmol) ve 30 ml etanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında 48 saat

kaynatıldıktan sonra etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı sıcak aseton ile yıkandı ve aseton çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak geriye açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Ürünün verimi ve erime noktası Tablo 1’de görülmektedir.

### B. 3. *N*<sup>1</sup>-(2-Hekzadekanamidoetil)-*N*<sup>1</sup>, *N*<sup>1</sup>, *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>2</sup>-Pentametiletan-1,2-Diamonyum Bromür (2c) Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyon balonuna **1c** nolu bileşik (1.432 g, 4.39 mmol), (2-bromoetil)trimetilamonyum bromür (1.083 g, 4.39 mmol) ve 30 ml etanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldıktan sonra etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı sıcak aseton ile yıkandı ve aseton çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak geriye açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Ürünün verimi ve erime noktası Tablo 1’de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Yeni hazırlanan bileşiklerin karakterizasyon verileri.

Bileşik	Kapalı Formül	M <sub>A</sub> (g/mol)	Elementel Analiz Yüzdesi (hesaplanan % – bulunan %)			Verim (%)	Erime Noktası (°C)
			C	H	N		
<b>2a</b>	C <sub>21</sub> H <sub>47</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	517.43	48.75 – 48.67	9.16 – 9.09	8.12 – 8.16	65	– <sup>a</sup>
<b>2b</b>	C <sub>23</sub> H <sub>51</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	545.48	50.64 – 50.54	9.42 – 9.37	7.70 – 7.78	59	59-61
<b>2c</b>	C <sub>25</sub> H <sub>55</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	573.53	52.35 – 52.29	9.67 – 9.58	7.33 – 7.38	68	70-72

<sup>a</sup> Bu bileşik yağimsı ürün olarak elde edilmiştir.

### C. ASİDİK ORTAMDA GERÇEKLEŞTİRİLEN KOROZYON TESTLERİ

Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinde düşük karbon içerikli soğuk haddelenmiş çelikten hazırlanan metal plakalar kullanıldı. Bu çelik malzeme DIN EN 10130 [19] normuna uygundur ve bileşimi Tablo 2’de görülmektedir. Metal plakalar dikdörtgen şeklinde ve 0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildi.

**Tablo 2.** Korozyon testlerinde kullanılan çelik malzemenin elementel bileşim yüzdeleri.

Elementel Bileşim Yüzdeleri (%)				
C	Mn	P	S	Fe
0.07	0.35	0.015	0.015	geri kalan

Metaldeki kütle kaybı ölçümlerine dayanarak yapılan korozyon testlerinin hazırlık aşaması, literatürde daha önce bildirilen yöntem ile gerçekleştirildi [20]. Bunun için belirtilen boyutlarda kesilen metal plakalar, 5 dakika boyunca % 15’lik HCl çözeltisi içinde bekletilerek pas lekeleri ile oksit tabakalarının temizlenmesi sağlandı. Ardından plakalar piset kullanılarak saf su ile temizlendi. Kurutulan metal plakaların yüzeyi, zımpara kağıdı (150) ile zımparalandıktan sonra, bir süre aseton içerisinde bekletildi. Aseton içerisinden çıkarılan plakalar sabit tartıma gelene kadar önce vakum etüvünde daha sonra da kısa süre açık havada kurutuldu ve test öncesi metal plakanın kütlesi tartıldı.

Korozyon testleri öncesi asidik sulu korozif ortamı oluşturmak üzere 1.0 M HCl çözeltisi taze olarak hazırlandı. Teste tabi tutulan di-katyonik yüzey aktif maddeler belirli miktarlarda tartıldıktan sonra 100 mL 1.0 M HCl içerisinde çözülerek 150 mL’lik kapaklı cam kaplar içerisine konuldu. Bu şekilde, yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki 10, 25, 50 ve 100 ppm çözeltileri hazırlanmış oldu. Diğer taraftan kontrol testi ve karşılaştırma için, bir başka cam kaba 100 mL 1.0 M HCl konuldu ve içerisine inhibitör eklenmedi. Hazırlanan bu inhibitörsüz ve inhibitörlü asidik çözeltilere test öncesi tartımı alınan metal

plakalar bir iple bağlanarak daldırıldı ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle, çözeltiler karıştırılmadan, bekletildi. Test süresinin ardından, korozif ortamdan çıkarılan metal plakalar piset kullanılarak saf su ile durulandı. Daha sonra plakalar aseton ile temizlendi, önce vakum etüvünde daha sonra kısa süre açık havada kurutuldu ve metalin test sonrası kütlesi tartıldı. Test öncesi ile test sonrası metal kütleleri arasındaki fark alınarak, her bir metal kupon için kütle kaybı hesaplandı.

## **D. Dİ-KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELER İÇİN FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

### **D. 1. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)**

Sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu kondüktometrik yöntem kullanılarak belirlendi. İletkenlik ölçümleri OHAUS Starter 3100M marka dijital iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir yüzey aktif maddede spesifik iletkenliği ölçmek için, adım adım seyreltme-ekstraksiyon yöntemi takip edildi ve spesifik iletkenlik ölçümleri 25 °C'de yapıldı. KMK değerleri, yüzey aktif madde konsantrasyonuna karşı her iletkenlik eğrisindeki kırılma noktasından tespit edildi.

### **D. 2. Yüzey Gerilimi**

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonundaki sulu çözeltilerinin yüzey gerilimleri, kapiler yükselme yöntemi ile ölçülmüştür [21], [22]. Ölçüm için kullanılan kapiler, Na-heparinize mikro hematokrit tüptür (NRIS, Soda Kireç camı, çap = 1.0 mm, uzunluk = 75 mm). İlgili değerler 25 °C'de ölçüldü.

### **D. 3. Köpük Yüksekliği Ve Köpük Kararlılığı**

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin köpürme özelliklerinin iki parametresi incelenmiştir. Bunlar köpük yüksekliği ve köpük kararlılığıdır. Köpük ile ilgili işlemler 25 °C'de gerçekleştirilmiş ve ultra saf su ( $72.0 \text{ dyn cm}^{-1}$ ) kullanılmıştır. Ultra saf su, Elga Purelab Option Q su arıtma sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Köpük yüksekliği daha önce tarif edildiği gibi ölçülmüştür [23]. Belirli konsantrasyondaki ( $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) ve kritik misel konsantrasyonundaki 25 mL sulu bir yüzey aktif madde çözeltisi, bir cam tıpa ile kalibre edilmiş 100 mL'lik bir cam silindir içinde 10 saniye boyunca kuvvetlice çalkalandı. Köpük yüksekliği ölçümlerinde kullanılan silindirin uzunluğu ve çapı sırasıyla 18 ve 2.2 cm'dir. Çalkalamadan hemen sonra çözeltinin 30 saniye beklemesine izin verildi ve ardından köpük yüksekliği ölçüldü. Köpük kararlılığı ise, 10 mL sulu yüzey aktif madde çözeltilerinin ( $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  ve KMK) 30 saniye süreyle köpük yüksekliği ölçümleri için kullanılan aynı cam silindirde çalkalanmasından sonra köpük hacmindeki değişikliklerin ölçülmesiyle belirlendi. Yüzey aktif madde çözeltilerinin köpük hacminin ölçümü aşağıda tarif edildiği gibi yapıldı. Kapalı cam silindirde 10 mL sulu yüzey aktif madde çözeltisi 30 saniye kuvvetlice çalkalanarak ilk köpük hacmi hemen ölçüldü ( $V_0$ ). Diğer köpük hacmi ölçümleri ( $V_1$  ile  $V_2$ ), sırasıyla çalkalandıktan 5 ve 30 dakika sonra yapılmıştır [24]. Ölçümler, her bir yüzey aktif madde için iki kez tekrarlandı.

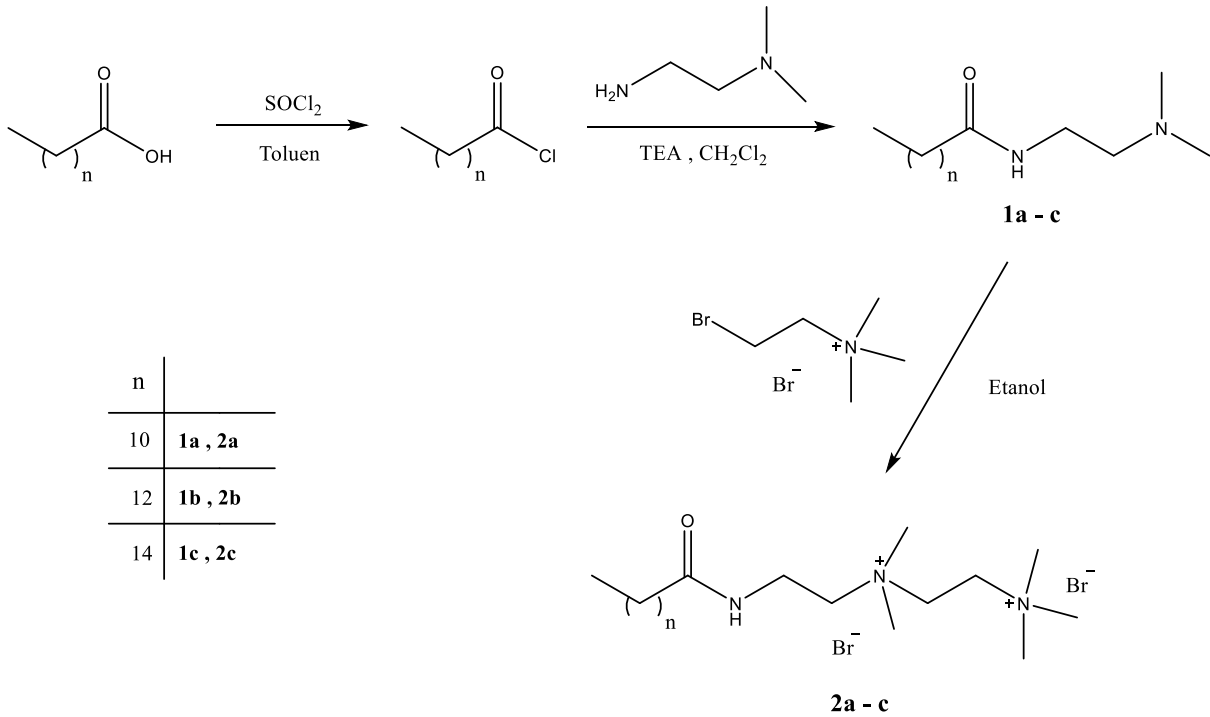
## **E. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) İLE METAL YÜZEYİ GÖRÜNTÜSÜ ALMA**

Metal yüzeyinin SEM görüntüsü, 0.1 cm kalınlığında, 2.0 cm genişliğinde ve 2.0 cm uzunluğunda kare şeklinde kesilen metal plakalarda alındı. Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinin ardından metal plakalar aseton ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutulduktan sonra taramalı elektron mikroskobu cihazı (Carl Zeiss EVO 40) ile, yüksek vakum altında, metal yüzeylerin 1000 kat büyütülmüş ortamlarına ait SEM görüntüleri elde edildi.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### A. Dİ-KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN SENTEZİ VE FT-IR İLE NMR ANALİZLERİ

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan 3 adet di-katyonik yüzey aktif maddenin sentez basamakları Şekil 1’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, her üç katyonik yüzey aktif maddeyi birbirinden ayıran kısım her birinin yapısında bulunan uzun zincirin farklı sayıda karbon atomu içermesidir. **2a**, **2b** ve **2c** bileşiklerinin uzun zincirinde sırasıyla 12, 14 ve 16 karbon bulunmaktadır. Şekil 1’e bakılırsa, **1a – c** bileşiklerinin sentezine götüren reaksiyon, farklı karbon zincir uzunluklu asit klorür bileşiğinin ilgili amin bileşiği ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen amit bileşiği oluşumudur. Serinin devamında ise ilgili amit bileşiği (**1a – c**), (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür ile kuaternizasyon tepkimesi sonucu hedeflenen inhibitör ürünleri (**2a – c**) elde edilmiştir.



Şekil 1. Di-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez şeması.

Sentezlenen ve inhibitör olarak kullanılan maddelerin FT-IR, <sup>1</sup>HNMR ve <sup>13</sup>CNMR spektrumları “EKLER” kısmında (sırasıyla EK-1, EK-2, EK-3) verilmiştir. Sentezlenen korozyon inhibitörlerinin FT-IR ile NMR spektrumlarında görülen karakteristik piklerinin yer aldığı spektral veriler ise Tablo 3’te görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere, sentezlenen yüzey aktif maddelere ait FT-IR spektral verilerinde, amit N-H gerilmesine, alifatik C-H gerilmesine, karbonil (C=O) grubu gerilmesine ve N-H eğilmesine (2. amit bandı) ait pik değerleri verilmiştir. Bununla birlikte yine sentezlenen 3 adet di-katyonik yüzey aktif maddeye ait karakteristik <sup>1</sup>HNMR ile <sup>13</sup>CNMR spektral veriler gösterilmiştir. Tablo 3’te verilen spektral verilere göre, <sup>1</sup>H NMR spektrumundaki karakteristik pikler, sırasıyla, 8.07, 8.00 ve 8.03 ppm’de görülen amit N – H hidrojenine ait singlet pik; 3.37, 3.42 ve 3.35 ppm’de görülen iki pozitif yüklü azot atomu arasındaki metilen gruplarına ait 4 adet hidrojen atomu için triplet pik; 3.26, 3.26 ve 3.24 ppm’de görülen pozitif yüklü azotlara bağlı 15 adet metil grubu hidrojenlerine ait singlet piklerdir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ise karakteristik pikler, sırasıyla, 173.28, 173.09 ve 173.25 ppm’de görülen karbonil (CO) karbonuna ait pik; 53.89, 53.90 ve 53.91 ppm’de görülen [N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] fonksiyonel grubuna ait pik; 52.94, 52.94 ve 52.95 ppm’de görülen [N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] fonksiyonel grubuna ait piklerdir. Tüm bu



spektral bulgular ışığında, üç adet korozyon inhibitörünün yapıları aydınlatılarak sentezlerinin gerçekleştiği belirlenmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin spektral karakterizasyon verileri.

Bileşik No	FT-IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ , ppm) (600 MHz, DMSO- $d_6$ )	$^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ , ppm) (150 MHz, DMSO- $d_6$ )
2a	3273 (amit N-H gerilmesi), 2921 (alifatik C-H gerilmesi), 1648 (amit C=O gerilmesi), 1553 (amit N-H eğilme, 2. amit bandı)	8.07 (t, 1H, Amit N-H), 3.37 (t, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 3.32 (q, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 3.26 [s, 15H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ], 3.05 (t, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 2.05 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 1.43 (quin., 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 1.22-1.15 [m, 16H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8$ ], 0.79 [t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8$ ]	173.28 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 56.35 ( $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 53.89 ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), 52.94 ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 35.78 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 34.38 ( $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$ ), 31.71 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 29.46-29.13 ( $(\text{CH}_2)_6$ ), 25.41 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 22.51 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ ) 14.34 ( $\text{CH}_3-$ )
2b	3345 (amit N-H gerilmesi), 2920 (alifatik C-H gerilmesi), 1647 (amit C=O gerilmesi), 1520 (amit N-H eğilme, 2. amit bandı)	8.00 (t, 1H, Amit N-H), 3.42 (t, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 3.36 (q, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 3.26 [s, 15H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ], 3.10 (t, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 2.04 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 1.43 (quin., 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 1.22-1.15 [m, 20H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}$ ], 0.79 [t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}$ ]	173.09 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 56.84 ( $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 53.90 ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), 52.94 ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 35.78 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 33.93 ( $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$ ), 31.73 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 29.51-28.85 ( $(\text{CH}_2)_8$ ), 25.48 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 22.52 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ ) 14.32 ( $\text{CH}_3-$ )
2c	3288 (amit N-H gerilmesi), 2918 (alifatik C-H gerilmesi), 1646 (amit C=O gerilmesi), 1550 (amit N-H eğilme, 2. amit bandı)	8.03 (t, 1H, Amit N-H), 3.35 (t, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 3.31 (q, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 3.24 [s, 15H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ], 3.11 (t, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 2.05 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 1.44 (quin., 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 1.22-1.15 [m, 24H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}$ ], 0.79 [t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}$ ]	173.25 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 56.55 ( $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$ ), 53.91 ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), 52.95 ( $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ), 35.78 ( $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 34.52 ( $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$ ), 31.72 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 29.49-28.84 ( $(\text{CH}_2)_8$ ), 25.44 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$ ), 22.52 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ ) 14.35 ( $\text{CH}_3-$ )

## B. GRAVİMETRİK YÖNTEM İLE HESAPLANAN KOROZYON HIZI VE KOROZYON İNHİBİSYON ETKİNLİKLERİ

Metal yüzeyine adsorbe olmuş farklı konsantrasyonlardaki **2a – c** nolu di-kasyonik yüzey aktif maddelerin, korozyon testi sonucu metal kuponlardaki kütle kaybından hesaplanan korozyon hızı (K.H.) ve inhibisyon etkinliği (IE) sonuçları Tablo 4’te görülmektedir. Korozyon inhibitörlerinin doğrudan 1.0 M HCl çözeltisi içinde çözülmesi ve metal kuponların oda sıcaklığında bu korozif asit çözeltisine 24 saat süre ile daldırılması suretiyle gerçekleştirilen inhibisyon testlerinin ardından korozyon hızını hesaplamak için aşağıdaki Eş. 1 kullanılmıştır [25], [26].

$$K.H. = \frac{\Delta W}{A \times t} \quad (1)$$

Burada;  $\Delta W$ : mg cinsinden kütle kaybı, A:  $\text{cm}^2$  cinsinden metal plaka yüzey alanı, t: saat cinsinden zamana ifade etmektedir. Korozyon inhibisyon etkinliği sonuçları ise şu formülle (Eş. 2) belirlenmiştir [27].

$$\% IE = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100 \quad (2)$$

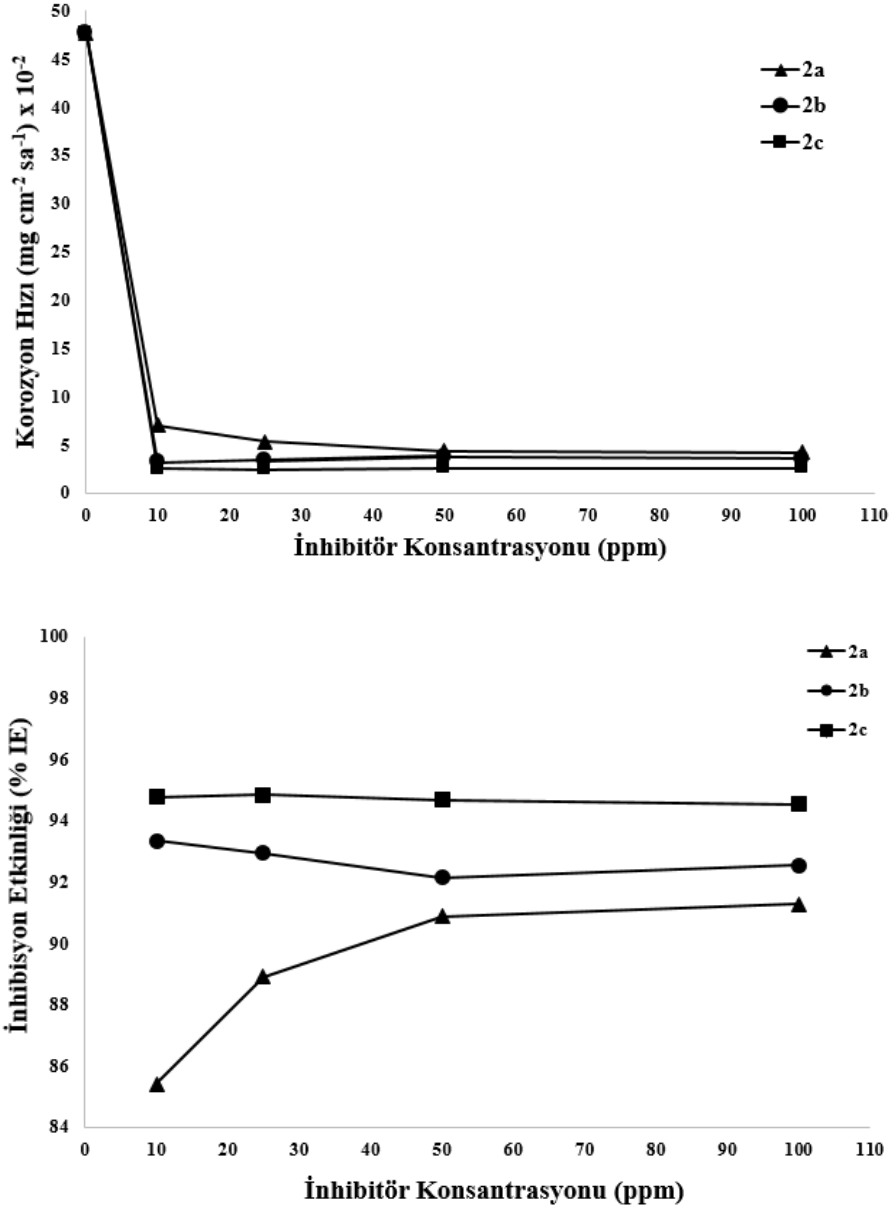
Burada; korozyonu önleme etkinliği yüzde inhibisyon etkinliği (% IE) olarak hesaplanmış olup,  $W_o$ : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin kütle kaybı,  $W$ : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin kütle kaybıdır.

**Tablo 4.** 1.0 M HCl ortamında yüzey aktif maddelerin (**2a - c** nolu bileşikler) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri.

Konsantrasyon (ppm)	Korozyon Hızı ( $\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$ ) $\times 10^{-2}$			İnhibisyon Etkinliği (% IE)		
	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>
0	47.73	47.73	47.73	—	—	—
10	6.97	3.18	2.50	85.40	93.33	94.76
25	5.30	3.37	2.46	88.89	92.94	94.84
50	4.35	3.75	2.54	90.87	92.14	94.68
100	4.17	3.56	2.61	91.27	92.54	94.52

Tablo 4’deki inhibisyon etkinliği değerlerine bakıldığında, yapısında en kısa karbon zincirini içeren **2a** nolu di-kasyonik yüzey aktif maddenin konsantrasyonu arttığında inhibisyon etkinliğinin de belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu beklenen sonuç daha önce literatürde bildirilmiş olup inhibitör konsantrasyonunun artışına bağlı olarak inhibisyon etkinliğinin de arttığı rapor edilmiştir [11], [28], [29]. Buna karşın, uzun zincirinde daha fazla karbon atomu içeren **2b** ile **2c** bileşiklerinin konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon etkinliğinin belirgin artmadığı ve her iki yüzey aktif maddenin de her bir konsantrasyonunda birbirine çok yakın inhibisyon etkinliği değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, her üç di-kasyonik yüzey aktif madde kendi aralarında kıyaslandığında, yapısında daha uzun karbon zincirine sahip bileşiğin her konsantrasyon değerinde daha çok korozyon inhibisyon sergilediği belirlenmiştir. Bileşikler arasında yapılan karşılaştırma sonucu korozyon inhibisyon etkinliklerinde **2c** > **2b** > **2a** sonucunun elde edilmesi, yüzey aktif maddeler için geçerli olan, yapısındaki karbon zincir uzunluğunun artmasıyla inhibisyon etkinliğinin de arttığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Genel olarak, daha uzun hidrokarbon zincirleri daha iyi korozyon koruması sağlamaktadır. Tablo 4’deki korozyon hızı değerlerine bakıldığında ise 0 ppm yani inhibitör içermeyen asidik korozif ortamda korozyon olayının

hızı yüksek olduğu, inhibitör içerenler de ise inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızında azalma olduğu görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere, korozyon hızı ile inhibisyon etkinliğinin birbiriyle ters orantılı olduğu açıktır. Yani korozyon hızı düşük olduğu durumda inhibisyon etkinliği yüksektir. Konsantrasyona bağlı olarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinliğindeki bu değişimler, Şekil 2’de grafiksel olarak görülebilmektedir.



Şekil 2. Konsantrasyona bağlı olarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinliğindeki değişimlerin grafiksel görünümü

### C. FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELER

Sentezlenen üç di-katyonik yüzey aktif maddeye ait kondüktometrik yöntemle belirlenen kritik misel konsantrasyon (KMK) sonuçları Tablo 5’te verilmiştir. Kondüktrometrik yöntemde, önce 30 mL saf suyun özgül iletkenliği belirlenmiştir. Daha sonra bu suya 0,5 mL 10<sup>-2</sup> M inhibitör çözeltisi ilave edilmiş ve eklenen her 0,5 mL inhibitör çözeltisinden sonra spesifik iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Her bir yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için ölçülen iletkenlikler grafiğe geçirilmiştir. İlgili grafikler Şekil 3’te verilmiştir. İletkenlikteki artışla birlikte konsantrasyonların da doğrusal bir artış gösterdiği grafiklerde görülmektedir. Konsantrasyon – iletkenlik doğrusal eğilim çizgisinde, eğimin

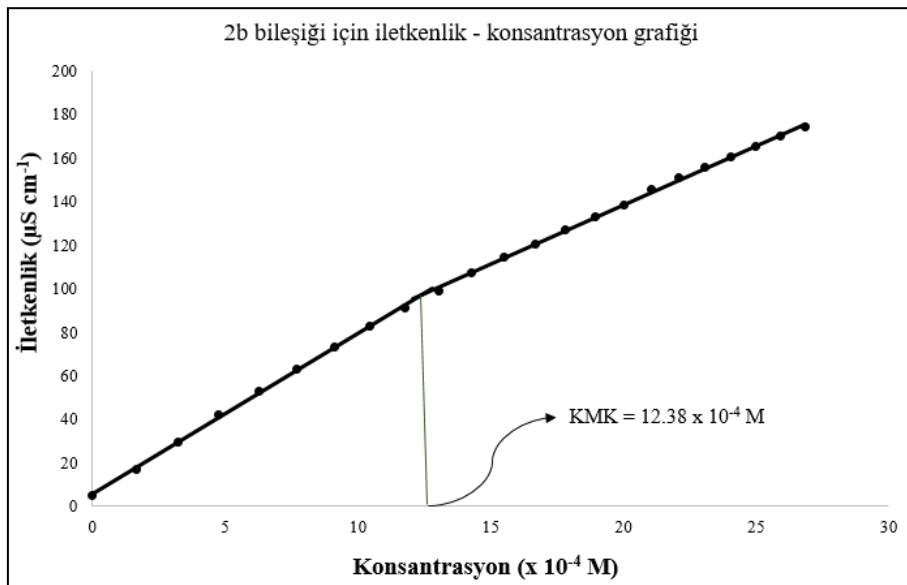
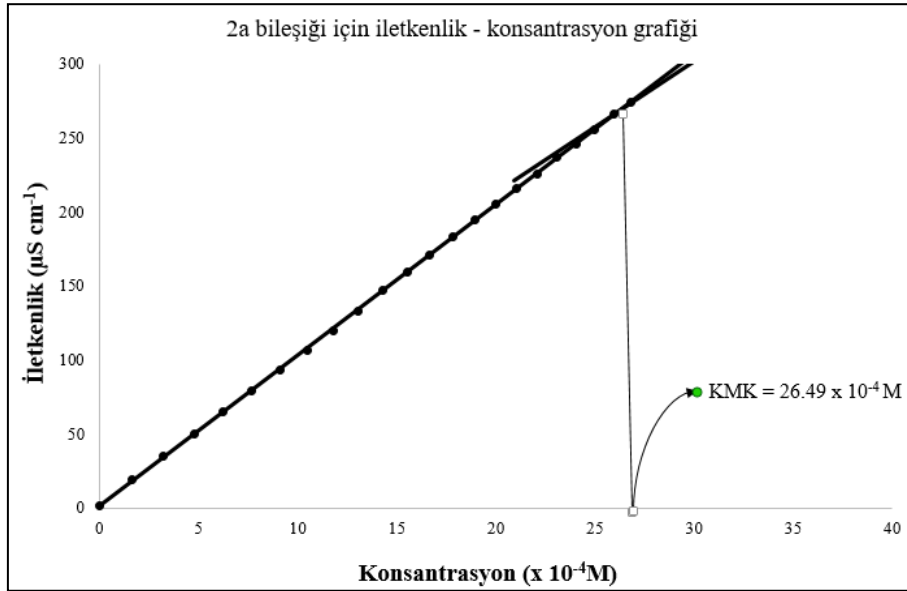
değiştigi konsantrasyon, sentezlenen yüzey aktif maddeler için kritik misel konsantrasyonu olarak belirlenmiştir [30]. İletkenlik ölçümleri 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

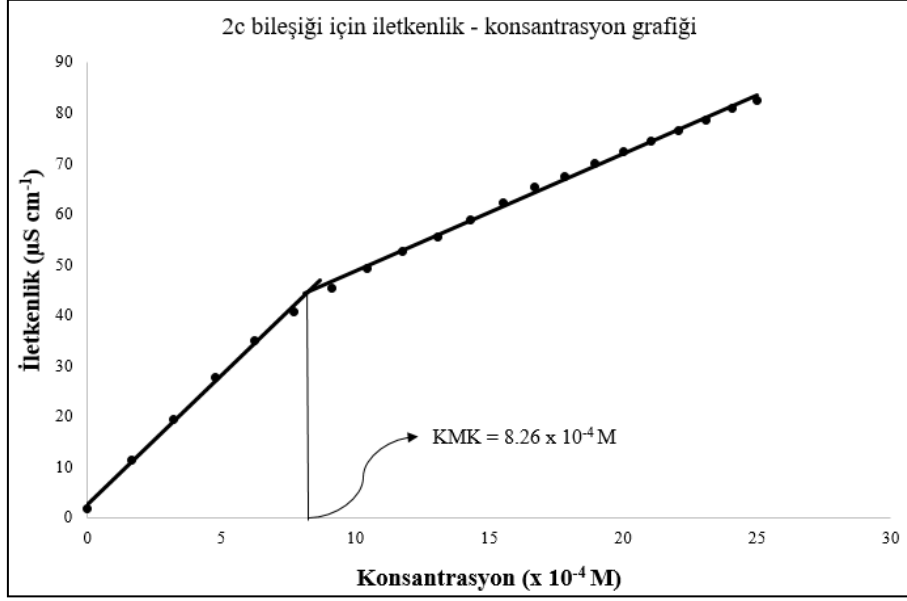
**Tablo 5.** Sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin bazı fiziksel özellikleri.

Yüzey aktif madde	KMK (x 10 <sup>-4</sup> M) <sup>a</sup>	$\gamma_{\text{KMK}}$ (dyn cm <sup>-1</sup> ) <sup>a,b</sup>	$\pi_{\text{KMK}}$ (dyn cm <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{\text{misel}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
<b>2a</b>	26.49	22.04	49.96	- 14.70
<b>2b</b>	12.38	17.62	54.38	- 16.59
<b>2c</b>	8.26	16.50	55.50	- 17.59

<sup>a</sup> 25 °C sıcaklıkta hesaplanmıştır.

<sup>b</sup> Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunda hesaplanmıştır.





Şekil 3. Konsantrasyona karşı ölçülen iletkenlik değeri grafikleri

Tablo 5 ile Şekil 3'ten görüldüğü üzere, yapısında 12 karbonlu uzun zincir içeren **2a** nolu yüzey aktif maddenin KMK değeri  $26.49 \times 10^{-4}$  M; 14 karbonlu uzun zincir içeren **2b** nolu bileşiğin KMK değeri  $12.38 \times 10^{-4}$  M; 16 karbonlu uzun zincir içeren **2c** nolu bileşik için ise KMK değeri  $8.26 \times 10^{-4}$  M olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddeler için misel oluşumunun düşük konsantrasyonlarda olduğu sonucuna varılabilir. En uzun karbon zincirine sahip olduğu için hidrofobik karakteri en fazla olan **2c** bileşiğinin KMK değeri en düşüktür. Bu da, hidrofobik karakterin artmasıyla KMK değerinin azaldığı sonucu ile uyumludur [31], [32]. Elde edilen bu sonuç, aynı zamanda Tablo 4'te verilen inhibisyon etkinliği sonuçları ile mantıksal olarak da uyumludur. Konsantrasyon artışıyla **2b** ile **2c** bileşiklerinin inhibisyon etkinliklerinin birbirine yakın çıkması KMK değerine ulaşıldığına işaretler. Halbuki **2a** nolu yüzey aktif maddenin inhibisyon etkinliği değerlerinin, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla artması KMK değerine henüz ulaşılmadığına dair bir öngörüle bulunmamıza neden olmaktadır [12].

Kritik misel konsantrasyonunun, misel oluşumu Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{misel}}$ ) değeri ile bağımlılığı vardır ve yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu azaldıkça, maddenin misel oluşturma eğilimi artmaktadır. Tablo 5'te verilen  $\Delta G_{\text{misel}}$  değerleri aşağıda görülen eşitlik (3)'teki genel bağıntı ile hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan R ideal gaz sabiti ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T mutlak sıcaklık (298 K) ve KMK ise kritik misel konsantrasyonudur. Tablodaki  $\Delta G_{\text{misel}}$  değerlerine bakıldığında, hidrofobik karakteri en fazla olan ve dolayısıyla KMK değeri en az olan **2c** nolu bileşiğin serbest enerji değeri negatif yönde daha fazla bulunmuş olması, maddenin misel oluşturma eğiliminin arttığı görüşünü doğrulamaktadır [33]. Yani, di-katyonik yüzey aktif maddeler içinde **2c** nolu olanın misel oluşturma eğilimi, diğer yüzey aktif maddelere nazaran, daha fazladır.

$$\Delta G_{\text{misel}} = RT \times \ln (\text{KMK}) \quad (3)$$

Tablo 5'te görülen üç adet di-katyonik yüzey aktif maddenin, kritik misel konsantrasyonlarına ait yüzey gerilimleri ( $\gamma_{\text{KMK}}$ ), bilinen kapiler yükselme yöntemi ile ölçülmüştür [21], [22]. Fizikokimyasal bir parametre olarak yüzey gerilimlerinin belirlenmesinin amacı, kritik misel konsantrasyonundaki sulu di-katyonik yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey aktivitesini değerlendirmektir. Tablo 5'te, **2c** nolu yüzey aktif maddenin KMK'daki yüzey geriliminin en düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç,

yapısında daha uzun hidrofobik grup içeren bileşiğin (**2c**), diğerlerinden daha iyi yüzey etkinliği özelliği sergilediğini göstermektedir. Uzun karbon zinciri kısaltıldıkça da yüzey geriliminin arttığı görülmüştür. Bu durum korozyon inhibisyon sonuçlarına da uyumlu bir şekilde yansımıştır. Yani, yüzey gerilim bulgularına göre daha iyi yüzey etkinliği gösteren bileşik **2c**, diğer di-katyonik yüzey aktif maddelere göre, metali korozyondan daha çok korumuştur.

Tablo 5'te verilmiş olan  $\pi_{cmc}$  parametresi yüzey gerilimi azalmasındaki etkinlik olarak tanımlanır ve KMK'da elde edilen yüzey basıncındaki azalma miktarını belirtmektedir [34]. Eşitlik 4'te verilen formülle hesaplanan bu değer ile, yüzey aktif maddenin, suyun yüzey gerilimini düşürmedeki etkinliği değerlendirilir [35].

$$\pi_{KMK} = \gamma_0 - \gamma_{KMK} \quad (4)$$

Burada,  $\gamma_0$  saf suyun yüzey gerilimidir (25 °C'de 72.0 dyn cm<sup>-1</sup>) ve  $\gamma_{KMK}$  kritik misel konsantrasyonundaki yüzey aktif maddenin sulu çözeltinin yüzey gerilimidir. Korozyon inhibitörü amacıyla sentezlenen bileşikler için (**2a - c**) bu değer, sırasıyla 49.96, 54.38 ve 55.50 dyn cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin sulu sistemdeki yüzey gerilimini azaltma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte,  $\gamma_{KMK}$  değeri azaldıkça  $\pi_{cmc}$  değeri arttığı için, bu değerlerin artması ile yüzey aktif maddenin aktivitesinin de arttığı anlamı çıkarılır.

Yüzey aktif maddenin belirli özelliklerinden biri de sulu çözeltilerinde köpük oluşumunun gözlenip gözlenmemesidir. Sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin köpük özellikleri köpük yüksekliği, köpürebilirlik ve köpük kararlılığı olarak incelenmiştir. Yüzey aktif maddelerin köpük parametreleri sulu çözeltideki iki konsantrasyon değerinde belirlenmiştir. Bunlar, kritik misel konsantrasyonu (KMK) ve KMK değerlerinden daha yüksek konsantrasyon olan  $1 \times 10^{-2}$  M'dir. Bu iki konsantrasyon değerinde ölçülen parametreler Tablo 6'da görülmektedir. Her bir di-katyonik yüzey aktif madde için köpürebilme yeteneği olarak kabul edilen başlangıç köpük hacimlerine bakıldığında ( $V_0$ , mL), her birinin  $1 \times 10^{-2}$  M konsantrasyondaki köpük yüksekliği ve köpük hacimlerinin, KMK'da belirlenenlere nazaran daha yüksek bulunduğu görülür. Elde edilen bu bulgu sayesinde ilk köpük yüksekliği ile köpük hacminin, yüzey aktif maddelerin konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu sonucu çıkarılır ve daha yüksek konsantrasyonda daha büyük köpük hacimleri elde edildiği bilgisine ulaşılır [24]. Bileşikler kendi aralarında kıyaslandığında ise görülmektedir ki, her iki konsantrasyon değerinde **2c** nolu katyonik yüzey aktif maddenin köpük yüksekliği ve hacmi en az bulunmuştur. Bu kıyaslama sonucunu misel kararlılığı ile açıklamak mümkündür. Şöyle ki, geleneksel yüzey aktif maddelerde, çok kararlı miseller, zayıf köpürme yeteneğine neden olur [36]. Tablo 5'te verilen  $\Delta G_{misel}$  değerlerine göre, **2c** nolu yüzey aktif madde en kararlı misel oluşturduğu için köpürme kabiliyeti zayıf olacaktır.

**Tablo 6.** Di-katyonik yüzey aktif maddelerin (**2a - c**) köpük yüksekliği, köpük hacmi ve köpük kararlılıkları

Yüzey aktif madde	Köpük yüksekliği (mm) <sup>a</sup>		Köpük hacmi (mL) <sup>a</sup>						Köpük kararlılığı (%)			
			Başlangıç		5 dk Sonra		30 dk sonra		1.0 x 10 <sup>-2</sup> M		KMK	
	$V_0^b$	$V_0^c$	$V_1^b$	$V_1^c$	$V_2^b$	$V_2^c$	5 dk sonra <sup>d</sup>	30 dk sonra <sup>e</sup>	5 dk sonra <sup>f</sup>	30 dk sonra <sup>g</sup>		
2a	98	81	80	37	70	28	66	25	87.5	82.5	75.7	67.6
2b	197	110	70	24	66	21	63	18	94.3	90.0	87.5	75.0
2c	70	40	22	14	14	9	10	8	63.6	45.4	64.3	57.1

<sup>a</sup> 25 °C 'de

<sup>b</sup> Yüzey aktif maddenin  $1.0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyonu için ölçülen köpük hacmi

<sup>c</sup> Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyon (KMK) değerinde ölçülen köpük hacmi

<sup>d</sup>  $[V_1^b / V_0^b] \times 100$

$$^e [V_2^b / V_0^b] \times 100$$

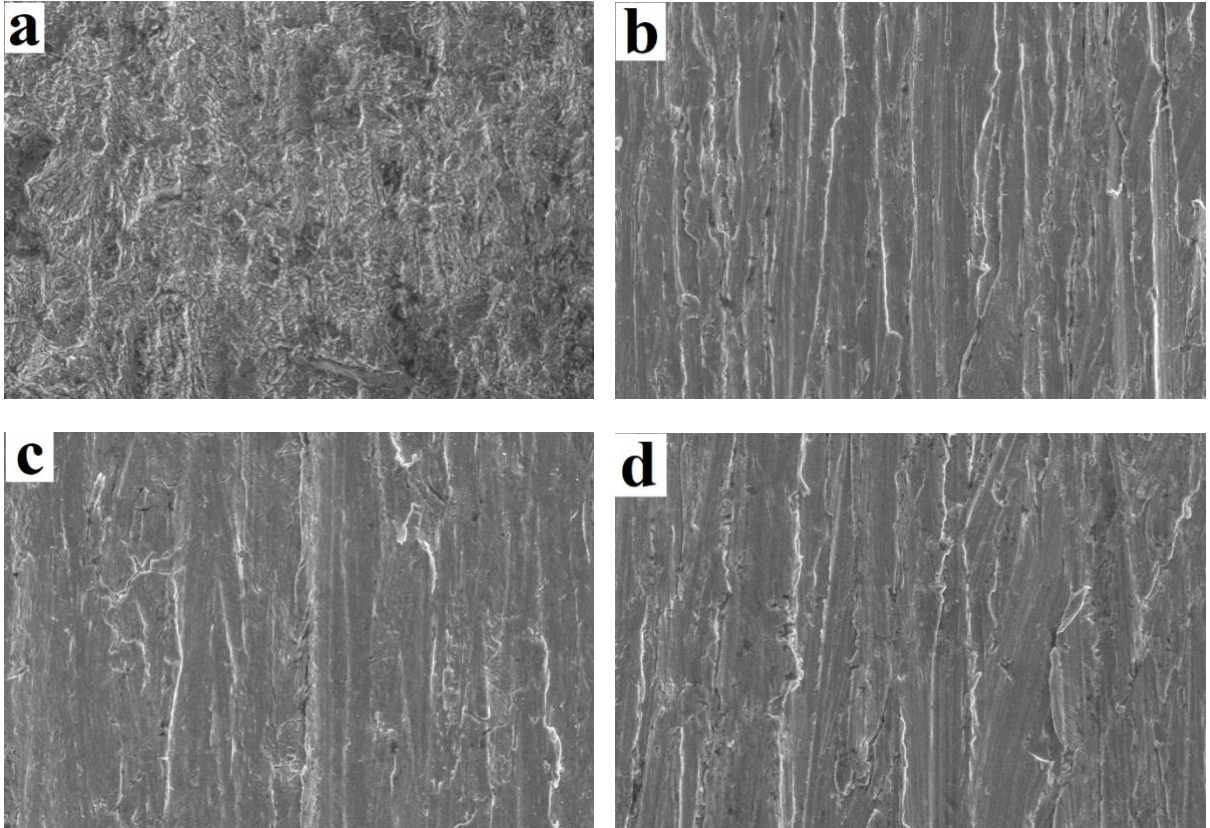
$$^f [V_1^c / V_0^c] \times 100$$

$$^g [V_2^c / V_0^c] \times 100$$

Tablo 6’da yorumlanması gereken önemli bir bulgu da köpük kararlılığıdır. İki konsantrasyon değerinde de en uzun karbon zincirine sahip **2c** inhibitörünün, köpük oluşumundan 5 ve 30 dakika sonra ölçülen köpük kararlılığı yüzdeleri en düşük çıkmıştır. Bununla birlikte üç yüzey aktif madde için, köpük oluşumundan 5 ve 30 dakika sonra ölçülen köpük kararlılığı yüzdeleri arasında önemli bir fark olmayıp birbirine yakın çıkmışlardır. Bu da, sentezlenen yüzey aktif maddelerin kalıcı köpük oluşturduğu anlamına gelmektedir.

#### D. SEM

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki metal korozyonuna karşı koyduklarını gösteren inhibisyon etkinliği sonuçlarını, taramalı elektron mikroskobu ile metal yüzeyi görüntüleri olarak desteklemek mümkündür [37], [38]. Yirmi dört saat süreyle, inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılan metal kupon yüzeylerinin, taramalı elektron mikroskobu cihazı ile çekilen 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 4’te görülmektedir. SEM görüntüleri kenar uzunlukları 2.0 cm olan kare şeklinde kesilmiş metal kuponlarda alınmış olup, oda sıcaklığında 24 saat süren korozyon testlerinin hemen ardından alınmıştır. Şekil 4–a’deki görüntüde, inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılan metal yüzeyi görülmektedir. Şekilden de görülmüyor ki; inhibitörsüz asit ortamına maruz kalan metal yüzeyinin tümünde aşınma söz konusu olup, metal yüzeyi girintili çıkıntılı ve pürüzlü bir hal almaktadır. Bu da, metal yüzeyinde korozyon olayının gerçekleştiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4–b, 4–c ve 4–d ise sırasıyla **2a**, **2b** ve **2c** inhibitörlerini içeren asit çözeltilerine oda sıcaklığında 24 saat süreyle daldırılan metal yüzeylerine ait görüntüleri göstermektedir. İnhibitörlü asit ortamına maruz kalan metal yüzeylerinde herhangi bir aşınma ve pürüzlülüğün olmadığı ve daha düz bir görünüm aldığı görülmektedir. Metal yüzeylerinde görülen çizik izleri test öncesi yapılan zımparalama işleminden kaynaklanmaktadır. Bu durum, inhibitor moleküllerinin metal yüzeyine adsorbe olarak metal yüzeyini, asidik ortamdan kaynaklı korozyona karşı koruduğunu kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.** SEM cihazı ile a) inhibitörsüz 1.0 M HCl ortamında, b) **2a** inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında, c) **2b** inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında ve d) **2c** inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında 24 saat süreyle bekletilen metal kupon yüzeylerinin çekilen yüzey görüntüleri

## IV. SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçları maddeler halinde şu şekilde sıralamak olasıdır;

- 1) Uzun zincirli yağ asitlerinden (12, 14, 16 karbonlu) yola çıkarak 3 adet di-kasyonik yüzey aktif madde sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR ve NMR) aydınlatılmıştır.
- 2) Sentezlenen yüzey aktif maddelerin, 1.0 M HCl ortamında % 85.40 – 94.84 aralığında korozyon inhibisyon etkinliği göstermeleri neticesinde, yumuşak çelik yüzeyini korozyona karşı koruduğu anlaşılmıştır.
- 3) Üç inhibitör içerisinde, **2a** bileşiğinin, beklenildiği gibi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızının belirgin bir şekilde azaldığı ve buna bağlı inhibisyon etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum için, **2a** bileşiğinin henüz kritik misel konsantrasyonuna yaklaşmadığı sonucu çıkarılabilir. Diğer iki di-kasyonik yüzey aktif madde için, bu bulgunun geçerli olmadığı ve inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak etkinliklerin birbirine çok yakın çıktığı görülmüştür. Buradan da, diğer iki inhibitörün kritik misel konsantrasyonlarına ulaştıkları söylenebilir.
- 4) İçerdikleri karbon zincir uzunluğuna bağlı olarak korozyon inhibisyon etkinlikleri sıralaması **2c** > **2b** > **2a** olarak bulunmuştur. Yapısında en uzun karbon zincirini (C<sub>16</sub>) içeren **2c** nolu di-kasyonik yüzey aktif madde, hidrofobik özelliğinin en fazla olması bakımından, adsorbe olduğu metal yüzeyine asidik korozif su moleküllerinin yaklaşmasına ve böylelikle yüzeye zarar vermesine en fazla engel olmaktadır. Bu nedendir ki, **2c** bileşiği, metal yüzeyini korozyona karşı en fazla korumuştur.
- 5) Her üç di-kasyonik yüzey aktif madde için belirlenen KMK ve bu konsantrasyondaki yüzey gerilimi ( $\gamma_{KMK}$ ) ile misel oluşumu Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{misel}}$ ) değerlerinden ele geçen bulgular, korozyon inhibisyon sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kritik misel konsantrasyonu ile bu konsantrasyondaki yüzey geriliminin en düşük çıkması ve  $\Delta G_{\text{misel}}$  değerine göre en kararlı misel oluşturması açısından, **2c** nolu yüzey aktif madde için, yüzey aktivitesinin en iyi olduğu yorumunun yapılmasına yol açmıştır. Ortaya çıkan bu yorumun korozyon inhibisyon sonuçlarına da yansdığı görülmüştür.
- 6) Yüzey aktivitesinin en iyi olduğu saptanan en uzun karbon zincirli **2c** nolu bileşik, en kararlı misel oluşturduğu için köpüklenme özellikleri en zayıf çıkmıştır.
- 7) İnhibisyon etkinliği sonuçlarını desteklemek amacıyla, 100 ppm inhibitör içeren korozif çözeltiye 24 saat süre ile daldırılan metal yüzeylerinde SEM cihazı ile yüzey görüntüleri alınmıştır. İnhibitör içermeyen korozif ortama daldırılan metal yüzeyi görüntüsü ile karşılaştırıldığında, her bir di-kasyonik yüzey aktif maddeyi içeren asidik ortama daldırılmış metal yüzeyinde korozyon ürünlerinden kaynaklanan pürüzlülüğün olmadığı görülmüştür. Bu durum ise, her üç inhibitörün korozyona karşı etkin olduklarını ispatlamıştır.

## V. KAYNAKLAR

[1] J. O'm. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry Fundamentals of Electrodeics*, 2'nd ed., vol. 2A, New York, USA: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000, pp. 806–846.



- [2] M. Erbil, *Korozyon İlkeler ve Önlemler*, Ankara, Türkiye: Poyraz Ofset, 2012 ss. 373.
- [3] M. A. Quaraishi, A. F. Ansari, and D. Jamal, "Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid," *Materials Chemistry and Physics*, vol.77, pp. 687–690, 2002.
- [4] Ü. Ergun, D. Yüzer, and K. C. Emregül, "The inhibitory effect of bis-2,6-(3,5-dimethylpyrazolyl)pyridine on the corrosion behaviour of mild steel in HCl solution," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 109, no. (2-3), pp. 492–499, 2008.
- [5] E. M. Sherif, "Corrosion inhibition in 2.0 M sulfuric acid solutions of high strength maraging steel by aminophenyl tetrazole as a corrosion inhibitor," *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 190–196, 2014.
- [6] B. Doğru Mert, M. E. Mert, G. Kardaş, ve B. Yazıcı, "Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 4265–4272, 2011.
- [7] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, and H. Moradi, "Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow," *Corrosion Science*, vol. 78, pp. 138–150, 2014.
- [8] R. Solmaz, E. Altunbaş, ve G. Kardaş, "Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, pp. 796–801, 2011.
- [9] M. Erbil, *Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması* Ankara, Türkiye: Segem, 1984, ss. 3–146.
- [10] R. Karthikaiselvi, and S. Subhashini, "Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline)," *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 16, pp. 74–82, 2013.
- [11] S. Öztürk, "Synthesis and corrosion inhibition effects of quinazolin-(3H)-4-one derivatives containing long-chain pyridinium salts on carbon steel in 1.5 M HCl," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 53, no. 5, pp. 920–927, 2017.
- [12] A. Yıldırım, S Öztürk, and M. Çetin, "Novel amide-based cationic surfactants as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, pp. 13–23, 2013.
- [13] L. Feng, C. Yin, H. Zhang, Y. Li, X. Song, Q. Chen, and H. Liu, "Cationic gemini surfactants with a bipyridyl spacer as corrosion inhibitors for carbon steel," *ACS Omega*, vol. 3, 18990–18999, 2018.
- [14] H. M. Abd El-Lateef, M. A. Abo-Riya, and A. H. Tantawy, "Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactantson carbon steel pipelines in acid pickling processes," *Corrosion Science*, vol. 108, pp. 94–110, 2016.
- [15] D. Asefi, M. Arami, and N. M. Mahmoodi, "Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 794–800, 2010.
- [16] M. A. Hegazy, E. M. S. Azzam, N. G. Kandil, A. M. Badawi, and R. M. Sami, "Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some new amphoteric and di-cationic surfactants in acidic solution by chemical and electrochemical methods," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 19, pp. 861–871, 2016.
- [17] S. Öztürk, "Synthesis of quinazoline derivative di-cationic surfactants and their corrosion protection of mild steel in acidic media," *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 55, no. 2, pp. 245–249, 2019.
- [18] S. Öztürk, "Synthesis and corrosion inhibition behavior of novel amide-based quarternary di-cationic surfactants on carbon steel in HCl solutions," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 54, No. 5, pp. 953–962, 2018.

- [19] Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming—Technical delivery conditions, German version EN 10130:2006, DIN (Deutsches Institut für Normung e.V.) Standart, 2007.
- [20] S. Öztürk, “Düşük karbon çeliğinin asidik ortamdaki korozyonuna karşı inhibitör özelliği gösteren 4-okso-kinazolin türevi katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi,” *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 22, s. 3, ss. 986–1000, 2018.
- [21] S. Sugden, “The determination of surface tension from the rise in capillary tubes,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 119, pp. 1483–1492, 1921.
- [22] W. Martino, J. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, and J. Wilkes, “Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids,” *Green Chemistry*, vol. 8, pp. 390–397, 2006.
- [23] M. A. El-Sukkary, A. A. El-Sawy, and F. El-Dib, “Synthetic detergents from crude rice-brain oil,” *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, vol. 15, pp. 317–321, 1987.
- [24] E. Kuliszewska, and L. Brecker, “Gemini surfactants foam formation ability and foam stability depends on spacer length,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 17, pp. 951–957, 2014.
- [25] H. Abdelrazik, M. Mona, and H. A. Rehim, “Surface active hyperbranched polyamideester as a corrosion inhibitor for carbon steel in both neutral and acidic media,” *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 62, pp. 95–102, 2015.
- [26] M. Lashgari, M. R. Arshadi, and M. Biglar, “Comparative studies of some heterocyclic compounds as corrosion inhibitors of copper in phosphoric acid media,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 197, pp. 1303–1314, 2010.
- [27] H. Gerengi, M. M. Solomon, S. Öztürk, A. Yıldırım, G. Gece, and E. Kaya, “Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitron against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches,” *Materials Science & Engineering C*, vol. 93, pp. 539–553, 2018.
- [28] L. G. Qiu, A. J. Xie, and Y. H. Shen, “A novel triazole-based cationic gemini surfactant: synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 269–273, 2005.
- [29] I. Aiad, M. A. Riya, S. M. Tawfik, and M. A. Abousehly, “Protection of carbon steel against corrosion in hydrochloric acid solution by some synthesized cationic surfactants,” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 52, pp. 339–347, 2016.
- [30] P. Tyagi, and R. Tyagi, “Synthesis and physico-chemical properties of novel dialkyl diphosphate gemini surfactants based on octadecanol,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, pp. 848–855, 2011.
- [31] K. Taleb, M. Mohamed-Benkada, N. Benhamed, S. Saidi-Besbes, Y. Grohens, and A. Derdour, “Benzene ring containing cationic gemini surfactants: Synthesis, surface properties and antibacterial activity,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 241, pp. 81–90, 2017.
- [32] S. Öztürk, S. Okay, and A. Yıldırım, “Synthesis, anticorrosion, antibacterial, and antifungal activity of new amphiphilic compounds possessing quinazolin-4(3H)-one scaffold,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 69, no. 11, pp. 2205–2214, 2020.
- [33] I. Aiad, M. M. El-Sukkary, E. A. Soliman, M. Y. El-Awady, and S. M. Shaban, “Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by some cationic surfactants,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3524–3535, 2014.
- [34] S. Öztürk, A. Yıldırım, G. Gece, and H. Türkdemir, “Flexible semicrown ether-linked symmetric cationic gemini surfactants: Synthesis and evaluation as catalysts for acceleration of diastereoselective [3 + 2] cycloaddition reaction in reversed phase micellar media,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 22, pp. 197–208, 2019.

- [35] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, 2nd ed., New York, USA: John Wiley & Sons, 1989, pp. 84.
- [36] S. G. Oh, and D. O. Shah, “The effect of micellar lifetime on the rate of solubilization and detergency in sodium dodecyl sulfate solutions, *Journal of American Oil Chemists' Society*, vol. 70, no. 7, pp. 673–678, 1993.
- [37] S. Öztürk, A. Yıldırım, M. Çetin and M. Tavashı, “Synthesis of quaternary, long-chain *N*-alkyl amides and their corrosion inhibition in acidic media, *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 17, pp. 471–481, 2014.
- [38] S. Öztürk, M. M. Özkazanlı, İ. Akyıldız, T. Kara, and F. Çelik, “Asidik ortamda korozyon inhibitörü görevi üstlenen üç pozitif azot atomu içeren tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi,” *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, s. 21, ss. 669–679, 2021.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Erzincan Karaerik Üzümü (*Vitis vinifera* L. 'Karaerik')'nün Fenolik Asit İçeriğinin Belirlenmesi

 Nesrin COLAK\*

Biyoloji Bölümü, Fen Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ncolak@ktu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1121156

### Öz

Bu çalışmada Erzincan İli'ne özgün 'Karaerik' (*Vitis vinifera*) üzümü potansiyel olarak yetiştiriciliğinin yapıldığı altı farklı popülasyondan (Üzümlü, Bayırbağ, Karakaya, Pişkidağ, Göller Köyü ve Çağlayan-Yamaçlı) toplanmıştır. Toplanan üzüm örneklerinin fenolik asit (FA) içerikleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi-diyot array dedektör (HPLC-DAD) kullanılarak tüm meyve, kabuk ve çekirdek düzeyinde taze ağırlık (TA) düzeyinde çalışılmıştır. Tüm meyvede toplam çözünebilir serbest FA içeriği ( $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ TA}$ ) 2123,91 (Karakaya) ile 4481,48 (Pişkidağ) arasında, ester konjuge FA içeriği 5091,12 (Çağlayan-Yamaçlı) ile 11111,19 arasında, glikozit konjuge FA içeriği ise 2051,22 (Karakaya) ile 4001,33 (Pişkidağ) arasında değişiklik göstermiştir. Kabuk FA içeriği sırasıyla ile 1394,89 (Göllerköyü) – 4912,19 (Pişkidağ), 46852,63 (Karakaya) – 80318,86 (Pişkidağ) ve 6429,38 (Karakaya) – 18558,63 (Pişkidağ) arasında değiştiği belirlenmiştir. Çekirdekte ise FA içeriği sırasıyla 806,30 (Bayırbağ) – 1038,23 (Pişkidağ), 3134,15 (Bayırbağ) – 4768,07 (Pişkidağ) ve 2574,72 (Karakaya) – 3957,23 (Pişkidağ) arasında değiştiği belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlara göre, FA içeriği meyvenin kabuk kısmında tüm meyve ve çekirdeğe kıyasla popülasyon düzeyinde istatistikî olarak önemli ( $p < 0,05$ ) farklılıklar sergilemiştir. Ayrıca Pişkidağ popülasyonu tüm meyve, kabuk ve çekirdek fenolik asitleri bakımından diğer popülasyonlara kıyasla ön plana çıkmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Karaerik, *Vitis vinifera*, Fenolik asit

## Determination of Phenolic Acid Content of Different Populations of Erzincan Karaerik Grape Berry (*Vitis vinifera* L. 'Karaerik')

### ABSTRACT

In this study, 'Karaerik' (*Vitis vinifera*) grape was collected from six different populations potentially grown (Üzümlü, Bayırbağ, Karakaya, Pişkidağ, Göllerköyü and Çağlayan-Yamaçlı) in Erzincan. Phenolic acid (PA) contents of collected grape samples were studied at fresh weight (FW) at the level of whole fruit, skin and seed using high performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD). Total soluble free PA content ( $\text{mg } 100 \text{ g}^{-1} \text{ FW}$ ) in whole fruit ranged from 2123.91 (Karakaya) to 4481.48 (Pişkidağ), ester conjugated PA content ranged between 5091.12 (Çağlayan-Yamaçlı) to 11111.19, glycoside conjugated PA content ranged between 2051.22 (Karakaya) and 4001.33 (Pişkidağ). It was determined that skin PA content ranged between 1394.89 (Göllerköyü) – 4912.19 (Pişkidağ), 46852.63 (Karakaya) – 80318.86 (Pişkidağ) and 6429.38 (Karakaya) – 18558.63 (Pişkidağ) respectively. In the seed, the PA content was determined to range between 806.30 (Bayırbağ) – 1038.23 (Pişkidağ), 3134.15 (Bayırbağ) – 4768.07 (Pişkidağ) and 2574.72 (Karakaya) – 3957.23 (Pişkidağ) respectively. According to all these results, PA content showed statistically significant ( $p < 0.05$ ) differences at the population level in the skin of the fruit compared to the whole fruit and the seed. Also, Pişkidağ population stands out compared to other populations in terms of whole fruit, skin and seed phenolic acids.

**Keywords:** Karaerik, *Vitis vinifera*, Phenolic acid

## I. GİRİŞ

Sürdürülebilir tarım, insanların gıda ihtiyacını karşılayabilmenin yanında çevreyi ve doğal kaynakları korumak ve yenilenmeyen kaynakları en verimli şekilde kullanarak doğal biyolojik döngüleri kontrol etmek olarak tanımlanmaktadır [1]. Ancak artan nüfus oranı ve küresel ısınma etkisi ile değişen iklim koşulları sonucu bitki çeşitliliği, verimli arazi alanı ve tarımda verim azalmaktadır. Dünya nüfusunun besin ihtiyacının karşılanmasında, sürdürülebilir tarıma ihtiyaç duyulmakla birlikte, mevcut rakamlara göre 2050 yılına kadar 10 milyar olacağı tahmin edilen toplam nüfus, sürdürülebilir tarımı zor durumda bırakmaktadır. Sonuç olarak gelecek nesillerde nüfusun büyük bir bölümünün yetersiz gıda ve tatlı su kaynağı tehdidi ile karşılaşacağı tahmin edilmektedir. Şimdiye kadar geliştirilen tarım ürünlerinin verimini artırmaya yönelik uygulanan tarım stratejileri, değişen çevresel koşullar, dengesiz beslenme ya da besin eksikliği dikkate alındığında yeni tarım ürün çeşitleri geliştirmeye ve var olanların kalitesini artırmaya yönelik olmalıdır [2]–[5].

Dünyanın karasal yüzeyinin yaklaşık %38'ini kaplayan tarım alanları [6] günümüzde dünya nüfusunun büyük bir çoğunluğunun gıda ihtiyacını karşılamaktadır. Türkiye, dünyada yedinci en büyük tarım ürünü üreticisi konumundadır ve sahip olduğu coğrafi konumundan dolayı sulu ve kuru tarıma çok elverişlidir, tropik bahçe bitkileri dışında tüm meyve ve sebzelerin yetişmesine olanak sağlayan bir iklime sahiptir [7]. Bağcılık için de en uygun iklim kuşağında bulunan ülkemiz, köklü bir bağcılık kültürüne sahiptir. Yaz ayları nemli ve yağışlı geçen Karadeniz kıyıları hariç Ülkemizin tamamında bağcılık faaliyetlerine rastlanılmakla beraber üretimde ilk sırayı Ege Bölgesi almaktadır [8]. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2021 yılında ülkemizde 4 milyon 200 bin ton üzüm üretimi gerçekleşmiştir [9]. Ülkemizde yaklaşık 1200 çeşit şaraplık, şıralık, kurutmalık ve sofralık üzüm çeşidi yetiştirilmektedir [10]. Kuzeydoğu Anadolu Tarım Bölgesi içerisinde yer alan Erzincan İli'nde yetiştirilen 'Karaerik' (*Vitis vinifera*) üzümü ülkemizin ilk ve tek patentli üzüm çeşidi olma özelliğine sahiptir [11].

Erzincan'ın Üzümlü İlçesi'nde yaygın olarak yetiştirilen 'Karaerik' üzümü (Cimin üzümü), mayhoş bir tada ve kendine has bir aromaya sahiptir. Siyah renkli, basık oval şeklinde, yaklaşık 300-400 gr salkım ağırlığına sahip bir üzüm çeşididir [12]. 'Karaerik' üzümü sofralık üzüm olarak değerlendirilmesinin yanında, pekmez, pestil ve köme yapımında da kullanılmaktadır. Ayrıca bu üzüm çeşidinden aromalı maden suyu da üretilmektedir [13]. Yapılan çalışmalarda 'Karaerik' üzümünün bağışıklık sisteminini güçlendirdiği, toksik maddelerin vücuttan atılmasına yardımcı olduğu, yağlı maddelerin damarlarda birikimini engellediği, potansiyel kalp hastalık riskini azalttığı, kansızlığa iyi geldiği rapor edilmiştir [14]–[16]. 'Karaerik' üzümünün terapötik etkileri, içermekte olduğu yüksek miktardaki polifenollerinden kaynaklanmaktadır [16]. Fenolik bileşiklerin içeriğini etkileyen en önemli faktör genetik çeşitliliğidir. Bunun yanında, bağcılık uygulamaları, toprak koşulları ve iklim gibi çevresel koşullar ve patojen saldırıları da üzümün yetiştiriciliğini etkilemektedir [17].

Genel olarak üzümlerde bulunan önemli (poli)fenolik bileşikler fenolik asitler, flavan-3-oller, flavonoller, antosiyaninler, proantosiyanidinler ve stilbenlerdir. Fenolik bileşiklerin miktarı ve bileşimi üzümün türüne, çeşidine, olgunluğuna ve meyve üzerinde bulunduğu kısma (kabuk, iç kısım, çekirdek) göre değişiklik göstermektedir [17], [18]. Fenolik asitler hidroksisünamik (C6-C3) ve hidroksibenzoik asitler (C6-C1) olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Serbest form ve glikozit formlarının yanında, tartarik, treonik, şikimik ve

kuinik asit ile ester formunda bulunabilirler [19]. En yaygın bulunan hidroksibenzoik asitler vanilik, siyringik ve gallik asit, hidroksisinamik asitlerde ise ferulik, *p*-kumarik ve kafeik asittir [17]. Çalışmamızda Erzincan İli Üzümlü İlçesi ile civar beldelerindeki farklı popülasyonlardan toplanan ‘Karaerik’ üzümünün tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımlarındaki serbest, ester konjuge ve glikozit konjuge formda fenolik asit içeriği değişimini popülasyon düzeyinde karşılaştırmalı olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

## **II. GEREÇ VE YÖNTEMLER**

### **A. BİTKİ MATERYALİNİN SAĞLANMASI**

Erzincan ‘Karaerik’ (*Vitis vinifera*) üzümü meyveleri, yetiştiriciliğinin en yüksek düzeyde yapıldığı Erzincan İli’nin Üzümlü İlçe’si ile birlikte ilçenin Bayırbağ, Karakaya, Pişkidağ, Göller köyü belde ve köylerinden ve Çağlayan İlçesi’nden olmak üzere toplam 6 popülasyondan (üzüm bağı) ve her popülasyonu temsilen 15 bireyden örneklenerek yapıldı. Toplanan üzüm örnekleri üzerindeki olası bitkisel ya da hayvansal kalıntılardan arındırılmak koşuluyla su ile yıkandıktan sonra sıvı azot (-196 °C) ile muamele edildi ve analizler için -80°C’de muhafaza edildi.

### **B. MEYVE ÖZÜTLERİNİN ELDE EDİLMESİ**

Fenolik asit ekstraksiyonu ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi-diyot array dedektör (HPLC-DAD) kullanılarak fenolik asitlerin belirlenmeleri Lago-Vanzela vd. [20], Herмосín-Gutiérrez vd. [21] ve Bouafia vd. [22]’ne göre biraz değiştirilerek yapıldı. Öncelikle 100 x 2 adet üzümün ayıklandıktan (çürük, olgunlaşmamış, vb.) sonra taze ağırlıkları alındı ve üzümler yıkandı. İlk parti (100 adet x 1)’ye ait üzümlerin kabukları ve çekirdekleri ayıklandı ve -80°C’de 12 saat bekletildi. İkinci partiye ait üzüm örnekleri (100 adet) ise tüm meyve olarak homojenizasyona hazırlandı. Örnekler 500’er mL metanol:su:formik asit (50:48:1,5, h/h) içeren çözücü karışımında üç tekrarlı olarak homojenize edildi ve santrifüjlendi (2500 x g’de 5°C’de 20 dk, Hermle Z 326 K, Hermle Labortechnik, Wehingen, Tuttlingen, Germany). Metanol bir rotary evaporatör (Laborata 4003, Heidolph Instruments, Schwabach, Germany) kullanılarak 38 °C’de vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan sulu kısım liyofilizatör (Christ alpha 1-2 LD, Osterode am Harz, Germany) yardımıyla tamamen kuruluğa kadar uçuruldu.

### **C. FENOLİK ASİT İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ**

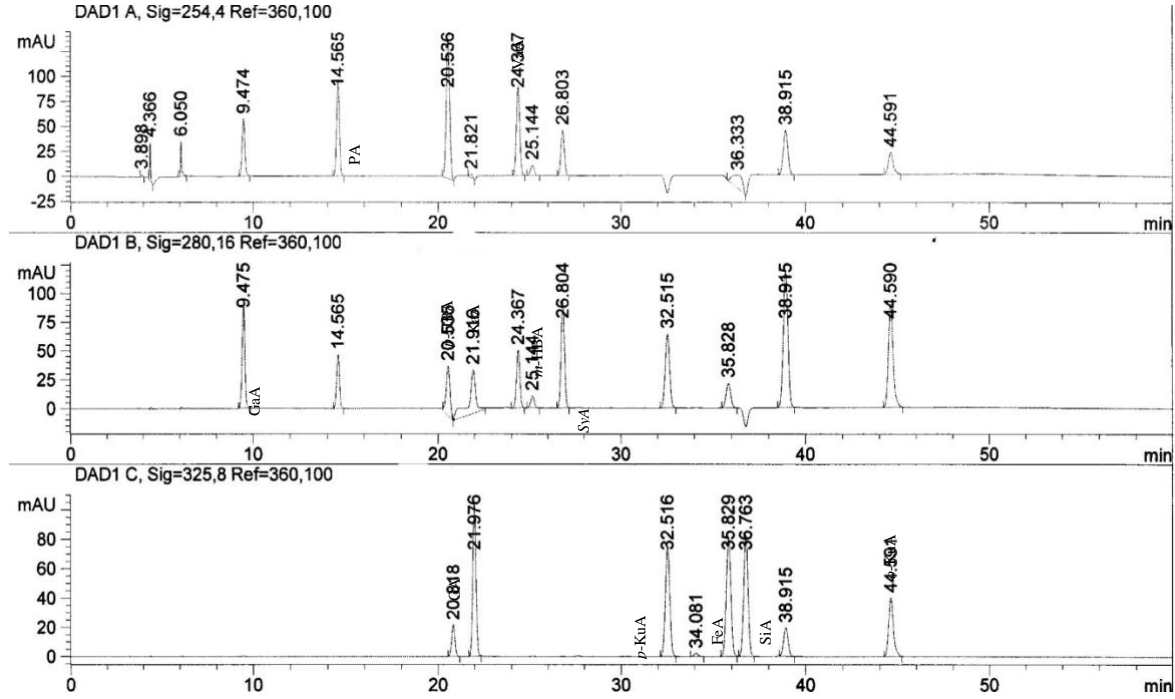
Kuru ham ekstreler 2 N NaOH ve 1 N HCl ile çözüldükten sonra 3 defa dietil eter ile ekstre edildi ve azot gazı kullanılarak organik faz kurutuldu. Kuru örnekler %80 metanol (h/h)’de çözündürüldükten sonra 0,22 µm por büyüklüğünde filtreden geçirilerek ve HPLC’de ölçüme hazır hale getirildi.

Fenolik asit içeriği DAD dedektörü, dörtlü bir HPLC pompası, mikro vakum degazörü (MVD), UV/VIS dedektör, termostatik kolon bölmesi (TTC) ve standart mikro ve hazırlayıcı otoörnekleyici ile donatılmış bir Agilent 1100 HPLC (Palo, Alto, CA, USA) ile belirlendi. Kolon sıcaklığı 35 °C olan Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 kolon (4.6 mm × 250 mm, 5-µm parçacık boyutu) kullanıldı. Fenolik asitlerin belirlenmesi için üç farklı dalga boyu seçildi; 214 nm için *p*-hidroksibenzoik asit (*p*-HBA), *m*-hidroksibenzoik asit (*m*-HBA) ve vanilik asit (VaA), 280 nm için gallik asit (GaA), prokateşik asit (PA), kafeik asit (CaA) ve siyringik asit (SyA), 325 nm için gentisik asit (GA), *p*-kumarik asit (*p*-CoA), ferulik asit (FeA), *o*-kumarik asit (*o*-CoA) ve *m*-kumarik asit (*m*-CoA) fenolik asitleri belirlendi. Metanol ve su olmak üzere iki farklı mobil faz kullanıldı (Şekil 1)[22].

### **D. İSTATİSTİK ANALİZLER**

Tüm veriler tek yönlü bir varyans analizine (ANOVA) tabi tutuldu. Bileşiklerin içeriklerindeki farklılıkların önemi, anlamlılık eşiği  $p < 0,05$  olan Duncan’ın Çoklu Aralık Testi (IBM SPSS

Statistics V22.0) kullanılarak değerlendirildi. Temel bileşen analizini (PCA) gerçekleştirmek için SigmaPlot (version V14.5, Systat Software, Inc., San Jose, CA, USA) kullanıldı.



Şekil 1. 'Karaerik' üzümünün tüm meyve kısmına ait fenolik asitlerin temsili HPLC-DAD kromatogramı.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

'Karaerik' üzüm çeşidinin tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımlarında vanilik asit (VaA), gallik asit (GaA), protokateşik asit (PA), *p*-hidroksibenzoik asit (*p*-HBA), *m*-hidroksibenzoik asit (*m*-HBA), siyringik asit (SyA), gentisik asit (GA), *p*-kumarik asit (*p*-KuA), *o*-kumarik asit (*o*-KuA), ferulik asit (FeA), sinamik asit (SiA), kafeik asit (KaA) olmak üzere toplamda 12 farklı fenolik asidin varlığı HPLC-DAD ile belirlenmiştir (Şekil 1). Tüm meyve kısmına ait farklı formlardaki (serbest, ester ve glikozit) bireysel fenolik asit (FA) içeriği Tablo 1 ve toplam FA içeriği (bireysel FA toplamı olarak) Şekil 2'de verilmiştir. Tablo 1'e göre serbest formda en yüksek miktarda içerilen fenolik asit GA olup, içeriği 1229,99 (Karakaya popülasyonu) – 3179,44 mg 100 g<sup>-1</sup> TA (Pişkidağ popülasyonu) arasında (ort. 2035,25 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) bulunmuştur. Yine serbest formda ikinci derecede yüksek miktarda içerilen FA ise *m*-HBA (ort. 550,89 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) olmuştur. Çözünebilir ester konjuge form FA'ler arasında *p*-KuA ortalama 3079,41 mg 100 g<sup>-1</sup> TA, glikozit konjuge form FA'ler arasında ise *m*-HBA ortalama 836,68 mg 100 g<sup>-1</sup> TA ile en yüksek değerde belirlenen fenolik asitler olmuştur. Üzüm çeşitlerinin tüm meyve kısmında FA formlarının tümünde en yüksek toplam FA ( $\Sigma$ FA) içeriğine sahip popülasyonun Pişkidağ olduğu belirlenmiştir. En düşük içerikteki fenolik asitlerin ise Karakaya popülasyonundan toplanan üzüm örneklerinde olduğu ortaya konulmuştur.

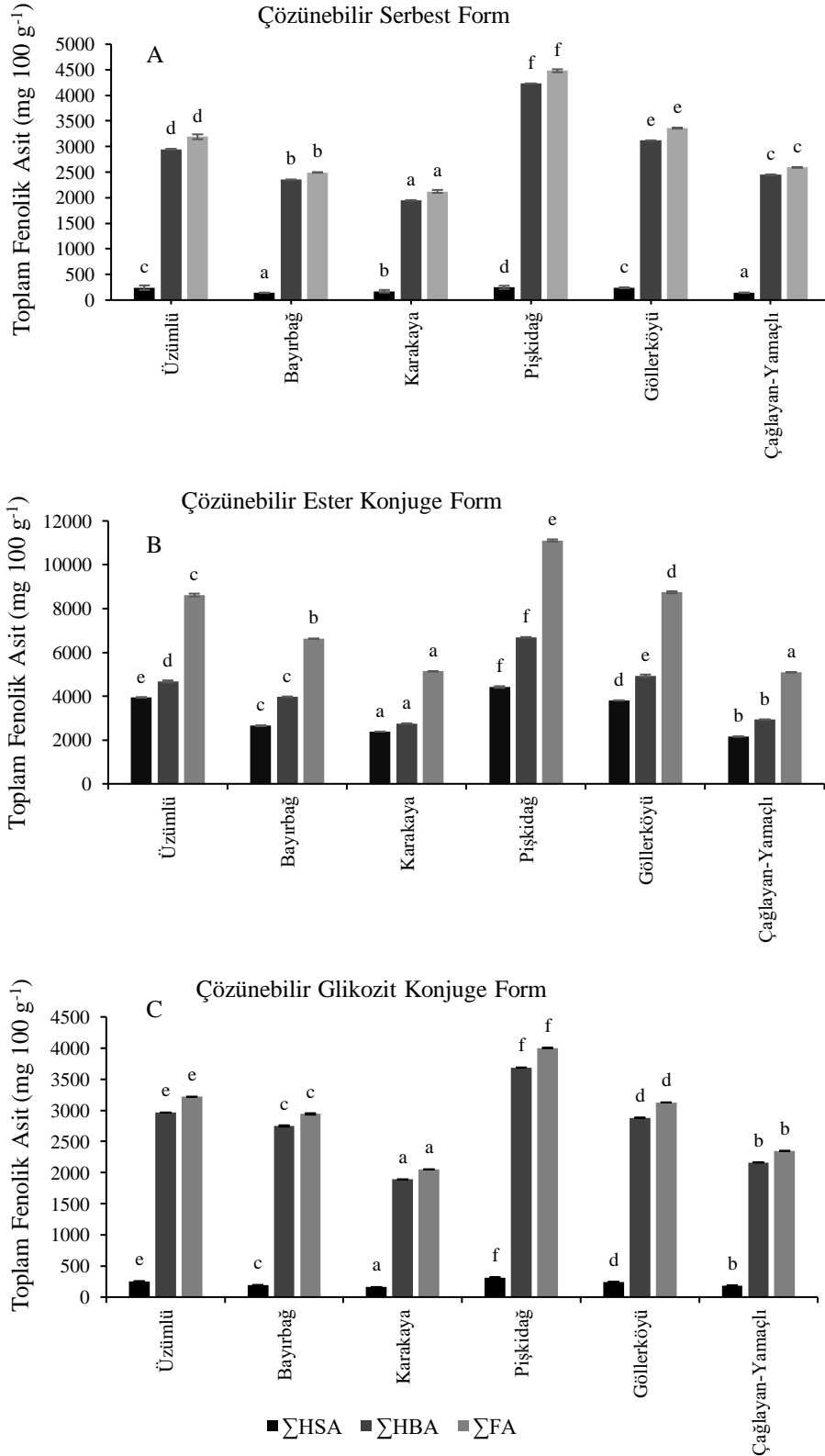
Erzincan İli'nin başta Üzümlü İlçe'si olmak üzere toplam altı potansiyel popülasyondan toplanan üzüm örneklerinde genel olarak *m*-HBA kabuk kısmında tüm FA formlarında en yüksek miktarda içerilen fenolik asit olarak belirlenmiştir (Tablo 2). *m*-HBA içeriğinin kabuk kısmında serbest formda 41,76 – 4257,65 mg 100 g<sup>-1</sup> TA (ort. 2555,25 mg 100 g<sup>-1</sup> TA),

çözünabilir konjuge ester formda 33859,48 – 58351,51 mg 100 g<sup>-1</sup> TA (ort. 42378,77 mg 100 g<sup>-1</sup> TA), çözünabilir glikozit konjuge formda 3749,41 – 10226,97 mg 100 g<sup>-1</sup> TA

**Tablo 1.** 'Karaerik' (*V. vinifera*) üzüm çeşidinde tüm meyvenin çözünabilir serbest, ester konjuge ve glikozit konjuge formlardaki fenolik asit içeriği (mg 100 g<sup>-1</sup> TA). Her değer ortalama ± standart hata olarak belirtilmiştir (n=3). Karşılaştırma için tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) kullanılmıştır. Her kolon kendi içinde karşılaştırılmıştır.

Fenolik Asit	Üzümlü	Bayırbağ	Karakaya	Pışkıdağ	Göllerköyü	Çağlayan-Yamaçlı	Ortalama	Aralık
<b>Çözünabilir Serbest Form</b>								
VaA	47,96 ± 1,54c	47,00 ± 0,74c	38,93 ± 0,89a	57,74 ± 0,69d	38,91 ± 0,50a	41,92 ± 0,60b	45,41	38,91 – 57,74
GaA	138,97 ± 0,01c	152,36 ± 0,62d	170,97 ± 0,17e	216,34 ± 0,02f	125,28 ± 0,10a	129,76 ± 0,21b	155,61	138,97 – 216,34
PA	21,69 ± 0,59d	18,05 ± 0,15c	14,72 ± 0,28a	30,68 ± 0,21f	24,18 ± 0,21e	17,28 ± 0,55b	21,10	14,72 – 30,68
p-HBA	38,32 ± 0,18f	21,28 ± 0,32b	22,56 ± 0,44c	17,73 ± 0,61a	24,83 ± 0,28d	31,66 ± 0,42e	26,06	17,73 – 38,32
m-HBA	516,83 ± 3,19c	546,28 ± 13,98d	470,66 ± 9,55b	726,79 ± 7,52f	605,02 ± 11,62e	439,76 ± 0,17a	550,89	439,76 – 726,79
SyA	25,74 ± 1,25d	9,61 ± 0,30c	3,73 ± 0,30b	3,86 ± 0,10b	2,03 ± 0,06a	3,62 ± 0,01b	8,10	2,03 – 25,74
GA	2158,84 ± 41,38d	1558,02 ± 19,69b	1229,99 ± 15,72a	3179,44 ± 30,69f	2300,42 ± 7,85e	1784,79 ± 6,45c	2035,25	1229,99 – 3179,44
p-KuA	46,28 ± 0,64e	32,67 ± 0,23d	30,09 ± 0,34c	47,71 ± 1,00f	25,06 ± 0,86b	17,97 ± 0,49a	33,30	17,97 – 47,71
o-KuA	26,55 ± 0,50c	20,69 ± 0,34a	24,02 ± 0,17b	38,90 ± 0,32d	50,44 ± 0,55e	26,82 ± 0,11c	31,24	20,69 – 50,44
FeA	49,38 ± 0,92e	31,65 ± 0,27c	38,64 ± 0,54d	73,77 ± 0,69f	17,13 ± 0,20a	26,57 ± 0,35b	39,52	17,13 – 73,77
SiA	81,27 ± 1,25d	36,30 ± 1,51a	57,62 ± 2,22c	53,12 ± 0,14b	115,57 ± 1,63e	52,50 ± 1,40b	66,06	36,30 – 115,57
KaA	39,06 ± 2,22e	20,50 ± 0,10ab	21,94 ± 0,10b	35,42 ± 0,38d	31,33 ± 0,83c	19,88 ± 0,10a	28,02	19,88 – 39,06
<b>Çözünabilir Ester Konjuge Form</b>								
VaA	982,39 ± 12,64e	64,68 ± 0,86a	95,33 ± 2,24b	277,15 ± 6,41d	132,63 ± 0,32c	91,55 ± 0,52b	273,96	64,68 – 982,39
GaA	748,17 ± 2,76e	370,65 ± 6,17b	291,34 ± 0,28a	672,84 ± 0,85d	593,84 ± 13,48c	297,68 ± 2,28a	495,76	291,34 – 748,17
PA	50,37 ± 0,18c	44,14 ± 0,48b	60,79 ± 0,19d	94,75 ± 0,17f	62,52 ± 0,77e	41,36 ± 0,29a	58,99	41,36 – 94,75
p-HBA	49,45 ± 0,16f	43,56 ± 1,54b	22,15 ± 0,15c	25,42 ± 0,26d	18,83 ± 0,30b	15,78 ± 0,27a	29,20	15,78 – 49,45
m-HBA	2416,75 ± 43,32b	2813,02 ± 2,84c	2127,64 ± 11,42a	4742,32 ± 11,33e	3586,86 ± 36,46d	2166,66 ± 8,70a	2975,54	2127,64 – 4742,32
SyA	9,64 ± 0,18b	7,83 ± 0,17a	26,01 ± 0,38d	41,07 ± 0,92e	18,89 ± 18,89c	19,43 ± 19,43c	20,48	7,83 – 41,07
GA	419,52 ± 6,40c	630,02 ± 0,41e	128,06 ± 2,13a	836,62 ± 7,94f	522,52 ± 2,82d	299,93 ± 1,39b	472,78	128,06 – 630,02
p-KuA	3717,12 ± 15,65e	2539,36 ± 4,02c	2261,45 ± 1,93b	4267,55 ± 34,61f	3674,17 ± 8,87d	2016,81 ± 0,66a	3079,41	2016,81 – 4267,55
o-KuA	91,66 ± 0,66f	33,24 ± 0,22b	40,71 ± 0,71c	72,34 ± 0,65e	61,17 ± 1,50d	31,54 ± 0,28a	55,11	31,54 – 91,66
FeA	27,70 ± 0,10d	22,47 ± 0,54c	17,34 ± 0,27a	40,01 ± 0,42f	28,65 ± 0,64e	20,41 ± 0,26b	26,09	17,34 – 40,01
SiA	9,20 ± 0,10a	20,54 ± 0,14e	13,96 ± 0,10b	20,23 ± 0,39e	18,42 ± 0,19d	14,51 ± 0,31c	16,14	9,20 – 20,54
KaA	97,09 ± 1,14f	35,24 ± 0,95c	49,88 ± 0,52d	20,89 ± 20,89a	23,57 ± 0,29b	75,46 ± 0,74e	50,35	20,89 – 97,09
<b>Çözünabilir Glikozit Konjuge Form</b>								
VaA	73,41 ± 0,46d	267,46 ± 1,86f	46,81 ± 0,29a	91,31 ± 0,57e	71,35 ± 0,45c	53,57 ± 0,34b	100,65	46,81 – 267,46
GaA	919,39 ± 0,22e	442,06 ± 5,32a	586,24 ± 0,14b	1143,58 ± 1,27f	893,55 ± 2,87d	670,93 ± 1,56c	775,96	442,06 – 1143,58
PA	114,78 ± 1,17d	385,07 ± 2,57f	73,19 ± 7,74a	142,77 ± 1,45e	111,56 ± 1,35c	83,76 ± 1,85b	151,86	73,19 – 385,07
p-HBA	18,94 ± 1,57c	236,65 ± 7,84e	12,08 ± 0,12a	23,56 ± 0,20d	18,41 ± 0,15c	13,82 ± 0,12b	53,91	12,08 – 236,65
m-HBA	950,91 ± 10,33e	661,92 ± 9,95b	606,34 ± 6,59a	1182,78 ± 12,85f	924,18 ± 10,04d	693,93 ± 7,54c	836,68	606,34 – 1182,78
SyA	5,40 ± 0,24c	15,61 ± 0,19e	3,44 ± 0,15a	6,71 ± 0,30d	5,25 ± 0,23c	3,94 ± 0,18b	6,72	3,44 – 15,61
GA	880,50 ± 12,03e	739,63 ± 15,53c	561,44 ± 7,67a	1095,20 ± 14,97f	855,74 ± 11,69d	642,55 ± 8,78b	795,84	561,44 – 1095,20
p-KuA	131,86 ± 0,91e	107,40 ± 1,59c	84,06 ± 0,58a	164,01 ± 1,13f	128,15 ± 0,88d	96,22 ± 0,66b	118,62	84,06 – 164,01
o-KuA	55,62 ± 1,08d	29,42 ± 0,65a	35,47 ± 0,69b	69,18 ± 1,34e	54,05 ± 1,05d	40,59 ± 0,79c	47,39	29,42 – 69,18
FeA	9,48 ± 0,12e	3,27 ± 0,17a	6,04 ± 0,08b	11,79 ± 0,15f	9,21 ± 0,12d	6,92 ± 0,09c	7,78	3,27 – 11,79
SiA	10,94 ± 0,14e	3,77 ± 0,20a	6,98 ± 0,08b	13,61 ± 0,17f	10,63 ± 0,14d	7,98 ± 0,10c	8,99	3,77 – 13,61





**Şekil 2.** Farklı 'Karaerik' (*V. vinifera*) üzüm popülasyonlarına ait tüm meyvenin toplam (A) serbest, (B) çözünabilir ester konjuge ve (C) çözünabilir glikozit konjuge formlardaki fenolik içerikleri. Karşılaştırma için tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) kullanılmıştır. Her kolon kendi içinde karşılaştırılmıştır. ΣHSA: Toplam Hidroksisünamik Asitler; ΣHBA: Toplam Hidroksibenzoik Asitler; ΣFA: Toplam Fenolik Asitler

(ort. 5545,34 mg 100 g<sup>-1</sup> ta) arasında değiştiği belirlenmiştir. Diğer önemli ikinci derecede yüksek miktarda içerilen çözünebilir serbest formdaki FA ise KaA (ort. 638,55 mg 100 g<sup>-1</sup> ta) olarak belirlenmiştir. Her iki FA en yüksek miktarda Pişkidağ popülasyonundan hasat edilen örneklerde, en düşük miktarda ise Bayırbağ popülasyonundan hasat edilen örneklerde tespit edilmiştir. Protokateşik asit (PA, ort. 86,71 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) ve SiA (96,81 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) ise bu popülasyonlardan hasat edilen üzüm örneklerinde en düşük miktarlarda içerilen çözünebilir serbest formdaki FA'ler olarak kaydedilmiştir.

Tablo 2'de 'Karaerik' üzümü kabuk kısmında SiA ve KaA'lerin (ort. 99,36 ve 116,16 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) özünebilir konjuge ester formdaki, SyA ve *p*-HBA'lerin (ort. 59,57 ve 143,74 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) ise çözünebilir konjuge glikozit formlardaki en düşük miktarda içerilen FA'ler olduğu görülmektedir. şekil 2 ise, Pişkidağ popülasyonunun toplam FA'leri en yüksek miktarda içeren (özünebilir ester konjuge form hidroksisinasamik asit ( $\Sigma$ HSA) hariç) 'Karaerik' örnekleme popülasyonu olduğunu göstermektedir. Göllerköyü'nün en düşük miktarda toplam çözünebilir serbest formdaki FA içeriğine sahip popülasyon olduğu, Karakaya'nın ise en düşük miktarda toplam çözünebilir ester ve glikozit form FA içeriğine sahip 'Karaerik' örnekleme popülasyonları olduğu belirlenmiştir (şekil 3).

'Karaerik' üzümünün çekirdeğine ait bireysel FA içeriği Tablo 3'te ve toplam FA içeriği ise şekil 3'te verilmiştir. *m*-HBA ve GaA (ort. 303,94 ve 237,73 mg 100 g<sup>-1</sup> TA) ekirdekte çözünebilir serbest formda en yüksek miktarda içerilen FA'lerdir. Gallik asit çekirdekte çözünebilir ester konjuge form ve glikozit konjuge formlarda en yüksek miktarda içerilen FA olmuştur. İçeriğin sırasıyla 1383,57 (Bayırbağ popülasyonu) – 2079,91 mg 100 g<sup>-1</sup> TA (Karakaya popülasyonu) ve 1391,48 (Karakaya popülasyonu) – 2300,15 mg 100 g<sup>-1</sup> TA (Pişkidağ Popülasyonu) arasında değiştiği kaydedilmiştir. Pişkidağ tüm meyve ve kabuk kısımlarında olduğu gibi tohum kısmına ait  $\Sigma$ FA içeriğin en yüksek belirlendiği Karaerik popülasyonudur (şekil 4).

Çalışmamıza benzer şekilde diğer siyah üzüm çeşitlerinin tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımlarının fenolik asit içeriği çeşit bazında farklılık gösterdiği birçok çalışmada rapor edilmiştir [23]-[27]. Ancak bu çalışmalarda, FA içerikleri serbest form ya da toplam serbest ve bağlı formlarda belirlendiği rapor edilmiştir. Önceki çalışmalarla kıyaslandığında, üzümde FA içeriği çözünebilir serbest, çözünebilir ester konjuge form ve çözünebilir glikozit konjuge formlarda ilk defa mevcut çalışmada 'Karaerik' üzümünde belirlenmiştir.

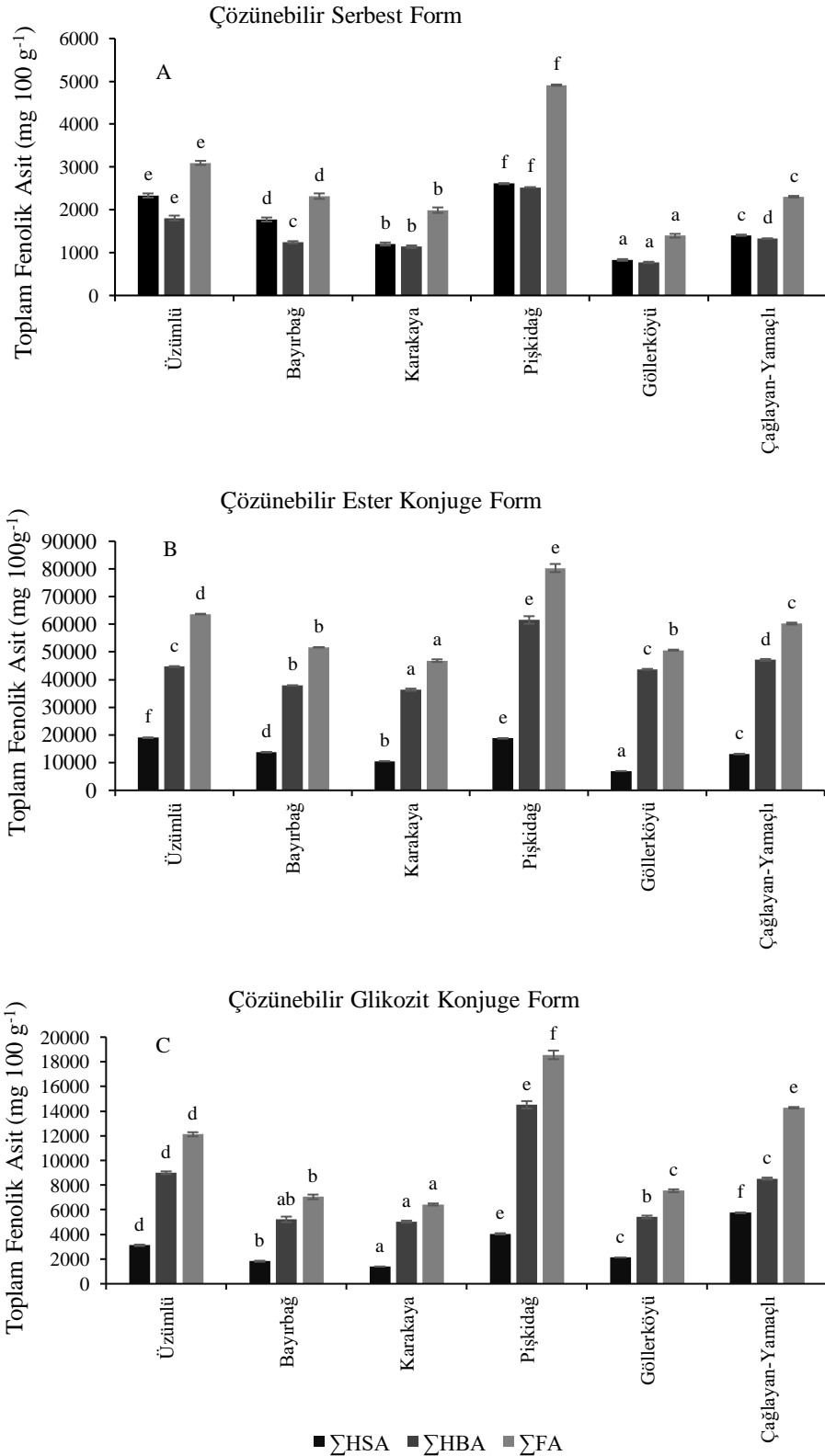
Mota vd. [24] dört farklı sofralık üzüm eşidinin (Alponse Lavallee, Cardinal, Dona Maria ve Muscat Hamburg) ekirdek, kabuk ve i kısımların fenolik asit içeriklerini karşılaştırdıkları bir çalışmada, GaA, PA, klorojenik asit (KlA), KuA ve KaA olmak üzere beş farklı FA'in varlığını rapor etmişlerdir. Bu araştırıcılar [24] üzümlerin çekirdek kısmında yalnızca GaA (ort. 18,57  $\mu$ g/g ta) ve PA (12,73  $\mu$ g/g ta)'leri, 'Dona Maria' eşidinin kabuk kısmında ise KlA (19,0  $\mu$ g/g ta) ve KuA (2,2  $\mu$ g/g ta)'leri belirlemişlerdir. Ancak, iç kısmında ise herhangi bir fenolik asidin varlığını rapor etmemişlerdir.

Erzincan İli'nin Üzümlü İlçesi'nden dokuz farklı 'Karaerik' klonunun çekirdek, i ve kabuk kısımlarında *p*-KuA, KaA, SyA, GaA, FeA, VaA ve KlA olmak üzere toplamda yedi farklı FA belirlenmiştir [25]. Çekirdek 101,68 mg/100 g TA ile kabuk ve iç kısma kıyasla daha yüksek miktarda GaA içeriğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Kabuk kısmında belirlenen SyA'in en yüksek miktarda içerilen FA olduğu ve miktarın ise klonlar arasında 51,1 – 73,6 mg/100 g TA arasında değiştiği bu çalışmada gösterilmiştir. Ayrıca bizim sonuçlarımızın

aksine, iç kısma ait FA içerikleri çok düşük düzeyde belirlenmiş olup [25] mevcut çalışmanın sonuçlarıyla istatistiksel olarak karşılaştırılmak için uygun bulunmamıştır.

**Tablo 2.** Karaerik (*V. vinifera L.*) üzüm çeşidinde kabuk kısmına ait çözünebilir serbest, ester konjuge ve glikozit konjuge form fenolik asit içeriği (mg 100 g<sup>-1</sup> TA), Her değer ortalama ± standart hata olarak belirtilmiştir (n=3), Karşılaştırma için tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) kullanılmıştır, Her kolon kendi içinde karşılaştırılmıştır.

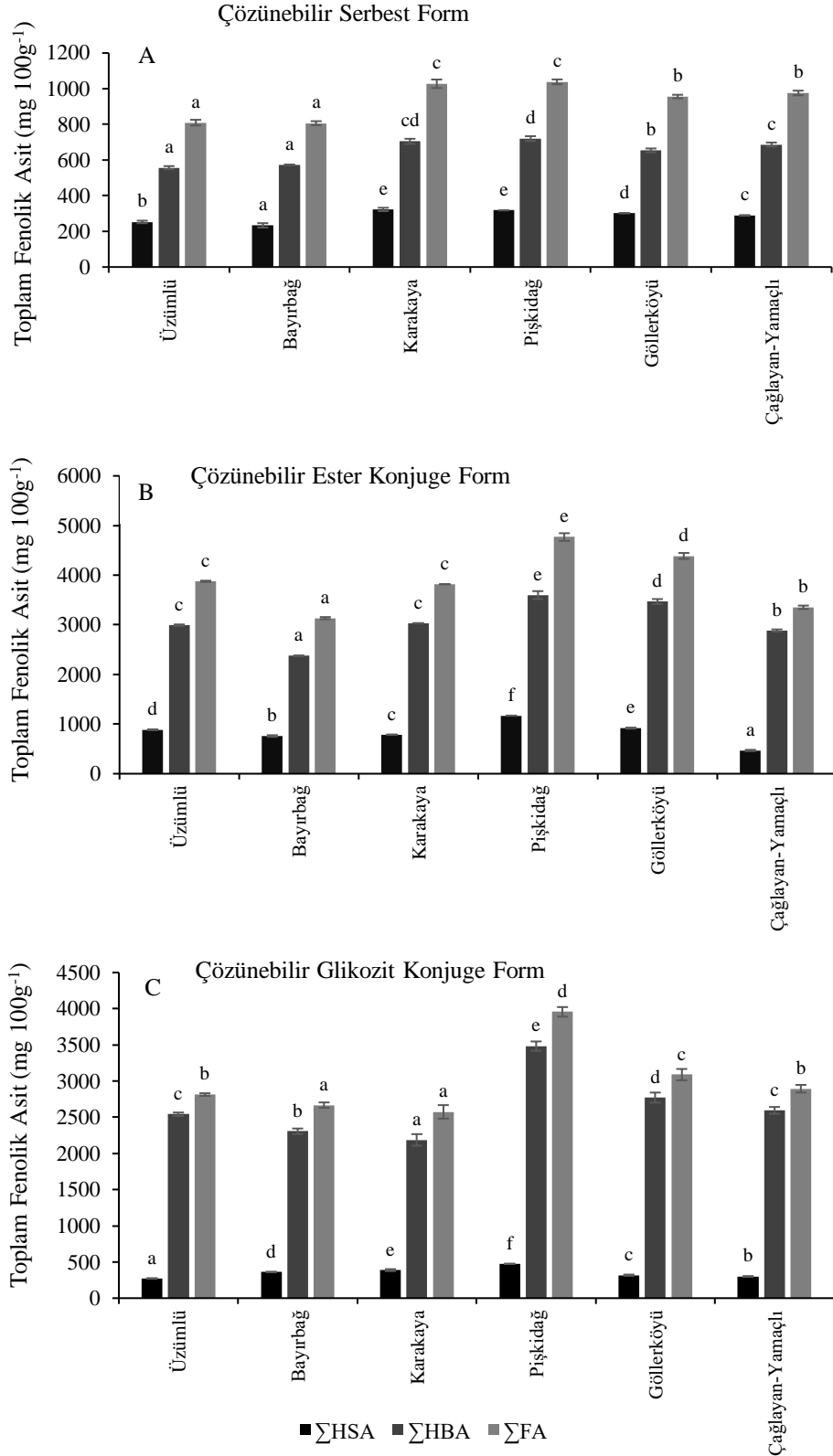
Fenolik Asitler	Üzümlü	Bayırbağ	Karakaya	Pişkidag	Göllerköyü	Çağlayan-Yamaçlı	Ortalama	Aralık
<b>Çözünebilir Serbest Form</b>								
VaA	360,93 ± 5,05f	292,88 ± 15,80e	104,36 ± 3,60b	179,74 ± 3,72d	88,37 ± 6,28a	145,65 ± 5,07c	195,32	88,37 – 360,93
GaA	78,18 ± 2,52a	82,65 ± 5,16a	129,37 ± 11,09c	151,63 ± 7,44d	85,92 ± 2,91a	110,10 ± 4,12b	106,31	78,18 – 151,63
PA	117,30 ± 7,52c	61,76 ± 2,99a	68,27 ± 1,53a	120,55 ± 4,96c	65,81 ± 0,15a	86,58 ± 8,28b	86,71	61,76 – 120,55
p-HBA	216,26 ± 1,23b	134,23 ± 1,93a	232,13 ± 13,92b	1534,29 ± 3,41e	294,15 ± 20,83c	493,65 ± 7,72d	484,12	134,23 – 1534,29
m-HBA	246,22 ± 7,49b	41,76 ± 3,32a	3906,24 ± 95,99d	4257,65 ± 44,94e	3439,70 ± 148,22c	3439,94 ± 109,25c	2555,25	41,76 – 4257,65
SyA	660,15 ± 14,87d	96,37 ± 5,29a	101,79 ± 5,04ab	126,59 ± 7,33c	113,89 ± 3,52bc	94,81 ± 8,86a	198,93	94,81 – 660,15
p-KuA	526,14 ± 8,59d	532,36 ± 20,33d	63,25 ± 4,14ab	86,64 ± 7,39c	58,23 ± 4,29a	79,87 ± 6,30bc	224,41	58,23 – 532,36
o-KuA	378,38 ± 2,03f	314,19 ± 16,52e	280,06 ± 2,95d	196,21 ± 1,18c	120,08 ± 5,08a	163,59 ± 0,22b	242,09	120,08 – 378,38
FeA	1046,70 ± 57,61e	696,08 ± 8,81d	346,61 ± 3,68b	224,24 ± 4,65a	207,50 ± 7,53a	426,17 ± 5,59c	491,22	224,24 – 1046,70
SiA	98,32 ± 3,07c	54,49 ± 3,50a	205,00 ± 6,72d	80,69 ± 2,22b	56,52 ± 1,27a	85,85 ± 6,87b	96,81	54,49 – 205,00
KaA	285,24 ± 1,62b	177,04 ± 2,54a	306,18 ± 18,36b	2023,72 ± 4,97e	387,98 ± 27,47c	651,12 ± 10,17d	638,55	177,04 – 2023,72
<b>Çözünebilir Ester Konjuge Form</b>								
VaA	2012,68 ± 99,94e	680,53 ± 4,44a	643,36 ± 19,51a	1288,70 ± 28,66c	1841,26 ± 9,26d	1101,63 ± 4,96b	1261,36	643,36 – 2012,68
GaA	871,44 ± 5,40c	606,14 ± 14,40a	840,87 ± 1,08b	1209,11 ± 5,31d	608,67 ± 4,72a	834,86 ± 7,82b	828,51	606,14 – 1209,11
PA	281,54 ± 2,92d	198,72 ± 6,03b	217,02 ± 2,51c	332,47 ± 3,78e	109,81 ± 0,59a	375,23 ± 1,59f	252,56	109,81 – 375,23
p-HBA	262,79 ± 1,42c	159,97 ± 2,01b	748,16 ± 5,72f	342,46 ± 1,41d	19,70 ± 0,86a	708,69 ± 3,29e	373,63	19,70 – 748,16
m-HBA	41133,46 ± 86,36c	35768,77 ± 105,27b	33859,48 ± 393,75a	58351,51 ± 1354,50e	41106,59 ± 162,90c	44052,85 ± 308,77d	42378,77	33859,48 – 58351,51
SyA	124,97 ± 0,88e	468,78 ± 0,31f	18,66 ± 0,36a	24,72 ± 1,71b	37,48 ± 0,14c	54,47 ± 3,08d	121,51	18,66 – 468,78
p-KuA	17712,30 ± 81,26f	12695,54 ± 47,34d	9652,30 ± 41,72b	17517,14 ± 99,23e	6004,53 ± 28,55a	12393,15 ± 9,01c	12662,49	6004,53 – 17712,30
o-KuA	333,39 ± 2,66f	366,71 ± 1,06e	301,81 ± 3,98d	801,63 ± 3,82c	549,91 ± 4,06a	434,63 ± 7,07b	464,68	301,81 – 801,63
FeA	749,33 ± 22,19f	522,80 ± 3,68e	449,25 ± 10,79d	160,22 ± 7,59c	85,61 ± 0,66a	106,73 ± 0,72b	345,66	85,61 – 749,33
SiA	144,11 ± 2,73c	93,47 ± 0,36a	107,68 ± 0,58d	159,43 ± 1,49b	44,89 ± 1,82a	46,57 ± 1,06b	99,36	44,89 – 159,43
KaA	56,99 ± 1,51b	104,67 ± 2,18c	14,05 ± 0,40a	131,46 ± 1,31d	244,36 ± 0,86f	145,43 ± 3,05e	116,16	14,05 – 244,36
<b>Çözünebilir Glikozit Konjuge Form</b>								
VaA	711,21 ± 19,73c	197,58 ± 3,63a	196,19 ± 6,71a	1306,34 ± 23,11d	232,37 ± 15,45b	2280,84 ± 27,96e	820,75	196,19 – 2280,84
GaA	389,48 ± 2,05d	250,81 ± 7,57a	261,59 ± 2,07b	881,85 ± 0,51e	348,37 ± 10,39c	972,49 ± 2,65f	517,43	250,81 – 972,49
PA	773,33 ± 17,10d	619,02 ± 11,11b	259,48 ± 0,26a	1938,21 ± 15,91f	707,16 ± 34,93c	869,64 ± 14,10e	861,14	259,48 – 1938,21
p-HBA	53,27 ± 0,85b	71,70 ± 1,48c	70,97 ± 1,68c	56,51 ± 0,62b	48,79 ± 2,40a	561,22 ± 3,66d	143,74	48,79 – 561,22
m-HBA	7010,60 ± 113,77c	4037,26 ± 252,18ab	4223,95 ± 78,25b	10226,97 ± 287,30d	4023,84 ± 90,79ab	3749,41 ± 76,23a	5545,34	3749,41 – 10226,97
SyA	61,66 ± 2,69d	38,66 ± 1,77b	22,44 ± 0,18a	99,61 ± 9,21f	48,18 ± 1,07c	86,84 ± 8,06e	59,57	22,44 – 99,61
p-KuA	2359,70 ± 66,92d	1459,18 ± 19,61c	641,28 ± 3,43a	2785,72 ± 9,24e	1203,51 ± 14,97b	4178,67 ± 36,09f	2104,68	641,28 – 4178,67
o-KuA	268,01 ± 4,37f	68,19 ± 4,02e	151,33 ± 10,68d	309,79 ± 26,76c	94,82 ± 5,00a	558,61 ± 8,54b	241,79	68,19 – 558,61
FeA	252,28 ± 10,29d	171,18 ± 2,82b	215,13 ± 10,21c	336,75 ± 0,78e	112,39 ± 2,36a	417,35 ± 0,60f	250,85	112,39 – 417,35
SiA	208,45 ± 1,79c	70,19 ± 6,79a	171,57 ± 2,41d	155,99 ± 0,77b	198,97 ± 2,37a	294,31 ± 5,72b	183,25	70,19 – 294,31
KaA	30,38 ± 4,75a	60,15 ± 6,33b	215,45 ± 2,06c	460,9 ± 11,47e	523,37 ± 7,41f	306,06 ± 8,51d	266,05	30,38 – 523,37



**Şekil 3.** Farklı karaerik (*V. vinifera*) üzüm popülasyonlarına ait kabuk kısımlarının toplam (A) çözünabilir serbest, (B) çözünabilir ester konjuge ve (C) çözünabilir glikozit konjuge fenolik içerikleri. Karşılaştırma için tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) kullanılmıştır. Her kolon kendi içinde karşılaştırılmıştır. ΣHSA: Toplam Hidroksisünamik Asitler; ΣHBA: Toplam Hidroksibenzoik Asitler; ΣFA: Toplam Fenolik Asitler.

**Tablo 3.** Karaerik (*V. vinifera*) üzüm çeşidinde tohum kısmına ait çözünebilir serbest, ester konjuge ve glikozit konjuge form fenolik asit içeriği (mg 100 g<sup>-1</sup> TA), Her değer ortalama ± standart hata olarak belirtilmiştir (n=3). Karşılaştırma için tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) kullanılmıştır. Her kolon kendi içinde karşılaştırılmıştır.

Fenolik Asitler	Üzümlü	Bayırbağ	Karakaya	Pişkidag	Göllerköyü	Çağlayan-Yamaçlı	Ortalama	Aralık
<b>Çözünebilir Serbest Form</b>								
VaA	42,71 ± 0,95b	36,17 ± 5,59a	51,15 ± 0,47d	48,68 ± 1,40cd	44,44 ± 2,55bc	41,88 ± 4,23b	44,17	36,17 – 51,15
GaA	153,26 ± 4,81a	220,38 ± 14,22b	276,37 ± 11,59c	267,72 ± 11,59c	226,45 ± 0,61b	282,22 ± 5,51c	237,73	153,26 – 282,22
PA	39,25 ± 1,39ab	36,71 ± 0,45a	43,00 ± 4,40bc	50,44 ± 0,18d	44,53 ± 1,54c	42,41 ± 3,81bc	42,72	36,71 – 50,44
p-HBA	32,99 ± 0,22d	16,78 ± 0,10b	23,93 ± 2,50c	9,30 ± 0,80a	31,93 ± 1,62d	8,92 ± 0,36a	20,64	8,92 – 32,99
m-HBA	288,69 ± 1,48ab	262,61 ± 7,32a	310,26 ± 27,49b	344,08 ± 11,98c	306,67 ± 13,88b	311,31 ± 16,05b	303,94	262,61 – 344,08
p-KuA	46,24 ± 4,43ab	41,30 ± 3,60a	51,46 ± 1,12bc	55,23 ± 5,01c	52,03 ± 1,64bc	54,23 ± 6,43c	50,08	41,30 – 55,23
o-KuA	39,99 ± 0,81b	38,36 ± 0,37a	51,75 ± 0,10e	53,28 ± 1,25f	49,22 ± 0,37d	47,03 ± 0,62c	46,61	38,36 – 53,28
FeA	47,06 ± 0,24a	42,47 ± 2,94a	57,75 ± 2,86b	56,07 ± 2,04b	55,42 ± 2,51b	53,06 ± 4,03b	51,97	42,47 – 57,75
SiA	48,36 ± 1,08b	42,49 ± 2,18a	79,78 ± 1,99d	60,07 ± 2,43c	59,43 ± 0,21c	56,59 ± 2,31c	57,79	42,49 – 79,78
KaA	71,07 ± 0,55a	69,03 ± 3,09a	82,09 ± 3,35bc	93,36 ± 3,75d	85,85 ± 4,40c	78,37 ± 2,38b	79,96	69,03 – 93,36
<b>Çözünebilir Ester Konjuge Form</b>								
VaA	122,87 ± 2,23d	75,20 ± 2,71b	116,77 ± 1,81c	166,10 ± 3,45f	136,12 ± 1,61e	65,27 ± 1,26a	113,72	65,27 – 166,10
GaA	1781,24 ± 21,10b	1383,57 ± 22,30a	2079,91 ± 20,40d	1946,92 ± 86,40c	1900,62 ± 45,58c	1742,86 ± 44,68b	1805,45	1383,57 – 2079,91
PA	424,19 ± 4,56c	337,92 ± 10,64ab	326,20 ± 1,46a	775,17 ± 4,03e	580,92 ± 1,73d	341,31 ± 11,76b	464,29	326,20 – 775,17
p-HBA	76,84 ± 2,93d	35,75 ± 2,41c	12,14 ± 0,42a	123,92 ± 0,50e	127,13 ± 1,35f	25,18 ± 0,40b	66,83	12,14 – 127,13
m-HBA	586,49 ± 9,84c	542,07 ± 0,84b	496,15 ± 20,63a	871,28 ± 7,43e	724,30 ± 8,69d	709,95 ± 9,47d	655,04	496,15 – 871,28
p-KuA	66,79 ± 2,42a	68,39 ± 3,42ab	72,39 ± 3,14b	90,13 ± 0,59c	65,39 ± 4,16a	70,05 ± 0,73ab	72,19	65,39 – 90,13
o-KuA	37,37 ± 1,64a	133,46 ± 0,23d	38,65 ± 0,06a	46,99 ± 1,35b	85,56 ± 3,27c	40,20 ± 0,73a	63,71	37,37 – 133,46
FeA	66,95 ± 0,78b	62,53 ± 3,10a	78,73 ± 0,64c	81,80 ± 2,06d	140,83 ± 0,75e	69,40 ± 0,48b	83,37	62,53 – 140,83
SiA	264,24 ± 21,29d	268,10 ± 1,51d	166,04 ± 4,01b	71,37 ± 0,503a	209,65 ± 4,55c	69,68 ± 2,22a	174,85	69,68 – 268,10
KaA	449,87 ± 19,30c	227,17 ± 7,68a	430,27 ± 2,62b	1069,80 ± 2,27d	416,70 ± 7,00b	218,20 ± 10,35a	468,67	218,20 – 1069,80
<b>Çözünebilir Glikozit Konjuge Form</b>								
VaA	95,00 ± 2,86b	89,50 ± 3,53a	87,89 ± 4,71a	113,90 ± 1,94d	103,70 ± 0,14c	88,89 ± 1,13a	96,48	87,89 – 113,90
GaA	1696,22 ± 36,07bc	1621,29 ± 17,73b	1391,48 ± 70,21a	2300,15 ± 74,61d	1772,76 ± 66,29c	1392,31 ± 44,20a	1695,70	1391,48 – 2300,15
PA	117,01 ± 1,93b	107,01 ± 3,95a	122,55 ± 1,48c	227,97 ± 3,22f	192,62 ± 1,61e	186,31 ± 0,37d	158,91	107,01 – 227,97
p-HBA	27,60 ± 3,57a	23,35 ± 0,16a	34,02 ± 3,09b	62,69 ± 2,93c	60,06 ± 2,96c	25,87 ± 1,63a	38,93	23,35 – 62,69
m-HBA	606,44 ± 15,49c	465,26 ± 13,03a	551,32 ± 0,32b	778,34 ± 1,79e	643,02 ± 0,82d	902,08 ± 0,32f	657,74	465,26 – 902,08
p-KuA	56,98 ± 4,03b	54,65 ± 0,57ab	63,54 ± 3,20c	75,03 ± 1,18d	66,35 ± 2,65c	51,60 ± 0,63a	61,36	54,65 – 75,03
o-KuA	31,27 ± 1,73a	44,34 ± 2,44b	43,67 ± 1,67b	59,59 ± 1,72d	50,74 ± 1,27c	66,76 ± 2,70e	49,39	31,27 – 66,76
FeA	55,44 ± 0,54a	56,35 ± 2,65a	66,68 ± 3,14b	81,17 ± 2,40c	77,35 ± 2,62c	62,54 ± 2,13b	66,59	55,44 – 81,17
SiA	59,61 ± 2,37b	53,91 ± 0,90a	60,26 ± 3,17b	87,30 ± 3,53e	77,43 ± 0,54d	72,79 ± 1,75c	68,54	53,91 – 87,30
KaA	68,06 ± 0,40b	152,49 ± 7,31c	153,31 ± 2,39c	171,09 ± 1,80d	45,48 ± 1,34a	46,08 ± 1,62a	106,08	45,48 – 171,09



**Şekil 4.** Farklı karaerik (*V. vinifera*) üzüm popülasyonlarına ait tohum kısımlarının toplam (A) çözünebilir serbest, (B) çözünebilir ester konjuge ve (C) çözünebilir glikozit konjuge fenolik içerikleri. Karşılaştırma için tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) kullanılmıştır. Her kolon kendi içinde karşılaştırılmıştır. ΣHSA: Toplam Hidroksisünamik Asitler; ΣHBA: Toplam Hidroksibenzoik Asitler; ΣFA: Toplam Fenolik Asitler.

Bir diğer çalışmada [26] ‘Bangalore Blue’, ‘Krishna Sharad’ ve ‘Dilkhush’ (*V. vinifera* L.) Hindistan kaynaklı üzüm çeşitlerinin meyve olgunlaşması süresince GaA, PA, VaA, SyA,

KaA, FeA, SiA ve *p*-KuA'lerin varlığı belirlenmiştir. Bu FA'ler üzümün tam olarak olgunlaştığı safhada en yüksek miktarda içerildikleri rapor edilmiştir. Üzüm çeşitleri arasında 'Bangalore Blue' ve 'Krishna Sharad' diğerlerine kıyasla en yüksek miktarda GaA (1,472 ve 1,843 mg/100 g TA) içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir. 'Dilkhush' çeşidinde ise KaA (1,107 mg/100 g TA) en yüksek asit olarak belirlenmiştir. Çalışılan bütün bu üzüm çeşitlerinde PA ikinci derecede yüksek miktarda içerilen FA olduğu rapor edilmiştir [26].

Li vd. [27] on bir farklı *V. vinifera* siyah üzüm çeşidine ait kabuk ve iç kısımların fenolik asit içeriklerini toplam serbest ve bağlı formlarda karşılaştırmıştır. Bu üzümün genel olarak serbest formda içermiş oldukları GaA, kaftarik asit (CAT), PA, VaA, KaA, SyA, *p*-KuA'lerin miktarları bağlı formdakilerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, Li vd. [27] çalışılan on farklı üzüm çeşidinde FA içeriğinin büyük çapta varyasyon gösterdiğini rapor etmişlerdir. Üzümler arasında CAT serbest formda tüm çeşitlerde ortak olarak belirlenen tek FA olmuştur. En yüksek serbest CAT içeriği 'Hakuho' çeşidinde (4,71 mg/100 g TA), en düşük CAT içeriği ise 'Shine Muscat' çeşidinde (0,8 mg/100 g TA) tespit edilmiştir. Bağlı formdaki GaA (2,97 – 0,08 mg/100 g TA), CaA (1,83 – 0,55 mg/100 g TA) ve *p*-KuA (4,15 – 0,07 mg/100 g TA) içerikleri çalışılan tüm çeşitlerde ortak içerilen, ancak çeşit-bağımlı FA'ler oldukları rapor edilmiştir [27].

Eyduran vd. [28] Iğdır ilinde yetiştirilen dokuz farklı siyah üzüm (*V. vinifera*) çeşidinin fenolik asit içeriklerini rapor ettikleri bir çalışmada, KLA, FeA, *o*-KuA, *p*-KuA, KaA, SyA, VaA ve GaA olmak üzere sekiz farklı FA'in varlığını belirlemişlerdir. Çalışmaya göre KLA, *o*-KuA ve *p*-KuA'lerin çalışılan üzümlerde en yüksek miktarlarda içerilen FA'ler olduğu gösterilmiştir. Ancak bu sonuçlar mg/L cinsinden ifade edildiğinden dolayı mevcut çalışmamızın sonuçlarıyla ile kıyaslanabilir nitelikte kayda değer bulunamamıştır.

Çalışmamızda 'Karaerik' üzümü için belirlediğimiz FA içerikleri (mg 100 g<sup>-1</sup> TA) ile literatürde verilen FA içerik değerleri arasında geniş bir varyasyon olduğu sonucuna varılmıştır. Üzüm çeşitlerinde belirlenen FA içerikleri genetik ve çevre şartlarına bağlı olarak değişmekle birlikte, kullanılan ekstraksiyon ve izolasyon/saflaştırma yöntemleri de FA çeşidi ve miktarını önemli düzeyde değiştirmektedir [29]. Fenolik bileşikler örneklerden homojenizasyon ile ham halde elde edildikten sonra, özütten yağlar, terpenler ve pigmentler gibi istenmeyen içeriklerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu durum da FA saflaştırma basamaklarının değiştirilmesi anlamına gelmektedir [30]. Ayrıca ekstraksiyonun başarılı şekilde gerçekleşmesi pH, ışık, sıcaklık, örnek miktarı, örnek/çözücü oranı, ekstraksiyon süresi gibi birçok değişkene de bağlıdır [31], [32].

**Tablo 4.** Farklı popülasyondan toplanan ‘Karaerik’ üzümünün tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımlarına ait bireysel fenolik asitlerin Temel Bileşen (PCA) ve Faktör (F) Analizleri.

Tüm meyve	Serbest (PC1 x PC2; %73,37)			Ester (PC1 x PC2; %83,86)		Glikozit (PC1 x PC2 %100)		Tüm FA (PC1 x PC2; 73,21)				
	F1	F2	F3	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F3	F4	
Üzümlü	0,765	0,613	3,432	0,031	4,473	1,711	-0,032	1,916	-3,821	4,172	-0,071	
Bayırbağ	-1,034	-1,702	-0,279	-1,028	-0,910	-4,377	3,290	-3,377	4,939	2,595	0,561	
Karakaya	-1,894	-1,237	-0,621	-2,215	-0,987	-1,920	-2,752	-4,096	-0,954	-1,897	-1,875	
Piškidağ	4,944	-0,849	-1,011	4,636	-0,975	4,154	1,798	7,873	1,974	-1,197	-1,543	
Göllerköyü	-0,226	3,321	-1,277	1,272	-0,770	1,429	-0,243	1,602	-0,693	-2,168	3,255	
Çağlayan-Yamaçlı	-2,553	-0,147	-0,243	-2,695	-0,831	-0,997	-2,060	-3,919	-1,445	-1,504	-0,327	
Kabuk	Serbest (PC1 x PC2; %80,81)			Ester (PC1 x PC2; %65,75)		Glikozit (PC1 x PC2; %85,56)		Tüm FA (PC1 x PC2; 65,24)				
	F1	F2	F3	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F3	F4	
Üzümlü	-4,162	1,526	0,557	0,742	-1,725	-0,191	0,016	-2,003	4,881	0,379	-0,791	
Bayırbağ	-2,521	-0,987	-0,967	-2,044	-1,198	-2,612	-0,104	-4,471	0,810	-0,661	-0,807	
Karakaya	1,267	-1,294	2,381	-0,812	-1,850	-2,394	-0,894	-2,119	-1,753	0,947	4,031	
Piškidağ	2,876	2,893	-0,355	3,815	1,018	2,482	2,979	6,106	1,399	-2,855	0,943	
Göllerköyü	1,346	-1,743	-1,235	-2,093	3,230	-1,790	0,128	-1,112	-4,320	-1,989	-2,067	
Çağlayan-Yamaçlı	1,194	-0,395	-0,382	0,392	0,525	4,505	-2,125	3,598	-1,018	4,179	-1,309	
Çekirdek	Serbest (PC1 x PC2; %88,09)			Ester (PC1 x PC2; %74,35)		Glikozit (PC1 x PC2; %85,95)		Tüm FA (PC1 x PC2; %73,09)				
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F1	F2	F3	F4
Üzümlü	-2,853	1,364	-0,769	-0,631	0,098	0,570	-2,023	-0,500	-3,287	1,824	0,993	-0,382
Bayırbağ	-4,246	-1,109	0,410	-3,028	1,120	-1,685	-2,621	-1,070	-5,805	1,334	-1,693	1,425
Karakaya	2,205	1,121	1,571	-0,742	-1,469	1,427	-1,462	-0,920	0,026	-2,448	3,330	1,345
Piškidağ	3,453	-0,932	-1,080	4,456	-0,487	-1,199	4,575	-0,875	7,224	1,148	-1,319	1,728
Göllerköyü	0,814	1,107	-0,552	1,099	2,389	1,190	1,977	0,141	2,210	1,874	0,931	-2,722
Çağlayan-Yamaçlı	0,627	-1,550	0,420	-1,155	-1,651	-0,304	-0,446	3,225	-0,367	-3,732	-2,243	-1,395

‘Karaerik’ üzümünün tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımlarına ait bireysel fenolik asit içeriklerinin popülasyon düzeyinde ‘popülasyon-bağımlı’ dağılımlarını daha ayrıntılı bir şekilde görebilmek için, veriler Temel Bileşen Analizi (TBA ya da PCA)’nde kullanıldı. Tablo 4’ten görüleceği üzere altı popülasyondan hasat edilen ‘Karaerik’ üzümünün tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımların çözünebilir serbest, ester ve glikozit konjuge formdaki fenolik asitlerin TBA ve faktör düzeyleri istatistiki olarak önemli düzeyde ( $p < 0,05$ ) farklılık göstermiş, toplam varyansları ise %70’in üzerine bir dağılıma sahip olmuştur. Bu bağlamda tüm meyve, kabuk ve çekirdek serbest fenolik asitleri bakımından sırasıyla %73,37, 80,81 ve 88,09, ester formdaki fenolik asitleri bakımından %83,86, 65,75 ve 74,35 ve glikozit formdaki fenolik asitleri bakımından ise %100, 85,56 ve 85,95 toplam varyans değeriyle (PC1 x PC2) Piškidağ popülasyonunu istatistiki olarak önemli düzeyde ( $p < 0,05$ ) öne çıkarmıştır (Tablo 4). Tüm meyve için serbest formda 4,944, ester formda 4,636 ve glikozit formda 4,154, kabuk kısmında serbest formda 2,876, ester formda 3,815 ve glikozit formda 2,482, çekirdek kısmında ise serbest formda 3,453, ester formda 4,456 ve glikozit formda 4,575 faktör (F1) değerleriyle Piškidağ popülasyonunu FA’leriyle birlikte istatistiki olarak önemli düzeyde ( $p < 0,05$ ) diğer faktörlerden (F2-F3) ayrı bir şekilde yüksek pozitif değerde ilişki oluşturarak diğer beş popülasyondan ayırarak öne çıkartmıştır (Tablo 4). Tüm meyve ve kısımlarına ait (kabuk ve çekirdek) FA (serbest, ester ve glikozit) popülasyon bazında TBA/PCA analizine sunulduğunda ise yine Piškidağ popülasyonu diğer popülasyonlar arasından sırasıyla, 7,873, 6,106 ve 7,224 faktör (F1) değeriyle diğer faktörlerden (F2-F5) sıyrılarak öne çıkararak ayrılmıştır (Tablo 4).

## IV. SONUÇ

Mevcut çalışma Erzincan İli’nin başta Üzümlü İlçesi olmak üzere Bayırbağ, Göller Köyü, Piškidağ, Karakaya ve Çağlayan-Yamaçlı ilçe ve beldeleri olmak üzere toplam altı potansiyel üretim yerinden



toplanan 'Karaerik' üzümünün fenolik asit içeriği HPLC-DAD tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Üzüm popülasyonlarının tüm meyve, kabuk ve çekirdek kısımlarına ait çözünebilir serbest, ester konjuge ve glikozit konjuge formlardaki FA içerikleri ilk defa bu çalışmada ayrıntılı olarak belirlenmiştir. Üzümün bu kısımlarında belirlenen *m*-HBA, GaA, GA, KaA'ler en yüksek miktarlarda içerilen FA'ler olmuştur. Genel olarak bireysel ve toplamda en yüksek FA içeriğine sahip üzüm örneklerinin Pişkidağ popülasyonundan hasat edilenlerden sağlandığı ortaya konulmuştur.

Sıcaklık, bağıl nem, rüzgar hızı, güneşlenme süresi, toprak yapısı üzümün vejetasyon dönemindeki gelişimini ve üzümün besinsel içeriğini belirleyen önemli faktörlerdir. Örnekleme yapılan popülasyonlardan, Çağlayan-Yamaçlı Erzincan'ın doğusunda kuzeye bakan yamaçlarda bulunur. Diğer popülasyonlar ise güneye bakan yamaç ve etek sahalarında bulunur. Aynı yükselti kuşağında bulunmalarına rağmen, Pişkidağ diğer beş popülasyona kıyasla nispeten daha alçak etek sahasında bulunur ve eğim daha azdır. Bu da sıcaklık ortalaması, toprak besin içeriği, su tutma kapasitesi gibi faktörleri değiştirmekte ve bu faktörler de üzüm fenolik asit içeriklerinde genel bir artışa neden olmaktadır.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] C. M. Cullum, "Using sustainable agriculture to improve human nutrition and health," *Journal of Community Nutrition*, vol. 6, no. 1, pp. 18-25, 2004.
- [2] H. T. J. Godfray, J. R. Beddington, I. R. Crute, L. Haddad, D. Lawrence, J. F. Muir, J. Pretty, S. Robinson, S. M. Thomas, and C. Toulmin, "Food security: the challenge of feeding 9 billion people," *Science*, vol. 327, no. 5967, pp. 812-818, 2010.
- [3] A. Dobermann, and R. Nelson, "Opportunities and solutions for sustainable food production," *Sustainable Development Solutions Network*, pp. 1-33, 2013.
- [4] K. R. Hakeem, ed. "Crop production and global environmental issues," 1st ed. Switzerland AG: Springer, 2015, pp.598.
- [5] D. P. Roberts, and A. K. Mattoo, "Sustainable crop production systems and human nutrition," *Frontiers in Sustainable Food Systems*, vol. 3, pp. 72, 2019.
- [6] H. Ritchie, and M. Roser "Land use," *Our World in Data*, 2019, <https://ourworldindata.org/land-use>.
- [7] M. Gül, and M. G. Akpınar, "Dünya ve Türkiye meyve üretimindeki gelişmelerin incelenmesi," *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 19, no. 1, ss.15-27, 2006.
- [8] H. Doğanay, A. Çavuş, *Türkiye Ekonomik Coğrafyası*, 7. Baskı, Ankara, Türkiye: Pagem Akademi Yayıncılık, 2011, ss. 142.
- [9] Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü, "2020 yılı kuru üzüm sektör raporu," Türkiye, 2021.
- [10] B. Sırlı Alsancak, M. Peşkiroğlu, H. Torunlar, K. A. Özaydın, A. Mermer, S. Kader, M. G. Tuğaç, O. Aydoğmuş, Y. Emeklier, Y. E. Yıldırım, ve S. Kodal, "Türkiye'de üzüm (*Vitis* spp.) Yetiştirmeye Uygun Potansiyel Alanların Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) Teknikleri Kullanılarak İklim ve Topoğrafya Faktörlerine Göre Belirlenmesi", *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, c. 24, no. 1, ss. 56-64, 2005.

- [11] E. Akpınar ve Ş. Çelikoğlu, “Karaerik (Cimin) üzümünün Erzincan ekonomisine ve tanıtımına katkıları”, Uluslararası Erzincan Sempozyumu, Erzincan, 2018.
- [12] A. P. Ekinci, “Erzincan üzümünün (*Vitis vinifera* ssp. Cimin) farklı dokularına ait ekstraktların antioksidan özelliklerinin in vitro incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye, 2008.
- [13] N. N. Kalkan, H. Öz, ve R. Cangı, “Saruç’un üretim tekniği ve bazı fiziksel-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi”, *Gıda ve Yem Bilimi-Teknoloji Dergisi*, c. 12, ss.11-18, 2012.
- [14] C. J. Dillard, and J. B. German, “Phytochemicals: nutraceuticals and human health,” *Journal of Science of Food and Agriculture*, vol. 80, pp. 1744-1756, 2000.
- [15] R. L. Prior, “Fruits and vegetables in the prevention of cellular oxidative damage,” *The American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 78, pp. 570-578, 2003.
- [16] H. Ozpinar, N. Ozpinar, and S. Karakus, “The effects of Erzincan grape (*Vitis vinifera* spp., Cimin) and benzothiazol on a *Caenorhabditis elegans* organism model,” *Pharmacognosy Magazine*, vol. 13, no. 2, pp.380, 2017.
- [17] R. Hornedo-Ortega, M. R. González-Centeno, K. Chira, M. Jourdes, and P. L. Teissedre, “Phenolic compounds of grapes and wines: Key compounds and implications in sensory perception,” in *Chemistry and biochemistry of winemaking, wine stabilization and aging*, London, United Kingdom: IntechOpen, 2020, pp. 1-27.
- [18] V. M. Burin, L. D. Falcão, L. V. Gonzaga, R. Fett, J. P. Rosier, and M. T. Bordignon-Luiz, “Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice”, *Food Science and Technology*, vol. 30, no. 4, pp. 1027-1032, 2010.
- [19] D. Šuković, B. Knežević, U. Gašić, M. Sredojević, I. Ćirić, S. Todić, J. Mutić, and Ž. Tešić, “Phenolic profiles of leaves, grapes and wine of grapevine variety vranac (*Vitis vinifera* L.) from Montenegro,” *Foods*, vol. 9, no. 2, pp. 138, 2020.
- [20] E. S. Lago-Vanzela, R. Da-Silva, E. Gomes, E. Garcia-Romero, and I. Hermosin-Gutierrez, “Phenolic composition of the Brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 59, no. 15, pp. 8314-8323, 2011.
- [21] I. Hermosín-Gutiérrez, S. Gómez-Alonso, J. Pérez-Navarro, A. Kurt, N. Colak, E. Akpınar, S. Hayırlıoğlu-Ayaz, and F. A. Ayaz, “*Vitis vinifera* Turkish grape cultivar Karaerik. Part I: anthocyanin composition, and identification of a newly found anthocyanin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 100 no. 3, pp.1301-1310, 2020.
- [22] M. Bouafia, N. Colak, F. A. Ayaz, A. Benarfa, M. Harrat, N. Gourine, and M. Yousfi, “The optimization of ultrasonic-assisted extraction of *Centaurea* sp. antioxidative phenolic compounds using response surface methodology,” *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, vol. 25, 100330, 2021.
- [23] P. Doshi, P. Adsule, K. Banerjee, and D. Oulkar, “Phenolic compounds, antioxidant activity and insulinotropic effect of extracts prepared from grape (*Vitis vinifera* L) by products” *Journal of Food Science and Technology*, vol.52 no.1, pp.181-190, 2015.
- [24] A. Mota, J. Pinto, I. Fartouce, M. J. Correia, R. Costa, R. Carvalho, A. Aires, and A. A. Oliveira, “Chemical profile and antioxidant potential of four table grape (*Vitis vinifera*) cultivars grown in Douro region, Portugal,” *Ciência e Técnica Vitivinícola*, vol. 33, no. 2, 125-135, 2018.


- [25] M. Kupe, N. Karatas, M. S. Unal, S. Ercisli, and M. Baron, "Phenolic composition and antioxidant activity of peel, pulp and seed extract of different clones of the Turkish grape cultivar 'Karaerik'," *Plants*, vol. 10, pp. 2154, 2021.
- [26] O. Prakash, A. Supriya, and V. B. Kudachikar, "Physicochemical changes, phenolic profile and antioxidant capacities of colored and white grape (*Vitis vinifera* L.) varieties during berry development and maturity," *International Journal of Fruit Science*, vol. 20, no. S3, pp. 1773-1783, 2020.
- [27] F.-X. Li, F.-H. Li, Y.-X. Yang, R. Yin and J. Ming, "Comparison of phenolic profile and antioxidant activities in skins and pulps of eleven grape cultivars (*Vitis vinifera* L.)," *Journal of Integrative Agriculture*, vol. 18, no. 5, pp. 1148-1158, 2019.
- [28] S. P. Eyduran, M. Akin, S. Ercisli, E. Eyduran and D. Maghradze, "Sugar, organic acids, and phenolic compounds of ancient grape cultivars (*Vitis vinifera* L.) from Iğdır province Eastern Turkey," *Biological Research*, vol. 48, pp. 2, 2015.
- [29] O. R. Alara, N. H. Abdurahman, and C. I. Ukaegbu, "Extraction of phenolic compounds: A review," *Current Research in Food Science*, vol. 4, pp. 200-214, 2021.
- [30] A. Żwir-Ferenc, and M. Biziuk, "Solid phase extraction technique. Trends, opportunities and applications," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 15, no. 5, pp. 677-690, 2006.
- [31] M. Herrero, M. Plaza, A. Cifuentes, and E. Ibáñez, "Extraction techniques for the determination of phenolic compounds in food," *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, vol. 4, pp. 159-180, 2012.
- [32] S. Hayli, "Erzincan ovası ve yakın çevresindeki köylerin başlıca coğrafi özellikleri," *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, c. 12, no. 1, ss. 1-24, 2002.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## A manufacturing imperfection: fiber distortion and its effect on thermomechanical properties of polymer composites

 Fatih Ertuğrul ÖZ<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Mechanical Engineering, Istanbul Gedik University, Kartal, 34876, Istanbul, Turkey

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: [fatiheoz@gmail.com](mailto:fatiheoz@gmail.com)

DOI: 10.29130/dubited.1087124

### ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the effect of a production imperfection, fiber distortions, on the resulting thermoelastic behaviour of composite materials in hexagonally packed Representative Volume Elements (RVEs) with finite elements micromechanical modelling. Instantaneous thermochemical and thermoelastic behavior of resin throughout the cure cycle is implemented into the model. This enables to calculate the resulting thermomechanical properties of composites, having fiber distortions from 0 to 18%, at the end of the cure cycle. It is found that the fiber distortion has great effect on the process induced residual stresses and Coefficients of Thermal Expansion (CTE) values. Equations expressing the variation of residual stresses and CTEs with fiber distortion are obtained. This study proves the importance of consideration of fiber distortions, a manufacturing defect, in finite element modeling of composite materials.

**Keywords:** Composite materials, imperfection, fiber distortion, thermomechanical properties

## Bir üretim kusuru: fiber distorsiyonu ve polimer kompozitlerin termomekanik özellikleri üzerindeki etkisi

### ÖZ

Bu çalışmanın amacı, bir üretim kusuru olan, lif bozulmalarının, kompozit malzemelerin ortaya çıkan termoelastik davranışı üzerindeki etkisini sonlu elemanlar mikromekanik modellemesi ile altıgen olarak paketlenmiş Temsili Hacim Elemanlarında (THE) araştırmaktır. Reçinenin kür çevrimi boyunca anlık termokimyasal ve termoelastik davranışı modele uygulanır. Bu, kürlenme döngüsünün sonunda %0 ila %18 arasında fiber distorsiyonlarına sahip olan kompozitlerin termomekanik özelliklerinin hesaplanmasını sağlar. Fiber distorsiyonunun, proses kaynaklı artık gerilmeler ve Termal Genleşme Katsayıları (TGK) değerleri üzerinde büyük etkisi olduğu bulunmuştur. Fiber distorsiyonu ile artık gerilmelerin ve TGK'ların değişimini ifade eden denklemler elde edilir. Bu çalışma, kompozit malzemelerin sonlu elemanlar modellemesinde bir üretim kusuru olan fiber distorsiyonlarının dikkate alınmasının önemini kanıtlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Kompozit malzemeler, imalat kusuru, fiber bozulması (distorsiyon), termomekanik özellikler

# **I. INTRODUCTION**

Fiber reinforced polymer composites have been one of the most remarkable materials of the last 50 years. Composites have two different constituents, that preserve the benefits of the separate constituents when combined. While one constituent, reinforcement, provides strength and stiffness for the overall material system, the other constituent, matrix, binds the reinforcements and transfers the applied load between them. High strength to low weight characteristics of composites is the most notable feature.

Computational analysis, specifically Finite Elements Modelling (FEM) is a very important tool for design and predict mechanical behavior of materials in engineering applications. It is always used for composite materials. Finite elements modelling of composites can be divided into three groups according to the scale of the model: Macro-meso-micro mechanical modelling. Finite elements micromechanical modelling is the only method that enables to investigate the interactions between the constituents. It provides to evaluate the effect of imperfections or defects of fiber and resin on the overall behavior of the structures [1]–[9]. Micromechanical analysis consist of Representative Volume Elements (RVEs) where the fibers are embedded in the matrix with respect to regular arraying. However, the real life cannot be such perfect. Because, during the production of semi-products such as, carbon fabrics or pre-resin impregnated fabrics (prepregs), a distortion in a fabric yarn is highly possible and this can bring a decrease in mechanical properties of final composite parts.

While some authors prefer regular RVE arrays with respect to square and hexagonal geometries [1]–[17], some authors prefer randomly packed RVEs [18]–[28]. All of these studies preferred random arrayed RVEs to to approach the distributions of fibers in the matrix to more realistic view but not to investigate constituents' imperfections or defects. Some of them used statistical methods to distribute fibers randomly [20], [21], [24], [25], [28] or taking an example from a region inside a composite sample. High-tech optical observation techniques are used to detect fiber distribution from a cross section. These were enhanced by edge microscopy, X-Ray tomography or micro computed tomography equipments [26], [27]. Even though these observation techniques can enhance rich, accurate cross-sectional or volumetric views, they are time consuming and expensive methods. The aforementioned computational studies showed that the distance between the fibers have important effect on mechanical behavior [19], [21], [29], [30].

Composite materials are exposed to high temperature cure cycles. Mismatch in Coefficients of Thermal Expansion (CTE) of constituents results with process induced residual stresses at the end of cooling down to room temperature. Specifically, tension residual stresses generate in the matrix, whereas compressive residual stresses generate in fibers and this is unavoidable. However, few of these studies considered residual stresses only on the mechanical behavior of composites [4]–[7], [11], [13]–[16], [21], [22]. Only two of them used random fibre arrays [21], [22]. None of the studies used micromechanical modelling to evaluate the effect of fiber distortions on the thermomechanical properties of composites at the end of cure cycle, like process-induced residual stresses and CTEs. It is an important gap in literature.

During the production of composite raw materials or semi-products, an important quality problem is distortion of yarns during weaving or pre-resin impregnated fabric (prepreg) processes. While it brings visual defects on the surface, more importantly it can cause degradation in mechanical properties in final products. This is not desired by composite customers, since these materials are used for luxury cars or advanced engineering structures. While a visual defect can degrade the value of a luxury car or yacht, on the other hand, a quality defect can be the reason of catastrophic failure in an aeroplane in aerospace industry. Thus, it is important to investigate the effect of fiber distortions on the thermomechanical behaviour. Moreover, simple and quick tools are required in composite industry to provide quick solutions to problems. Even though, random fiber arrayed RVEs with complex statistical calculations are developed in literature, simple finite elements micromechanical analysis are important prediction tools to investigate and predict the effect of fiber distortion on the mechanical behavior of composite materials.

The aim of this study is to investigate the effect of a production imperfection, fiber distortions, on the resulting thermoelastic behaviour of composite materials in hexagonally packed RVEs with finite elements micromechanical modelling. Instantaneous thermochemical and thermoelastic behavior of resin throughout the cure cycle is implemented into the model. This enables to calculate the resulting thermoelastic properties of composites in different RVEs having fiber distortions from 0 to 18%. It is found that the fiber distortion has great effect on the process induced residual stresses and Coefficients of Thermal Expansion (CTE) values. Equations are obtained to represent the variation of process-induced residual stresses and CTEs with fiber distortion. This study provides a simple but robust prediction method for the effect of the fiber distortions on the thermomechanical properties of composites with simple RVEs.

## II. MATERIAL

The material in this study is Hexcel's UD AS4/8552 prepreg [31]. HexPly® 8552 is an amine cured, toughened and high-performance epoxy resin system reinforced with UD AS4 carbon fibres for use in primary aerospace structures [31]. Fibre diameter, fibre volume fraction ( $V_f$ ) and cured laminate thickness are 8  $\mu\text{m}$ , 57.4 % and 0.184 mm respectively. Constituents' properties are given in Table 1 and Table 2. Subscripts 1-2-3 represent longitudinal and transverse directions respectively. In Table 2, subscript "r" stands for resin, while superscripts "T" and "C" stand for tension and compression respectively.

Table 1. Material properties of AS4 fiber [32], [33]

$E_1$	(GPa)	228
$E_2=E_3$	(GPa)	17,2
$G_{12}=G_{13}$	(GPa)	27.58
$G_{23}$	(GPa)	5,73
$\nu_{12}=\nu_{13}$		0.2
$\nu_{23}$		0.5
$\alpha_1$	( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	-0.9
$\alpha_2=\alpha_3$	( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	7,2
$\sigma_{f1}^T$	(MPa)	4150

Table 2. Material properties of 8552 resin [31], [32]

$E$	(GPa)	4,67
$\nu$		0,37
$\alpha$	( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	65
$\sigma_r^T$	(MPa)	121
$\sigma_r^C$	(MPa)	270

## III. FINITE ELEMENTS MODEL

### A. REPRESENTATIVE VOLUME ELEMENTS

In this study, ABAQUS® is used for finite elements analysis. 3D hexagonally packed RVE is considered in this study. Planar dimensions of RVEs are determined with respect to the fiber diameter and fiber volume fraction. 1  $\mu\text{m}$  through-the-depth thickness is given to decrease the computational time as much as possible.

Hexagonally packing array is shown in Figure 1. Yellow and turquoise parts in Figure 1 are fibers and resin respectively. In order to represent the fiber distortion, fiber in the middle of the RVE is translated

in y and z directions. The meshed 3D model and translation of the fibers in planar dimensions (y and z directions) are shown in Figure 2. C3D8, 8-noded brick elements with 0.001  $\mu\text{m}$  size are used to mesh the model. In the analysis, fiber distortions are implemented to the model from 0 up to 18% incrementally. In order to present how the fiber is distorted, 6% strain distortions are selected in each directions and presented in Figure 2.

In order to provide symmetry and peroidicity in micromechanical analyses, boundary conditions play very important role. Periodical boundary conditions should be applied for finite elements micromechanical analysis [3]. ABAQUS® has user-friendly Graphical User Interface (GUI). Periodical boundary conditions than enable symmetrical deformations are applied by using boundary conditions and equation constraint properties in GUI of ABAQUS. The type of boundary conditions and equation constraints are presented in Table 3. In these tables, planes are named with respect to the 2D view of the RVE and directions are labelled according to the perpendicular directions in cartesian coordinate system in boundary conditions. Also, C-F-R refer to constraint, free and restricted respectively. Unit strain is applied in regarding directions to deform RVE.

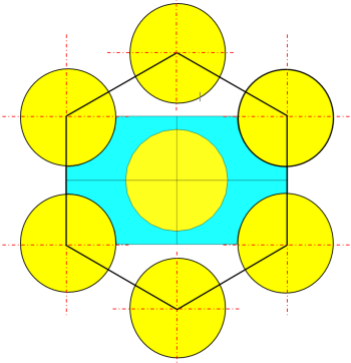


Figure 1. Fiber packing array in hexagonally packed RVE.

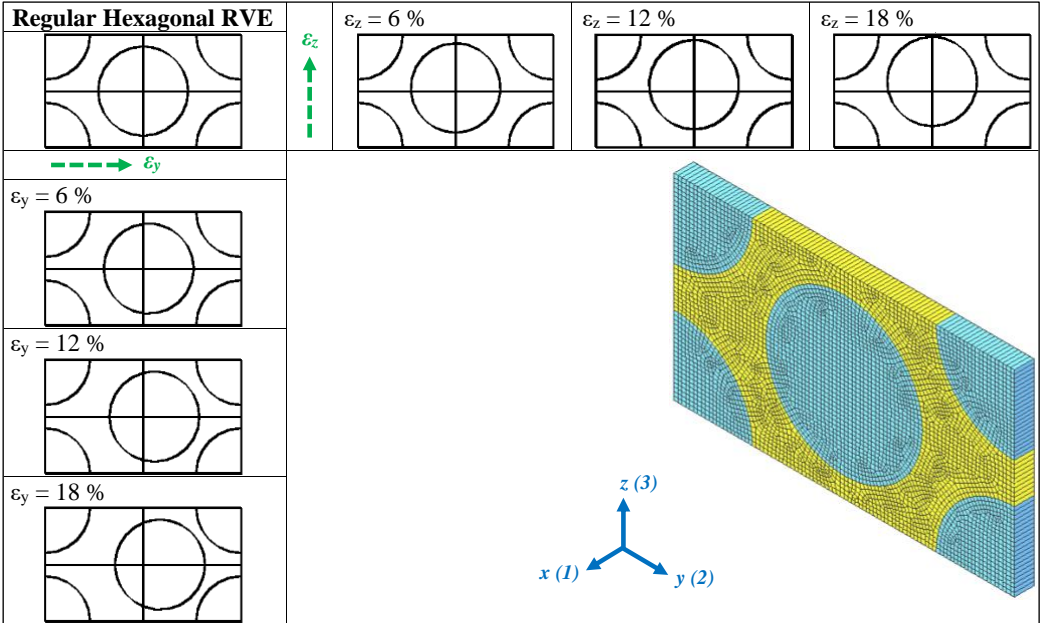


Figure 2. 3D hexagonally packed RVE and sketches of fiber distortions in 2D planar directions.

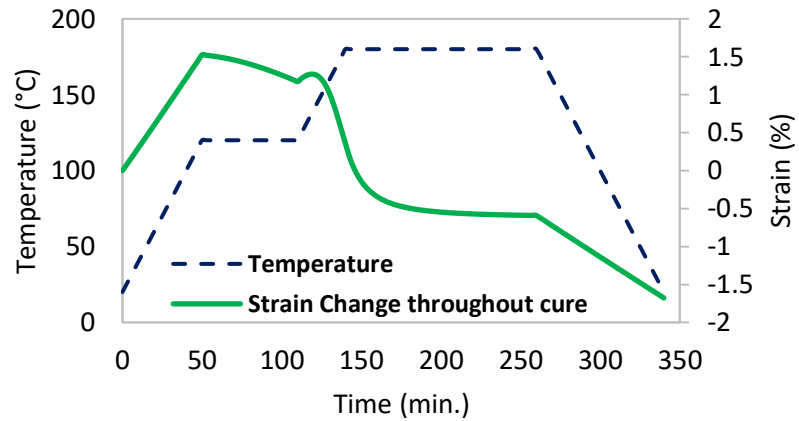
Table 3. Boundary conditions for cure hardening and normal load modes.

PLANE	X	Y	Z
BACK	R	F	F

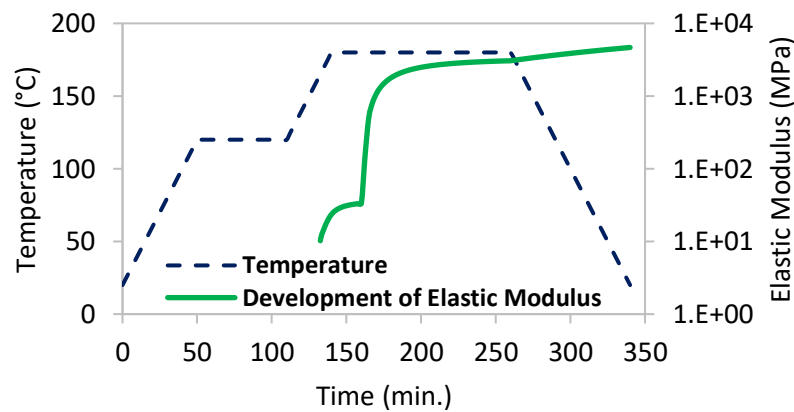
FRONT	C	F	F
LEFT	F	R	F
RIGHT	F	C	F
BOTTOM	F	F	R
TOP	F	F	C

## B. THERMOMECHANICAL PROPERTIES

In order to investigate and calculate the thermomechanical properties of composite, instantaneous thermochemical and thermoelastic behavior of only 8552 resin during cure cycle is implemented into the model. It consists of instantaneous thermal and chemical strain and developing elastic moduli of 8552 resin throughout cure cycle. They were measured experimentally by Ersoy et al. [32]. They are presented in Figure 3.a and b. respectively. It is not possible to model it via the graphical user interface, and they are implemented to the model with user-defined subroutine, UMAT. This enables to calculate the process induced residual stresses, coefficients of thermal expansion and elastic properties of the composites. Even the consideration of different calculation methods results with different residual stress distribution inside the RVE. Maximum Principal and Raghava's modified von-Misses (developed for polymer resin) stress criteria are considered to investigate the residual stress distribution. Equations 1-2 represent these failure criteria.



(a)



(b)

Figure 3. a. Strain change of 8552 resin b. Development of elastic modulus of resin throughout MRCC.

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_r^T} \quad (1)$$



$$\frac{\sigma_{vm}^2}{\sigma_r^T \cdot \sigma_r^C} + \left( \frac{1}{\sigma_r^T} - \frac{1}{\sigma_r^C} \right) I_1 \quad (2)$$

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### **B. 1. Process Induced Residual Stress in Regular RVEs**

Residual stress distribution in the matrix of undistorted RVE with respect to three different calculation criteria are presented in Figure 4. Reason for showing the matrix only is due to the fact that compressive residual stresses induce in the fibers and they do not cause a detrimental effect during subsequent tensile loading but the stresses in the matrix is very important for progressive failure analysis.

Figure 4 shows that highest residual stresses are concentrated at the fiber/matrix interface with respect to both Maximum Principal and Raghava's MvM criteria. However, the planes of the maximum residual stresses are different in each case. Figure 4.a shows that the highest Maximum Principal residual stresses are considered at 30° and 90° planes with respect to y plane. The reason for this stress concentration is because these are the resin rich regions where the fibers have the longest distance between each other. On the controversy, regions between the closest fibers have the lowest Maximum Principal residual stresses. Figure 4.b shows that the position of the maximum Raghava's MvM residual stresses occur at the same planes, at 30° and 90° planes with respect to y plane. The minimum residual stresses occur at the intersection region of the distances between three fibers and this repeats according to the geometry of the RVE as shown in Figure 4.b.

Table 4 shows the maximum residual stress values in the matrix with respect to different criteria. Maximum residual stresses are important because the failure onset starts if the maximum residual stress value reaches to 121 MPa, given in Table 2, or parametrically reaches to 1 during subsequent loading. On the other hand, average residual stresses should be calculated from the stress distributions in Figure 4. The average residual stresses are shown in Table 5. Average residual stress calculations within micromechanical model enables to calculate the macro-level residual stresses in a ply or UD laminate. It can be calculated from Table 5 that, multiplication of fiber volume fraction (57.4%) with the compressive residual in fibers and its summation to multiplication of tensile residual stress in resin with resin volume fraction (42.6%) gives "0" residual stress. That is the case in unidirectional laminates, because stress relief occurs with shape distortions.

Table 4. Highest residual stress values in the matrix of regular RVE

	<b>MAX PRINCIPAL</b>	<b>RAGHAVA</b>
	67 MPa	0.55
		0.62

Table 5. Average residual stress values in regular RVEs

	<b>MAX PRINCIPAL</b>	<b>RAGHAVA</b>
Matrix	64 MPa	0.529
Fiber	- 86 MPa	- 0.713

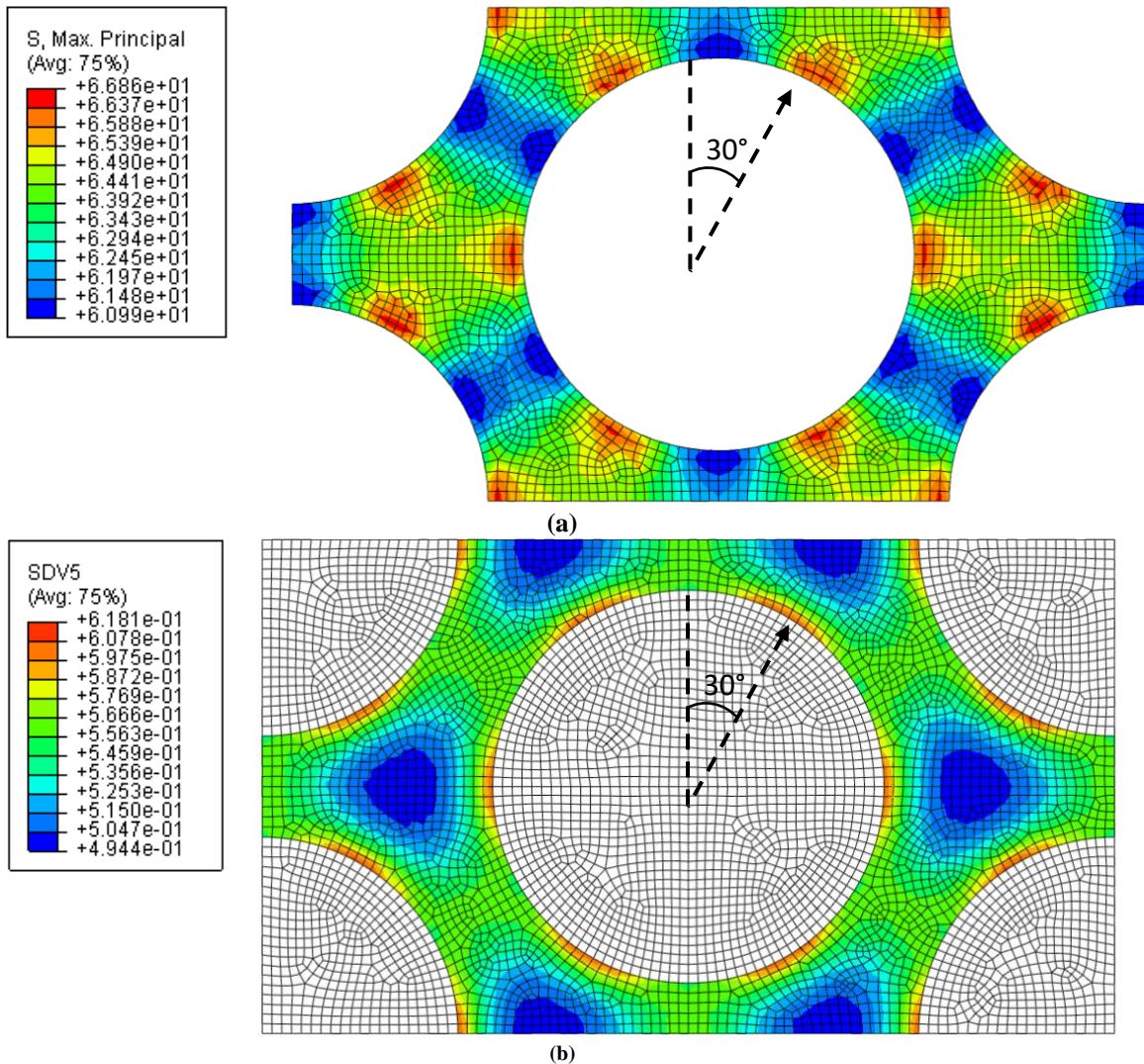


Figure 4. Process induced residual stress distributions in the matrix of undistorted RVE with respect to a. Maximum Principal, b. Raghava's MvM.

## B. 2. Effect of Fiber Distortion to Process Induced Residual Stresses

The values of the maximum residual stress values are not presented here for the sake of brevity. The change in the residual stresses is presented as a trend and the evolution of residual stresses with fiber distortion are given in this section. Variation of the magnitude of process induced residual stresses with respect to fiber distortion is presented in Figure 5. Increase in the residual stresses are given with normalized values. It is calculated by dividing the resulting residual stress of distorted RVE to the values of regular RVE whose values are given in Table 4. Figure 5 shows that the increase in fiber distortion causes higher process induced residual stresses in the composite at the end of the cure cycle. Variation of residual stresses with respect to the Maximum Principal and Raghava's MvM criteria as a result of fiber distortions in z and y directions respectively fit each other well. An equation to represent the variation of process-induced residual stress values as a result of fiber distortion is a fair determination for researchers to use it in the models. This equation is shown on Figure 5. It represents the variation of maximum residual stress with respect to the fiber distortion strain.

Figure 6 and Figure 7 present the evolution of process induced residual stresses with fiber distortion with respect to different criteria. In each figure, the left columns represent resulting residual stress distribution as a result of fiber distortion in y-direction, whereas right columns represent residual stress evolution as a result of fiber distortion in z-direction. As the fibers get closer due to the increasing distortion,

maximum magnitude of process induced residual stresses increase as well. As the distortion rate increases and the fiber approaches to the other, the lowest residual stress concentrates at the closest distance between the fibers which is the 45° plane during distortion in y-direction and 0° plane during the distortion in z-direction as presented in Figure 6 and Figure 7 for both criteria. Besides, as the amount of fiber distortion increases, the magnitude of the maximum residual stresses increases, in other words, higher tensile residual stress concentrate whereas, the magnitude of the minimum residual stresses in the RVE decreases as the fiber distortion increases, which means the concentration of the higher compressive residual stresses. Increase in tensile residual stress concentration cause early failure in the composite when a subsequent tensile load is applied. On the other hand, concentration of higher compressive stress in the RVE brings initial failure when a subsequent compressive load is applied. So, one can predict the failure level of the composite when the effect of unavoidable residual stress and the effect of the fiber distortion are considered during a load mode.

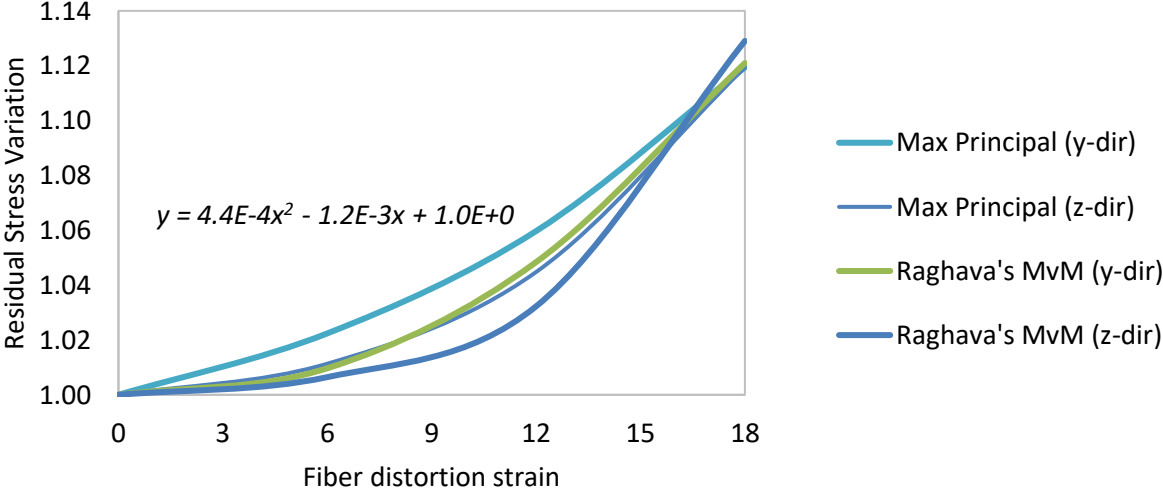


Figure 5. Variation of residual stress as a result of fiber distortion in each direction.

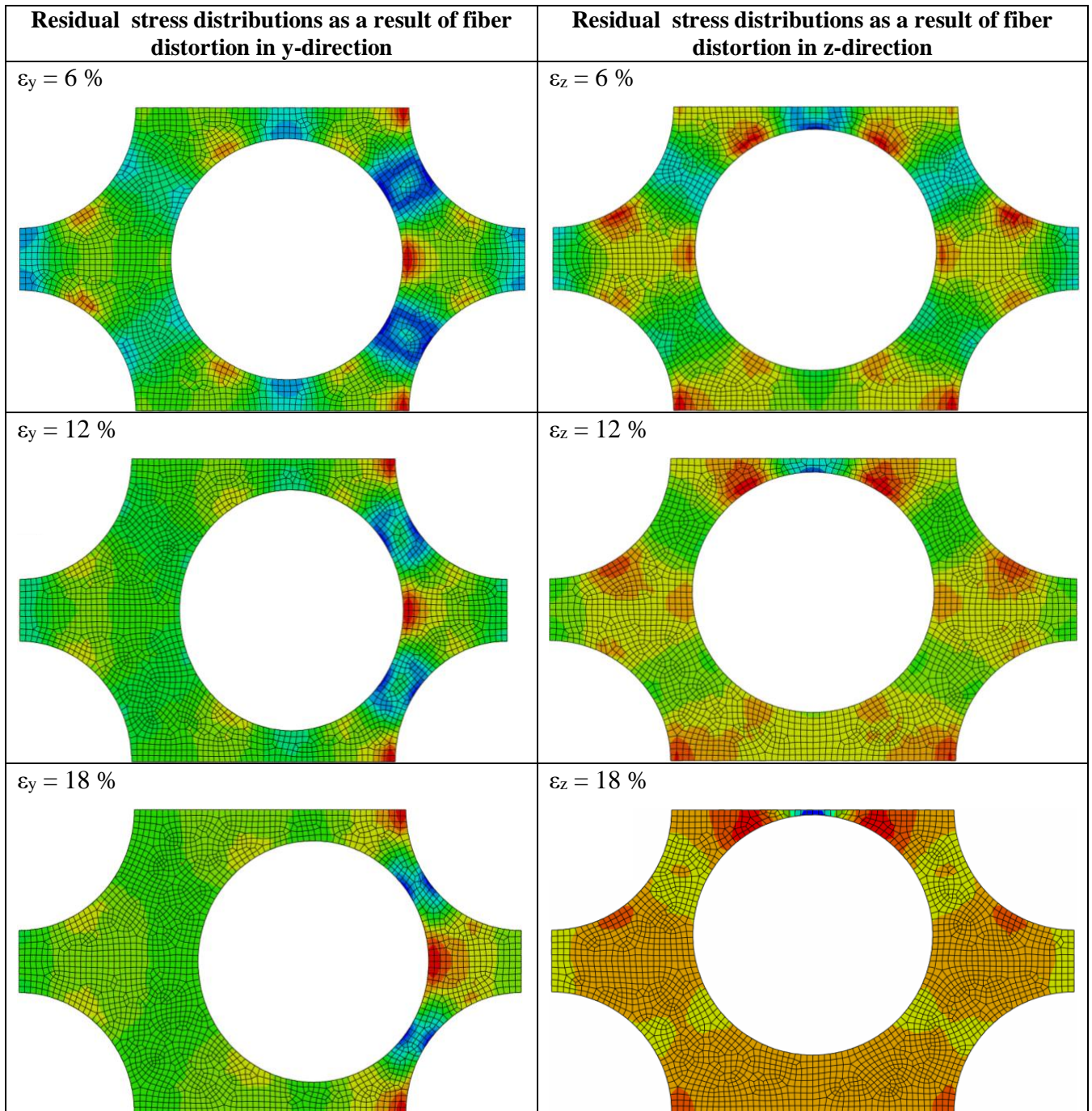


Figure 6. Variation of Maximum Residual Stress distribution with fiber distortion

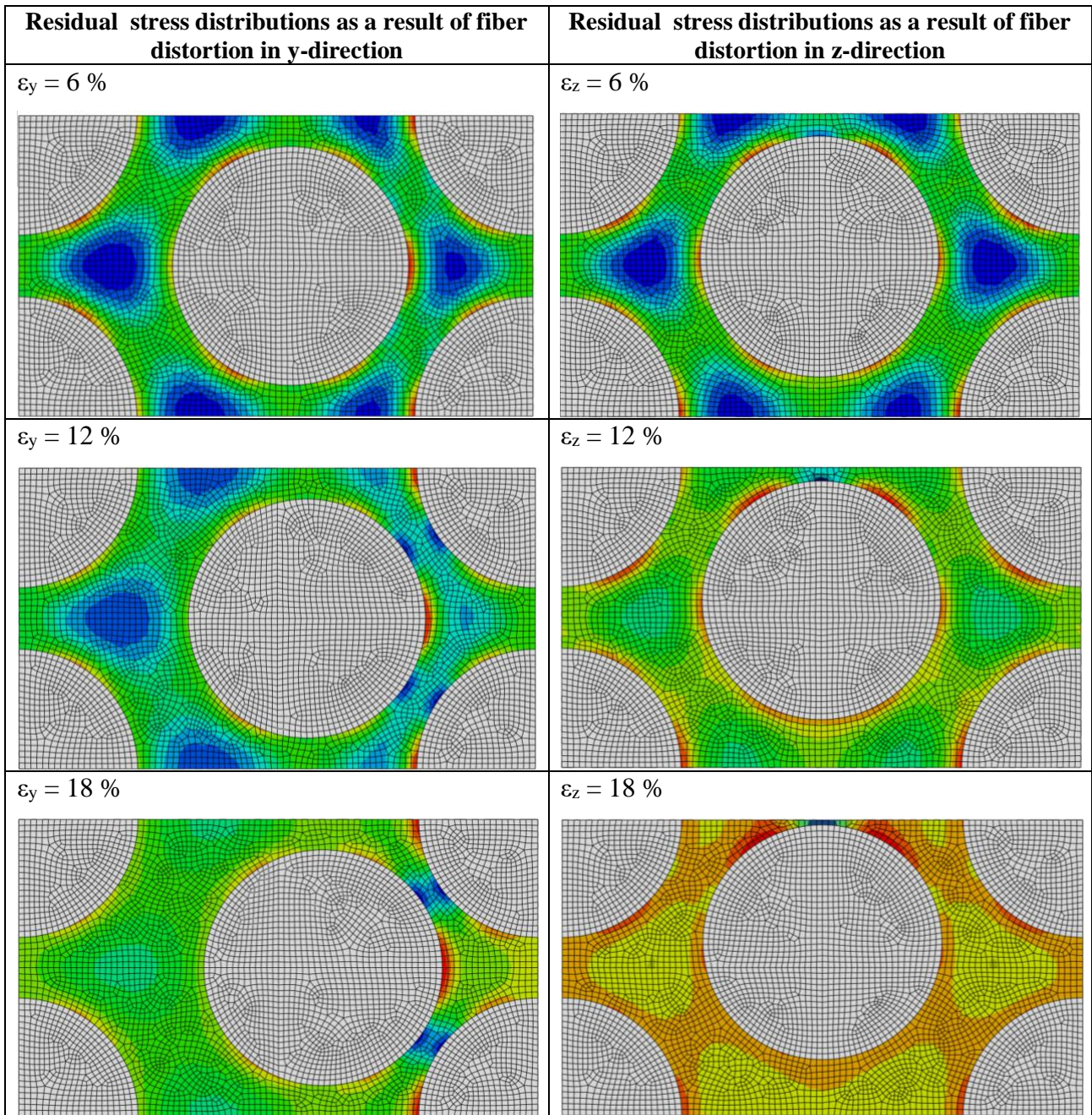


Figure 7. Variation of Raghava's MvM residual stress distribution with fiber distortion.

### B. 3. Effect of Fiber Distortion to the Coefficients of Thermal Expansion

CTE value calculations with regular RVE is found to be  $0.23 \mu\epsilon/^\circ\text{C}$  in fiber direction, whereas it is  $35.6 \mu\epsilon/^\circ\text{C}$  in transverse directions. Such difference in each direction is due to the fact that the stiffness of the fiber is excessive in longitudinal direction and prevents the motion of the composite material in this direction, while low stiffness in transverse directions provides easy deformation with temperature and results with high CTE value. The trend of the variation of CTE values with fiber distortions is very similar to each other as shown in Figure 8. However, because of the different characteristics in each directions, a single equation cannot be obtained if the CTE values normalized. Because of this, two equations are presented on Figure 8 to represent the variation of CTEs with fiber distortion. They are best represented with 3rd order equations and they can distinguished according to the colors and the magnitudes of the coefficients.

Increase in the CTE values cause easier shape distortions with temperature change at the end of the cure cycle of composites. As seen in Figure 8, increasing amount of fiber distortion can make this shape distortions much easier at the end of the cure cycle. This study proves the detrimental effect of fiber distortions in terms of CTE values. It means that even a small amount of fiber distortion causes changes in its material properties. The values and the equations in Figure 8 can be used for further FEM analysis to investigate the effect of consequence of fiber distortion on the subsequent mechanical properties of composites to analyze the shape distortions.

Measuring the process induced residual stresses or CTE values in composites requires large experimental study. Besides, repeating it for composites with different fiber distortion amounts is an extensive work. Thus, it is not easy to corralete the findings of this study with real experimental results. However, the findings of this study can be easily used for further numerical studies for shape distortion analyses and micromechanical loading analyses. Since the scope of this study is to investigate the effect of the fiber distortion on the thermomechanical behavior, the results are limited to variation of process induced residual stresses and the CTE values.

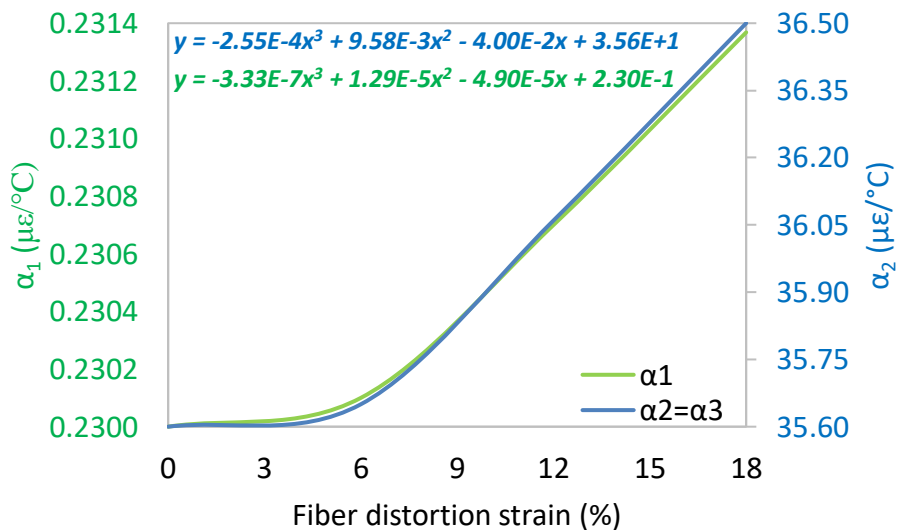


Figure 8. Variation of CTEs with fiber distortion.

## V. CONCLUSION

This study presents the effect of fiber distortions, a composite manufacturing defect, on the resulting thermomechanical characteristics of composites. Specifically, it shows the detrimental effect of fiber distortions on process-induced residual stresses and CTEs by using finite elements micromechanical models. It is found that the calculation of residual stresses with respect to different criteria gives similar results and 18% fiber distortion in transverse directions causes 12% increase in the process-induced residual stress magnitudes, aligned with 2nd order equation trend. In addition to this, distribution of the residual stresses in the RVEs with different distortions show similar behavior with respect to both Maximum Principal and Raghava's MvM criteria. On the other hand, CTE values in each direction are seen to change similarly with fiber distortion. Third order equations can be drawn for the CTE values to represent their variation with fiber distortion strain. This study clearly shows the importance of consideration of manufacturing defects, that is fiber distortion specifically in this study, on the thermomechanical properties of composites. The findings of this study can be used for shape distortion and micromechanical loading analyses to investigate the effect of resulting properties due to fiber distortion.

## **VI. REFERENCES**

- [1] C. T. Sun and R. S. Vaidya, "Prediction of composite properties from a representative volume element," *Composites Science and Technology*, vol. 56, no. 2, pp. 171–179, 1996, doi: 10.1016/0266-3538(95)00141-7.
- [2] Z. Xia, Y. Chen, and F. Ellyin, "A meso/micro-mechanical model for damage progression in glass-fiber/epoxy cross-ply laminates by finite-element analysis," *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 8, pp. 1171–1179, 2000, doi: 10.1016/S0266-3538(00)00022-1.
- [3] Z. Xia, Y. Zhang, and F. Ellyin, "A unified periodical boundary conditions for representative volume elements of composites and applications," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, no. 8, pp. 1907–1921, 2003, doi: 10.1016/S0020-7683(03)00024-6.
- [4] Y. Zhang, Z. Xia, and F. Ellyin, "Evolution and influence of residual stresses/strains of fiber reinforced laminates," *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 10–11, pp. 1613–1621, 2004. doi: 10.1016/j.compscitech.2003.11.012.
- [5] Y. Chen, Z. Xia, and F. Ellyin, "Evolution of residual stresses induced during curing processing using a viscoelastic micromechanical model," *Journal of Composite Materials*, vol. 35, no. 6, pp. 522–542, 2001, doi: 10.1177/002199801772662145.
- [6] L. G. Zhao, N. A. Warrior, and A. C. Long, "A micromechanical study of residual stress and its effect on transverse failure in polymer-matrix composites," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 43, no. 18–19, pp. 5449–5467, 2006, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2005.08.012.
- [7] L. G. Zhao, N. A. Warrior, and A. C. Long, "A thermo-viscoelastic analysis of process-induced residual stress in fibre-reinforced polymer-matrix composites," *Materials Science and Engineering A*, vol. 452–453, pp. 483–498, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.10.060.
- [8] C. González and J. LLorca, "Mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced polymers under transverse compression: Microscopic mechanisms and modeling," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 13, pp. 2795–2806, 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.02.001.

- [9] L. P. Canal, C. González, J. Segurado, and J. Llorca, “Intraply fracture of fiber-reinforced composites: Microscopic mechanisms and modeling,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 11, pp. 1223–1232, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.04.008.
- [10] B. Sabuncuoglu, L. Gorbatikh, and S. v Lomov, “International Journal of Solids and Structures Analysis of stress concentrations in transversely loaded steel-fiber composites with nano-reinforced interphases,” vol. 131, pp. 248–257, 2018, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2017.09.031.
- [11] H. Ghayoor, S. v Hoa, and C. C. Marsden, “A micromechanical study of stress concentrations in composites,” *Composites Part B*, vol. 132, pp. 115–124, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.009.
- [12] M. Herráez, D. Mora, F. Naya, C. S. Lopes, C. González, and J. Llorca, “Transverse cracking of cross-ply laminates: A computational micromechanics perspective,” vol. 110, pp. 196–204, 2015, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.02.008.
- [13] F. Danzi, D. Fanteria, E. Panettieri, and M. C. Mancino, “A numerical micro-mechanical study on damage induced by the curing process in carbon / epoxy unidirectional material,” *Composite Structures*, vol. 210, no. January 2018, pp. 755–766, 2019, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.11.059.
- [14] G. Han, Z. Guan, and S. Du, “Damage evolution and multi-scale analysis of carbon fiber-reinforced cross-ply laminate with thermal residual stress,” vol. 22, no. 5, pp. 331–342, 2015.
- [15] Z. Yuan, Y. Wang, G. Yang, A. Tang, Z. Yang, and S. Li, “Evolution of curing residual stresses in composite using multi-scale method,” *Composites Part B*, vol. 155, no. June, pp. 49–61, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.08.012.
- [16] G. Han, Z. Guan, Z. Ji, and S. Du, “Initial damage induced by thermal residual stress and microscopic failure analysis of carbon-fiber reinforced composite under shear loading,” *Composite Interfaces*, vol. 6440, pp. 1–15, 2015, doi: 10.1080/09276440.2015.1021592.
- [17] G. Han, Z. Guan, Z. Li, and M. Zhang, “Multi-Scale Modeling and Damage Analysis of Composite with Thermal Residual Stress,” no. 37, pp. 289–305, 2015, doi: 10.1007/s10443-014-9407-2.
- [18] M. M. Aghdam and A. Dezhsetan, “Micromechanics based analysis of randomly distributed fiber reinforced composites using simplified unit cell model,” *Composite Structures*, vol. 71, no. 3–4, pp. 327–332, 2005, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.09.018.
- [19] A. R. Maligno, N. A. Warrior, and A. C. Long, “Effects of inter-fibre spacing on damage evolution in unidirectional (UD) fibre-reinforced composites,” *European Journal of Mechanics, A/Solids*, vol. 28, no. 4, pp. 768–776, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.euromechsol.2008.10.009.
- [20] T. J. Vaughan and C. T. McCarthy, “A micromechanical study on the effect of intra-ply properties on transverse shear fracture in fibre reinforced composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 9, pp. 1217–1228, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.05.004.
- [21] L. Yang, Y. Yan, J. Ma, and B. Liu, “Effects of inter-fiber spacing and thermal residual stress on transverse failure of fiber-reinforced polymer-matrix composites,” *Computational Materials Science*, vol. 68, pp. 255–262, 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2012.09.027.






- [22] G. Han, Z. Guan, Z. Ji, and S. Du, “Initial damage induced by thermal residual stress and microscopic failure analysis of carbon-fiber reinforced composite under shear loading,” *Composite Interfaces*, vol. 22, no. 5, pp. 315–329, Jun. 2015, doi: 10.1080/09276440.2015.1021592.
- [23] M. Herráez *et al.*, “Computational micromechanics evaluation of the effect of fibre shape on the transverse strength of unidirectional composites: An approach to virtual materials design,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 91, pp. 484–492, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.02.026.
- [24] H. Ghayoor, S. v. Hoa, and C. C. Marsden, “A micromechanical study of stress concentrations in composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 132, pp. 115–124, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.009.
- [25] Q. Sun *et al.*, “Failure criteria of unidirectional carbon fiber reinforced polymer composites informed by a computational micromechanics model,” *Composites Science and Technology*, vol. 172, pp. 81–95, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.compscitech.2019.01.012.
- [26] M. Mehdikhani, M. Aravand, B. Sabuncuoglu, M. G. Callens, S. v. Lomov, and L. Gorbatikh, “Full-field strain measurements at the micro-scale in fiber-reinforced composites using digital image correlation,” *Composite Structures*, vol. 140, pp. 192–201, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.COMPSTRUCT.2015.12.020.
- [27] M. Mehdikhani, A. Matveeva, M. A. Aravand, B. L. Wardle, S. v. Lomov, and L. Gorbatikh, “Strain mapping at the micro-scale in hierarchical polymer composites with aligned carbon nanotube grafted fibers,” *Composites Science and Technology*, vol. 137, pp. 24–34, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2016.10.021.
- [28] M. I. Okereke and A. I. Akpoyomare, “A virtual framework for prediction of full-field elastic response of unidirectional composites,” *Computational Materials Science*, vol. 70, pp. 82–99, 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2012.12.036.
- [29] T. J. Vaughan and C. T. McCarthy, “Micromechanical modelling of the transverse damage behaviour in fibre reinforced composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 71, no. 3, pp. 388–396, 2011, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.12.006.
- [30] M. Mehdikhani, N. A. Petrov, I. Straumit, A. R. Melro, S. v Lomov, and L. Gorbatikh, “The effect of voids on matrix cracking in composite laminates as revealed by combined computations at the micro- and meso-scales,” *Composites Part A*, vol. 117, no. October 2018, pp. 180–192, 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.11.009.
- [31] Hexcel, “HexPly ® 8552 - Product Data Sheet - EU Version,” pp. 1–6, 2016.
- [32] N. Ersoy *et al.*, “Development of the properties of a carbon fibre reinforced thermosetting composite through cure,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 3, pp. 401–409, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.11.007.
- [33] Hexcel, “HexTow ® AS4,” *Material Datasheet*, vol. 000, p. 2, 2015.



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Düzce İli Fındık Bahçelerinde Fındık Kozalak Akar Türleri ve Bulaşma Oranının Belirlenmesi

 Dicle KAYA<sup>a</sup>,  Sevcan ÖZTEMİZ<sup>a\*</sup>,  İbrahim CİNER<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bitki Koruma Bölümü, Ziraat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

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

DOI: 10.29130/dubited.1153235

### ÖZ

Bu çalışma Düzce ilinde fındık yetiştiriciliğinin en fazla yapıldığı üç ilçede (Akçakoca, Merkez ve Cumayeri) fındık bahçelerinde bulunan zararlı fındık kozalak akar türlerini ve bulaşma oranını tespit etmek amacıyla toplam 40 bahçede 2021-2022 yılları arasında yürütülmüştür. Fındık bahçelerinin büyüklüğü dikkate alınarak örnekleme her bir bahçede rastgele belirlenen en az 10'ar ocakta gözle kontrol yöntemi ile ağacın yaprak, sürgün, tomurcuk, çiçek ve meyve gibi organları incelenmiş ve toplanan örnekler polietilen torbalar ile laboratuvara getirilmiş ve kaydedilmiştir. Elde edilen bireylerin preparatları hazırlanarak tür teşhisi yapılmıştır. Ayrıca, örnekleme her bir bahçede en az 10'ar ocakta ve her ocaktan seçilen birer daldaki kozalakların sayımı yapılmıştır. Örnekleme yapılan bahçelerde zararlı bir tek bireyi veya zararı tespit edildiğinde o bahçe bulaşık olarak kaydedilmiş ve bulaşma oranı belirlenmiştir. Çalışmada *Phytoptus avellanae* Nal. (Trombidiformes: Phytoptidae) ve *Cecidophyopsis vermiformis* (Nal.) (Trombidiformes: Eriophyidae) olmak üzere iki tür tespit edilmiştir. *Phytoptus avellanae* türü iki kriptik türden oluşan bir kompleksi temsil etmektedir. Her üç ilçedeki fındık bahçelerinde zararlı ile bulaşma oranının %100 olduğu ve kozalak yoğunluğunun ekonomik zarar eşiğinin üzerinde olduğu saptanmıştır. Bahçelerde dal başına kozalak ortalaması en yüksek Cumayeri ilçesinde (16,4 kozalak sayısı/dal) tespit edilmiş, bunu sırası ile Akçakoca ilçesi (6,5-9,25 kozalak sayısı/dal) ve Merkez ilçe (7,16-8,85 kozalak sayısı/dal) takip etmiştir. Fındık kozalak akar popülasyonunun mücadeleyi gerektirecek düzeyde olduğu ve son yıllarda fındıkta verimini etkileyen önemli faktörler arasında yer aldığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Acarina, Bulaşma oranı, Eriophyidae, Fındık kozalak akarı, Phytoptidae

## Determination of Hazelnut Bud Mite Species and Contamination Rate in Hazelnut Orchards in Duzce Province

### ABSTRACT

This study was carried out in a total of 40 orchards between the years 2021-2022 in order to determine the harmful hazelnut bud mite species and the contamination rate in the hazelnut orchards in the three districts (Akçakoca, Merkez and Cumayeri) where hazelnut cultivation is most common in Duzce. Taking into account the size of the hazelnut orchards, the organs of the tree such as leaves, shoots, buds, flowers and fruits were (Akçakoca, Merkez and Cumayeri) where hazelnut cultivation is most common in Duzce. Taking into account the size of the hazelnut orchards, the organs of the tree such as leaves, shoots, buds, flowers and fruits were examined by visual control method in at least 10 randomly selected quarries in each orchard, and the collected samples were brought to the laboratory with polyethylene bags and recorded. Species identification was made by preparing the preparations of the individuals obtained. In addition, in the samplings, buds were counted in at

least 10 quarries in each orchard and on a branch selected from each quarry. When a single individual or damage of the pest is detected in the sampled gardens, that garden was recorded as contaminated and the infection rate was determined. In the study, *Phytoptus avellanae* Nal. (Trombidiformes: Phytoptidae) and *Cecidophyopsis vermiformis* (Nal.) (Trombidiformes: Eriophyidae) were identified. Species *P. avellanae* represent a complex of two cryptic species. In all three districts, it was determined that the pest contamination rate was 100% in the hazelnut orchards and the bud density was above the economic damage threshold. The highest average of cones per branch in the gardens was found in Cumayeri district (16,4 cone number/branch), followed by Akçakoca district (6,5-9,25 cone number/branch) and Central district (7,16-8,85 cone number/branch). It has been observed that the hazelnut bud mite population is at a level that requires control and it is among the important factors affecting the yield of hazelnut in recent years.

*Keywords:* Acarina, Contamination rate, Eriophyidae, Hazelnut bud mite, Phytoptidae

## **I. GİRİŞ**

Türkiye’de fındık, sert kabuklu meyve yetiştiriciliğinde %61,32’lik pay ile ilk sırada yer almaktadır [1]. Ülkemizde fındık yetiştiriciliği yapılan bölgelerde üretim miktarları incelendiğinde; fındık tarımı %53 ile Doğu Karadeniz Bölgesi’nde, %21 Batı Karadeniz Bölgesi’nde, %26 Doğu Marmara Bölgesi’nde yapılmaktadır [2]. İl sıralamasında 5. sırada olan Düzce’de 2020 yılında fındık üretim miktarı 57,330 ton olup, fındık üretim alanlarının %8,6’sını karşılamaktadır [3]. Ülkemizde birim alandan alınan ürün miktarı düşüktür. Bunun nedeni hastalık ve yabancı otların yanı sıra fındık üretimini tehdit eden zararlılardır [4]. Bu zararlılardan en önemlilerden birisi de Fındık kozalak akarlarıdır. Fındığın generatif ve vejetatif organlarında beslenen Fındık kozalak akarları önemli ekonomik kayıplara neden olmaktadır [5],[6],[7],[8]. Farklı fındık çeşitlerinde yüzde 35-70 arasında değişen oranlarda verim kaybına yol açabilmektedir [9]. Gürcistan’da zarar oranının %90’lara ulaştığı da son zamanlarda rapor edilmiştir [10]. Akarlar çıplak gözle görülemediklerinden fındık üreticileri tarafından Fındık kozalak akarlarının sebep olduğu verim kaybı genellikle fark edilememiştir [11]. Bu nedenle ele alınan bu çalışmada önemli ürün kaybına neden olan Fındık kozalak akarı zararlısının Düzce ilinde türlerinin ve fındık bahçelerinde bulaşma oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Kozalak akarı ile ilgili birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen Düzce İlinde kapsamlı bir araştırmanın yapılmadığı görülmüştür. Bu çalışma ile türler belirlenmiş ve türlerin ilk bilimsel kaydı gerçekleştirilerek farkındalık oluşturulmuştur. Ayrıca, zararlının fındık bahçelerinde bulaşma oranı ve popülasyon düzeyi belirlenmiştir. Bu durum özellikle fındık üreticileri tarafından doğru zamanda uygun mücadele yöntemleri için önemlidir.

## **II. MATERYAL VE METOT**

### **A. MATERYAL**

Araştırmanın ana materyalini Düzce İlının üç ilçesinde (Merkez, Cumayeri ve Akçakoca) bulunan fındık bahçeleri ve bu bahçelerdeki fındık kozalak akarları, zararlının sebep olduğu kozalak ve galler, laboratuvar plastik ve cam malzemeleri, Fındık kozalak akarı türlerinin tespiti ile ilgili çalışmalarda kullanılan stereoskopik mikroskop oluşturmuştur.

### **B. METOT**

#### **B. 1. Fındık Kozalak Akar Türlerinin Belirlenmesi**

Düzce ilinde fındık yetiştiriciliğinin en fazla yapıldığı üç ilçedeki (Akçakoca, Merkez ve Cumayeri) fındık bahçelerinde bulunan zararlı fındık kozalak akar türlerini tespit etmek amacıyla 2021-2022 yılları arasında yürütülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışmanın yürütüldüğü ilçeler.

Bu amaçla rastgele seçilen fındık bahçelerinde survey yapılmıştır. Örneklemelerde bahçelerin büyüklüğü dikkate alınarak her bir bahçede rastgele belirlenen en az 10'ar ocakta gözle kontrol yöntemi ile ağacın yaprak, sürgün, tomurcuk, çiçek ve meyve gibi organları incelenmiş ve toplanan örnekler polietilen torbalar ile laboratuvara getirilerek kültüre alınmıştır [4], [6], [11]. Elde edilen bireylerin preparatları hazırlanarak tür teşhisi yapılmıştır [12], [13], [14].

## B. 2. Bulaşık Kozalak Sayısının Belirlenmesi

Çalışmada, zararlının bulaşık kozalak sayısını belirlemek için Düzce ili Merkez ve Akçakoca ilçelerinde kasım-şubat, Cumayeri ilçesinde ise nisan-haziran döneminde olmak üzere iki farklı dönemde toplam 40 bahçede kozalak sayımları gerçekleştirilmiştir. Örneklemelerde her bir bahçede en az 10'ar ocakta ve her ocaktan seçilen birer daldaki kozalakların sayımı yapılmıştır. Örnekleme yapılan bahçelerde zararlının bir tek bireyi veya zararı tespit edildiğinde o bahçe bulaşık olarak kaydedilmiş ve bulaşma oranı belirlenmiştir [6].

## III. BULGULAR VE TARTIŞMA

### A. FINDIK KOZALAK AKAR TÜRLERİNİN BELİRLENMESİ

Çalışmada Fındık kozalak akarlarının yaygın iki türü tespit edilmiştir: *Phytoptus avellanae* Nal. (Trombidiformes: Phytoptidae) ve *Cecidophyopsis vermiformis* (Nal.) (Trombidiformes: Eriophyidae). Bununla birlikte, tespit edilen *P. avellanae* türünün iki kriptik türden oluşan bir kompleksi temsil ettiği kaydedilmiştir.

#### A. 1. *Phytoptus avellanae* Nal. (Trombidiformes: Phytoptidae)

*Phytoptus avellanae*'nin sistematikteki yeri Tablo1'de verilmiştir.

Tablo 1. *Phytoptus avellanae*'nin sistematikteki yeri

Şube	Arthropoda
Altşube	Chelicerata
Sınıf	Arachnida
Alt Sınıf	Acarina
Üst Takım	Acariformes
Takım	Trombidiformes
Alt Takım	Prostigmata
Familya	Phytoptidae
Cins	<i>Phytoptus</i>
Tür	<i>Phytoptus avellanae</i> Nalepa, 1889

**Sinonimleri:** *Eriophyes avellanae* (Nalepa), *Eriophyes coryligallarum* (Targioni-Tozzetti), *Eriophyes pseudogallarum* Vall., *Phytoptella avellanae* (Nalepa), *Phytoptus coryligallarum* Targioni-Tozzetti, *Phytoptus pseudogallarum* (Targioni-Tozzetti).

**Dünya'daki Dağılımı:** Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'da yayılış göstermiştir. Türkiye, İtalya, Polonya, İspanya, Sicilya, Yugoslavya, Amerika ve Oregon'da kaydedilmiştir [15],[16].

**Türkiye'deki Dağılımı:** Karadeniz (Ordu, Giresun, Samsun).

**Konukçu Bitkileri:** Betulaceae. *Corylus americana*, *avellana*, *colurna*, *maxima*.

Fındık kozalak akarları monofag olup, sadece fındık çeşitleri üzerinde beslenmekte, başka konukçuları bulunmamaktadır [6].

**Tanımı:** *Phytoptus avellanae*'nin vücudu ince uzun, silindir veya havuç şeklinde 0,20-0,35 mm boyutlarında ve mat beyaz veya beyazımsı renkte olup iki çift bacağa sahiptir. Yumurtaları şeffaf beyaz ve yuvarlaktır [6],[17]. Larvalar morfolojik olarak erginlere benzerler, ancak birbirine benzemeyen görünümde iki tip nimfe sahiptirler. Yanlarında çıkıntıları bulunan yassı görümlü nimflere sahiptir.

**Yaşam Döngüsü:** *Phytoptus avellanae*'nin gal ve vagrant olmak üzere iki farklı formu vardır. Gal formu basit bir yaşam döngüsüne sahiptir. Gal formu yalnızca generatif tomurcuklar üzerinde beslenmekte, vejetatif tomurcuklar üzerinde beslenmemektedir. Dişi ve erkek çiçek tomurcuklarında (generatif tomurcuklar) beslenmesi sonucu kozalaklar oluşmaktadır. Kozalaklar içindeki ikinci dönem larvalar, nisan ayı ortalarından itibaren, açılan ve kurumakta olan kozalaklardan sağlam tomurcuklara göç etmeye başlar. Göç, mayıs ayının sonuna kadar sürer. Akarların beslenmesi sonucu tomurcuklar içinde deformasyonlar oluşmaya başlar, zamanla tomurcuklar irileşir ve 0,5-3 cm çapında kozalak denilen galler oluşur. Kış boyunca kozalaklar içinde yoğun olarak beslenme ve üremelerini sürdürürler ve döl vermeye devam ederler. *Phytoptus avellanae*'nin vagrant (serbest yaşayan) formu, oldukça karışık ve gal formundan farklı bir yaşam döngüsüne sahiptir. Vagrant formu kozalak oluşturmamaktadır. Yaşamlarını, dişi çiçeklerde (karanfil), erkek çiçeklerde (püs), tomurcuklarda, sürgün uçlarında, yapraklarda olmak üzere generatif ve vejetatif organlar üzerinde ve kozalaklar içinde sürdürürler. Nimfler nisan sonundan itibaren yapraklarda, özellikle de alt yüzde bulunurlar. Yaz boyunca görülen bu nimflerden çıkan erginler generatif ve vejetatif organlara ve kozalaklara göç ederler [18],[19],[20]. Tüm yıl boyunca aktif olarak beslenme ve üremelerine devam ederler. Generatif ve vejetatif kısımlarda beslenerek dişi ve erkek çiçekler, tomurcuklar ve kozalaklar dökülerek kuru sürgünler oluşmaktadır. Yılda ortalama 6 döl verirler [2].

## A. 2. *Cecidophyopsis vermiformis* (Nal.) (Trombidiformes: Eriophyidae)

*Cecidophyopsis vermiformis*'un sistematikteki yeri Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** *Cecidophyopsis vermiformis*'un sistematikteki yeri

Şube	Arthropoda
Altşube	Chelicerata
Sınıf	Arachnida
Alt Sınıf	Acarina
Üst Takım	Acariformes
Takım	Trombidiformes
Alt Takım	Prostigmata
Familiya	Eriophyidae
Cins	<i>Cecidophyopsis</i> Keifer 1959
Tür	<i>Cecidophyopsis vermiformis</i> (Nalepa, 1889)

**Sinonimleri:** *Phytoptus vermiformis* (Nalepa, 1889), *Cecidophyopsis betulae* (Nalepa, 1891), *Eriophyes vermiformis* (Nalepa, 1889), *Eriophyes pulchellus* (Nalepa, 1914)

**Dünya'daki Dağılımı:** Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'da yayılış göstermiştir. Cezayir, Avusturya, Bulgaristan, Çekya, İngiltere, Finlandiya, Fransa, Almanya, Macaristan, İtalya, Polonya, Portekiz, Rusya, İspanya, Türkiye, Yugoslavya, Amerika ve İsveç'te kaydedilmiştir [15],[16].

**Türkiye'deki Dağılımı:** Ankara, Konya ve İzmir [21], Ankara [22]; Çarşamba, Ordu, Giresun, Terme, Tirebolu, Trabzon, Samsun Ünye [23]; Çarşamba Samsun ve Terme [24]; Ordu, Samsun [4]; Samsun [11];Yalova [25].

**Konukçu Bitkileri:** *Corylus avellana* L. *Betula verrucosa* Ehr. (*B. alba* L.), *Carpinus betulus* L., *Corylus americana*, *C. colurna*, *C. cornuta* var. *californica*.

**Tanımı:** *Cecidophyopsis vermiformis* (Nalepa) 0,20 mm boyutlarında ve beyazımsı renktedir. Yumurtaları şeffaf beyaz ve yuvarlaktır [6],[17]. *C. vermiformis*'in dorsal plaka üzerinde seta bulunmayışı, subdorsal abdominal setanın olmayışı ve dişi genital kapakçığının fazla sayıda omur taşınması ile *P. avellanae*'den ayırt edilebilir [26].

**Yaşam Döngüsü:** *Cecidophyopsis vermiformis*'in de yaşam döngüsü oldukça karışıktır. *Cecidophyopsis vermiformis* kozalak oluşturmamakta, *P. avellanae*'nin oluşturduğu kozalaklar içinde beslenmektedirler. İlkbahar ve sonbahar olmak üzere iki göç dönemi bulunmaktadır. İkinci dönemdeki larvalar, ilkbaharda *P. avellanae* larvaları ile beraber kurumakta olan eski kozalaklardan sağlam tomurcuklara göç ederler. Kuruyan yaz kozalaklarını terk eden *C. vermiformis*'lerin büyük bir kısmı olumsuz çevre şartlarından dolayı ölür. Bir kısmı da vegetatif tomurcuklara, dişi çiçek tomurcuklarına, püslere ve *P. avellanae*'li kozalaklara göç ederler. Kış kozalakları denilen bu kozalaklar içinde gelecek baharda kozalaklar kuruyana kadar yaşamlarını sürdürürler. Beslenmeleri sonucunda dişi ve erkek çiçekler, tomurcuklar ve kozalaklar dökülerek kuru sürgünler oluşmaktadır [6], [12], [23], [27].

Karadeniz Bölgesi fındık bahçelerinde yapılan çalışmalarda 9 akar türünün fındıkta zararlı olduğu bildirilmiştir [4],[7],[27],[28],[29],[30],[31]. Karadeniz Bölgesi'nde her iki türün (*P. avellanae* ve *C. vermiformis*) fındık bahçelerinde zararlı olduğu ve yaygın olarak bulunduğu bildirilmiştir [5],[23]. Samsun, Ordu ve Giresun illerindeki fındık bahçelerinde yürütülen bir başka çalışmada Eriophyidae familyasına ait 2'si gal, 5'i vagrant formda olmak üzere 7 akar türü tespit ettiklerini, benzer şekilde bu çalışmada tespit edilen iki tür olan gal formunda *P. avellanae* ve *C. vermiformis* akar türlerini fındık bahçelerinde yaygın olarak bulduklarını bildirmişlerdir [4]. Son yıllarda yapılan moleküler çalışmalarda *Phytoptus avellanae* türünün iki kriptik türden oluşan bir kompleksi temsil ettiği ve türlerden birinin tomurcuklarda diğeri yapraklar üzerinde vagrant yaşayan tür olduğu bildirilmiştir. Tomurcuklarda yaşayan türün nimf evrelerine sahip bir tomurcuk akarı olduğu ve *P. avellanae* olarak adlandırılması gerektiği ancak diğeri ise atipik Tegenotus benzeri nimflere sahip vagrant bir akar olduğu, uygun bir morfolojik tanım yapıldıktan sonra yeniden adlandırılması gerektiği ve yeni bir tür olabileceği rapor edilmiştir [8],[32]. Batı Sırbistan'da yapılan araştırmada, *C. avellana*'nın aynı bitkiden izole edilen *P. avellanae* kompleksinin mitokondriyal DNA dizisinin filogenetik analizi, yüksek gruplar arası çeşitliliğin % 16,8 olduğu, sekans sonuçlarının Genbank'taki *Phytoptus avellanae* referans izolatları ile karşılaştırıldığında yüksek oranda benzerlik gösterdiği (%93-99) bildirilmiştir [10]. Ayrıca, Gürcü izolatlarının iki ana dalda gruplandığı, GUR1'in Genbank ve Gürcü izolatlarından ayrı olduğu ve sonucun farklı türler olduğunu kanıtlar nitelikte bulunduğunu belirtmişlerdir [33]. Ayrıca, *P. avellanae* kompleksinin formlarının iki farklı tip olduğu hipotezi, her ikisinde de farklı nükleotid dizilerini gösteren moleküler araştırmalarla kanıtlanmıştır [32]. Farklı bölgelerde, farklı fındık türleri üzerinde daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğu bildirilmiştir [33].

## B. BULAŞIK KOZALAK SAYISININ BELİRLENMESİ

Fındık kozalak akarının meydana getirdiği kozalak sayısının belirlenmesi için yapılan örneklemelelerde Düzce ilinde 3 ilçede toplam 40 bahçede rastgele seçilen ocaklardaki dallarda meydana gelen kozalak sayısı Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Düzce ilinde 3 ilçede toplam 40 bahçede rastgele seçilen ocaklardaki dallarda meydana gelen kozalak sayısı

İlçe	Örnekleme Dönemi	Her ocakta bir daldaki kozalak sayısı (adet/dal/ocak)		Dal başına ortalama kozalak sayısı
		Min.	Max.	
Akçakoca	Kasım-Şubat	5	8	6,5
Akçakoca	Nisan-Haziran	5	16	9,25
Merkez	Kasım-Şubat	3	11	7,16
Merkez	Nisan-Haziran	5	14	8,85
Cumayeri	Kasım-Şubat	11	21	16,4

Tüm ilçelerde bahçelerin tamamının (%100) zararlı ile bulaşık olduğu, bir bahçe hariç 39 bahçede kozalak yoğunluğunun ekonomik zarar eşiğinin üzerinde olduğu ve zararlıya karşı mücadele yapılması gerektiği bulunmuştur. Fındık bahçelerinde dal başına düşen kozalak sayısı Merkez ilçe ile Akçakoca'da maksimum 14-16 adet bulunurken, Cumayeri ilçesinde dal başına düşen kozalak sayısı maksimum 21 adet olduğu tespit edilmiştir. Her üç ilçede yapılan sayımda dal başına kozalak ortalaması, Akçakoca ilçesi için 6,5-9,25 kozalak sayısı/dal, Merkez ilçede 7,16-8,85 kozalak sayısı/dal ve Cumayeri ilçesinde olarak 16,4 kozalak sayısı/dal olarak bulunmuştur. Ordu ve Giresun illerinde yürütülen çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup, bazı fındık çeşitlerinde dal başına düşen kozalak ortalaması Ordu İlinde 20 kozalak sayısı/dal civarında, Giresun ilinde ise 10 kozalak sayısı/dal civarında belirlenmiştir [34]. Karadeniz bölgesinde *P. avellanae* türü ile bulaşık kozalakların, her iki akar ile bulaşık kozalaklardan daha fazla sayıda olduğu kaydedilmiştir [19],[23].

## IV. SONUÇ

Çalışmada Fındık kozalak akarlarının yaygın iki türü tespit edilmiştir: *Phytoptus avellanae* Nal. (Trombidiformes: Phytoptidae) ve *Cecidophyopsis vermiformis* (Nal.) (Trombidiformes: Eriophyidae). İki kriptik türden oluşan bir kompleksi temsil eden zararlının moleküler çalışmalarla gelecekte aydınlatılması zararlıya karşı oluşturulacak entegre zararlı yönetiminde başarılı bir mücadele için önemlidir. Her üç ilçedeki fındık bahçelerinde zararlının popülasyon düzeyinin mücadeleyi gerektirecek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Fındık Entegre Mücadele teknik talimatında belirtilen ekonomik zarar eşiği skalası (5 kozalak/dal) ile karşılaştırıldığında zararlı popülasyonunun her üç ilçede eşiğin üzerinde olduğu ve mücadelenin gerekli olduğu kanısına varılmıştır.

**TEŞEKKÜR:** Fındık kozalak akarlarının teşhisini yapan Sayın Prof. Dr. Sebahat SULLIVAN hocamıza teşekkür ederiz.

## V. KAYNAKLAR

[1] FAOSTAT, (2019, 1 Mart). *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. [Çevrimiçi]. Erişim: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>.

[2] Anonim, “2017 Yılı Fındık Raporu,” Ankara, Türkiye: T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, Türkiye, 2018.

- [3] TÜİK. (2020, 10 Kasım). *Bitkisel Üretim İstatistikleri*. [Çevrimiçi]. Erişim: [http://tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001).
- [4] F. Akyazı, ve O. Ecevit, “Ordu, Samsun ve Giresun illeri fındık bahçelerinde görülen akar türlerinin belirlenmesi,” *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 18, s. 3, ss.39-45, 2003.
- [5] S. K. Özman-Sullivan, “Fındık bahçelerinde bulunan zararlı akar türleri ve ekonomik önemleri,” *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 21, s. 2, ss. 261-264, 2006.
- [6] Anonim, *Fındık Entegre Mücadele Teknik Talimatı*, Ankara, Türkiye: T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı, 2011, ss. 60-99.
- [7] T. Celal, I. Ozdemir, R. Kushiyevev, “Fındık Hastalık ve Zararlıları Mevcut Durum ve Riskler,” *TÜRKTÖB*, c: 27, ss.14-17, 2018.
- [8] S.K. Özman, ve O. Ecevit, “Fındıklarda tomurcuk dökümleri ile Fındık kozalak akarları *Phytoptus avellanae* Nal. ve *Cecidophyopsis vermiformis* Nal. (Acarina: Eriophyoidea) arasındaki ilişkiler,” *Türkiye III. Entomoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 1996, ss. 337-345.
- [9] B. Maziarz, “Damage of hazel by the Hazel Gall Mite *Phytoptus avellanae* (Nal.) (Acarina, Phytoptidae),” *Polskie Pismo Entomologiczne*, vol. 53, no. 4, pp. 649-655, 1985.
- [10] T. Abramishvili, D. Gaganidze, S.K. Özman, E. Abashidze, “Phylogenetic analysis of Hazelnut big bud mite- *Phytoptus avellanae* Nal. in the Black Sea region of Georgia,” *Bulletin Of The Georgian National academy Of Sciences*, vol.12, pp. 4, 2018.
- [11] F. Akyazı ve O. Ecevit, “Samsun ili fındık bahçelerinde bulunan zararlı ve yararlı akarların popülasyon dalgalanmalarının belirlenmesi,” *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 22, s. 2, ss. 13-18, 2005.
- [12] O. Ecevit, “Akar (Acarina)’ların Toplanması, Saklanması ve Preparatlarının Yapılması,” *Atatürk Ünivervitesi Yayınları*, c. 480, ss. 1-32, 1976.
- [13] H. H. Keifer, “Eriophyoid studies C–10,” *Agricultural Research Service*, vol. 10, pp. 1–24, 1975a.
- [14] H.H. Keifer, “Eriophyoid studies C–11,” *Agricultural Research Service*, vol. 11, pp. 1–24, 1975b.
- [15] E. Denizhan, “Eriophyoid mites (Acari: Eriophyoidea) on fruit trees in Yalova, Turkey,” *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Journal of Agricultural Sciences*, vol. 28, no. 3, pp. 285-288, 2018
- [16] Anonymous. (2021, December 20). *Phytoptus avellanae* (filbert, bud mite) [Online]. Available: <https://www.cabi.org/isc/datasheet/21847>
- [17] S.K. Özman-Sullivan, “Pest Management in Organic Hazelnut Growing,” *CAB International handbook of pest management in organic farming*, 519, 2018.
- [18] S.K. Özman, “Karadeniz Bölgesinde Fındık Kozalak Akarları [(*Phytooptella avellanae* (Nal.) ve *Cecidophyopsis vermiformis* (Nal.) (Eriophyoidea: Acarina)] üzerinde popülasyon değişimleri ve konukçu ilişkileri ağırlıklı ekolojik araştırmalar,” *Doktora Tezi, Bitki Koruma Anabilimdalı*, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1995.



- [19] S.K. Özman ve S. Toros, “Life cycles of *Phytoptus avellanae* Nal. and *Cecidophyopsis vermiformis* Nal. (Eriophyoidea: Acarina),” *Acta Horticulturae*, vol. 445, pp. 493-501, 1997.
- [20] S.K. Özman, “Some biological and morphological differences between gall and vagrant forms of *Phytoptus avellanae* Nal. (Acari: Phytoptidae),” *International Journal of Acarology*, vol. 26 no.3, pp. 215-219, 2000.
- [21] B. Alkan, “Türkiye’nin Zoosesid (zoocecid)’leri (kökeni hayvansal bitki urları) Üzerinde Çalışmalar,” *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı*, s.1, ss. 187-199, 1952.
- [22] E. Denizhan, R. Monfreda, E. De Lillo and S. Çobanoğlu, “Eriophyoid mite fauna (Acari: Trombidiformes: Eriophyoidea) of Turkey: new species, new distribution and an updates catalogue,” *Zootaxa*, vol. 3991, no. 1, ss. 1-63, 2015.
- [23] S.K. Özman, ve S. Toros, “Fındık Kozalak Akarları [*Phytoptus avellanae* Nal. ve *Cecidophyopsis vermiformis* Nal. (Acarina: Eriophyoidea)]’nin Karadeniz Bölgesinde dağılımları,” *Türkiye III. Entomoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 1996, ss. 328-336.
- [24] İ. Saruhan, ve C. Tuncer, “Population densities and seasonal fluctuations of Hazelnut pests in Samsun, Turkey,” *Acta Horticulture* vol. 556, pp. 495-502, 2001.
- [25] A. Zirek, “Yalova İlinde Park Bitkileri Üzerinde Görülen Eriophyoid (Acarina: Eriophyoidea) Akar Türlerinin ve Yaygınlıklarının Saptanması,” Yüksek Lisans Tezi, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, ss. 44, 2019.
- [26] O. Ecevit, S. Keçeci, C. Tuncer, A.F. Yanılmaz ve M. Işık, “II. Entomoloji Kongresi Bildirileri,” *Doğu Karadeniz Bölgesi fındık bahçelerinde zararlı Eriophyoidea (Acarina: Actinedida) akarları üzerinde çalışmalar*, Adana, Türkiye, 1992, sayfa 671-681.
- [27] S.K. Özman and S. Çobanoğlu, “Current Status of Hazelnut Mites in Turkey,” *Acta Horticulturae*, vol. 556, pp. 479–487, 2001.
- [28] S. Çobanoğlu, Ş. Bayram and S.K. Özman, “Zerconidae and Uropodidae (Acari, Gamasina) species from Turkey,” *Phytophaga*, vol. 7, pp. 3-8, 2002.
- [29] S.K. Özman, W. Magowski and S. Çobanoğlu, “Tarsonemid mites of hazelnut orchards in Turkey. Abstracts,” *VII. European Congress of Entomology*, Thessaloniki, Greece, 2003, pp. 178.
- [30] L. Grobler, S.K. Özman and S. Çobanoğlu, “The genera *Liacarus*, *Stenoxenillus* and *Xenillus* (Oribatida: Gustavioidea) from Turkey,” *Acarologia*, Vol.43, no.1, pp. 131-147, 2003.
- [31] S.K. Özman-Sullivan, A. Kazmiersk and S. Çobanoğlu, “Alycina and Eupodina mites of hazelnut orchards in Turkey,” *VI. Int. Hazelnut Congress*, Tarragona, Spain, 2002, pp. 401-406.
- [32] S.K. Özman-Sullivan, “Do the contradictory life cycles of the hazelnut big bud mite, *Phytoptus avellanae* (Nal.) (Acari: Phytoptidae) imply two species,” *XIV International Congress of Acarology*, Kyoto, Japan, 2014, pp. 16.
- [33] T. Cvrkovic, P. Chetverikov, B. Vidovic, and R. Petanovic, “Cryptic speciation within *Phytoptus avellanae* s.l. (Eriophyoidea: Phytoptidae) revealed by molecular data and observations on molting Tegenotus-like nymphs,” *Experimental Apply Acarology* vol. 68, pp. 83–96, 2016.
- [34] E.A. Elvanoğlu, “Ordu ve Giresun İlleri Fındık Bahçelerinde Fındık Kozalak Akarının Zarar Düzeyinin Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı,

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, ss. 48, 2020.