



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

agustos



Cilt: 27 Sayı: 02 Volume: 27 Issue: 02 e-ISSN: 1308 6529

2023
ISPARTA



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 27, Sayı 2, Yıl 2023

SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY

Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 27, Issue 2, Year 2023

e-ISSN: 1308-6529 | DOI: 10.19113/sdufenbed

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases
BASE, CAB Abstracts, CAS (Chemical Abstracts Service), CNKI Scholar, DOAJ, EBSCO Discovery Service (EDS), Google Scholar, Index
Copernicus, InfoBase Index, JournalTOCs, ResearchBib, Ulakbim TR Dizin (Mühendislik ve Temel Bilimler), WorldCat (OCLC),
Zentralblatt MATH

DERGİ HAKKINDA

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (SDÜ Fen Bil Enst Der), 1995 yılında kurulmuş bir bilimsel araştırma dergisidir. SDÜ Fen Bil Enst Der, 2001 yılından itibaren mühendislik ve mimarlık bilimleri, tarım ve orman bilimleri ve temel bilimler alanlarında düzenli olarak Nisan, Ağustos ve Aralık aylarında yılda üç sayı yayımlanan ulusal ve uluslararası hakemli-indeksli bir dergidir. Yayımlanmak üzere gönderilen bütün makaleler; hakemler ve editörler tarafından değerlendirilir. Makaleleri değerlendiren hakemlerin isimleri yazarlara bildirilmez. Dergide, Türkçe veya İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri yayımlanmakta olup; teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve derleme türünde bilimsel çalışmalar yayımlanmamaktadır. İngilizce dilinde yazılmış orijinal araştırma makaleleri yayımlanma önceliğine sahiptir. Dergiye yayımlanmak için gönderilen makalelerden herhangi bir değerlendirme ve başvuru ücreti alınmamaktadır.

ABOUT THE JOURNAL

Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences (SDU J Nat Appl Sci) is a scientific research journal founded in 1995. SDU J Nat Appl Sci is a national and international indexed journal with referees, which has been published in the areas of engineering and architecture sciences, agriculture and forestry sciences and fundamental sciences three times in a year including in April, August and December, regularly since 2001. Articles submitted to the journal for publication are evaluated by referees, editorial board and editor. Names of referees evaluating the articles aren't informed to the authors (Blind peer review). The full-length original research articles written in Turkish or English language are published, but technical notes, letters to the editors, expositions and surveys are not published in the journal. The full-length original scientific research articles written in English language have the priority of publication. The Journal of Natural and Applied Sciences does not charge any publication or processing fee.



SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

İMTİYAZ SAHİBİ

Mehmet SALTAN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi Adına (Rektör)

BAS EDİTÖR

Şule Sultan UĞUR, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

EDİTÖRLER

Tunahan TURHAN, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Yasemin COŞKUN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Cengiz GAZELOĞLU, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)
Banu ESENCAN TÜRKASLAN, Dr.
Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
(Enstitü Müdür Yardımcısı)

Ekinhan ERİŞKİN, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Hakan OĞUZ, Prof. Dr.
Kahramanmaraş Sütçü İmam
Üniversitesi
Oğuz YAYLA, Doç. Dr.
Hacettepe Üniversitesi
Rağbet Ezgi DURAN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Sedat AKLEYLEK, Doç. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

İbrahim Arda ÇANKAYA,
Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Tunhan DEMİRCİ, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Yalçın ERZURUMLU, Dr. Öğr. Üyesi
Süleyman Demirel Üniversitesi
Faruk Süleyman BERBER,
Öğr. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

DANIŞMA KURULU

Ahmet Ali İŞILDAR, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Ayşegül ÖKSÜZ, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Bahri KARLI, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Erdoğan KÜÇÜKÖNER, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi
Ersan AKYILDIZ, Prof. Dr.
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Ersin YÜCEL, Prof. Dr.
Anadolu Üniversitesi

Gerhard-Wilhelm WEBER, Prof. Dr.
Poznan Teknoloji Üniversitesi
Güven ÖNBİLGİN, Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Mehmet POLAT, Prof. Dr.
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Metin AYDOĞDU, Prof. Dr.
Trakya Üniversitesi
Muhsin KONUK, Prof. Dr.
Üsküdar Üniversitesi
M. Zakir KANBUR, Doç. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Osman ÇETİNKAYA, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Serdar CARUS, Prof. Dr.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.
Urfat NURİYEV, Prof. Dr.
Ege Üniversitesi
Şeref SAĞIROĞLU, Prof. Dr.
Gazi Üniversitesi
Tolga TAŞDİZEN, Doç. Dr.
Utah Üniversitesi

TEKNİK EDİTÖRLER

Sercan ÖNDER,
Arş. Gör.
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniv.

Zübeyde ÇİÇEK,
Arş. Gör. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

BÜRO İŞLERİ

Uğur KARATEPE, Memur
Süleyman Demirel Üniversitesi

KAPAK TASARIM

Mehmet ÖZKARTAL, Prof. Dr.
Süleyman Demirel Üniversitesi

Mehmet Nuri KIVRAK

PRIVILEGE OWNER

Mehmet SALTAN, Prof. Dr.
On Behalf of Süleyman Demirel University (President)

EDITOR IN CHIEF

Şule Sultan UĞUR, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University (Director of the Institute)

EDITORS

Tunahan TURHAN, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Yasemin COŞKUN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Cengiz GAZELOĞLU, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)
Banu ESENCAN TÜRKASLAN,
Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
(Associate Director of the Institute)

Ekinhan ERİŞKİN, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Hakan OĞUZ, Prof. Dr.
Kahramanmaraş Sütçü İmam
University
Oğuz YAYLA, Assoc. Prof. Dr.
Hacettepe University
Rağbet Ezgi DURAN, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Sedat AKLEYLEK, Assoc. Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs University

İbrahim Arda ÇANKAYA,
Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Tunhan DEMİRCİ, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Yalçın ERZURUMLU, Asst. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Faruk Süleyman BERBER,
Teach. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University

ADVISORY BOARD

Ahmet Ali İŞILDAR, Prof. Dr.
Isparta University of Applied Sciences
Ayşegül ÖKSÜZ, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Bahri KARLI, Prof. Dr.
Isparta University of Applied Sciences
Erdoğan KÜÇÜKÖNER, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University
Ersan AKYILDIZ, Prof. Dr.
Middle East Technical University
Ersin YÜCEL, Prof. Dr.
Anadolu University

Gerhard-Wilhelm WEBER, Prof. Dr.
Poznan University of Technology
Güven ÖNBİLGİN, Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs University
Mehmet POLAT, Prof. Dr.
İzmir Institute of Technology
Metin AYDOĞDU, Prof. Dr.
Trakya University
Muhsin KONUK, Prof. Dr.
Üsküdar University
M. Zakir KANBUR, Assoc. Prof. Dr.
Süleyman Demirel University

Serdar CARUS, Prof. Dr.
Isparta University of Applied
Sciences
Osman ÇETİNKAYA, Prof. Dr.
Isparta University of Applied
Sciences
Şeref SAĞIROĞLU, Prof. Dr.
Gazi University
Tolga TAŞDİZEN, Assoc. Prof. Dr.
University of Utah
Urfat NURİYEYEV, Prof. Dr.
Ege University

TECHNICAL EDITORS

Sercan ÖNDER, Res. Asst.
Isparta University of Applied Sciences

Zübeyde ÇİÇEK, Res. Asst. Dr.
Süleyman Demirel University

OFFICE WORK

Uğur KARATEPE, Staff
Süleyman Demirel University

COVER DESIGN

Mehmet ÖZKARTAL, Prof. Dr.
Süleyman Demirel University

Mehmet Nuri KIVRAK

Araştırma Makaleleri / Research Articles

The Problem Parameters Effects on Transient Behavior of MHD Duct Flow <i>Problem Parametrelerinin MHD Kanal Akışının Zamana Bağlı Davranışına Etkileri</i> Elif EBREN KAYA, Münevver TEZER-SEZGİN	170-180
Dengesiz Sınıf Dağılımında Kayıp Gözlem Sorunu için Topluluk Öğrenmesi Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirmesi..... <i>Statistical Statistical Evaluation of Ensemble Learning Outcomes for Missing Value Problem in Imbalanced Class Distribution</i> Enis GÜMÜŞTAŞ, Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI	181-190
DC Saçırma Metoduyla Üretilmiş Çift Katmanlı Mo İnce Filmlerin Yarı Kantitatif Doku Analizinin Yapılması ve Kutup Figürlerinin Araştırılması <i>Semi-Quantitative Texture Analysis and Investigation of Pole Figures of Bi-Layer Mo Thin Films Produced by DC Sputtering Method</i> Celal Alp YAVRU, Murat KALELİ	191-196
<i>Bootstrap Veri Zarflama Analizi ile TIMSS Verileri Kullanılarak Eğitim Sisteminde Teknik ve Yönetmelik Etkinliklerinin Karşılaştırılması</i> <i>Comparison of Technical and Managerial Efficiencies in Education System Using Bootstrap Data Envelopment Analysis and TIMSS Dataset</i> Serpil AYDIN, Firdevs CEVHEROĞLU EREN	197-206
Deve Dikeni (<i>Silybum marianum</i>) Tohumu Ununun Tavuk Köfte Üretiminde Kullanım Olanakları <i>Possibilities of Using Milk Thistle (Silybum marianum) Seed Flour in Production of Chicken Meatballs</i> Bülent HALLAÇ, Osman KILINÇÇEKER	207-212
An Investigation on the Removal of High Concentrations of PAHs Using Two-Liquid Phase System..... <i>İki-Sıvı Fazlı Sistem Kullanılarak Yüksek Konsantrasyonlardaki PAH'ların Giderilmesi Üzerine Bir Araştırma</i> Caner VURAL	213-218
Evaluation of Tractor-Trailer Combination Braking Performance in Different Operating Conditions..... <i>Traktör-Römork Kombinasyonunun Farklı Çalışma Koşullarında Frenleme Performansının Değerlendirmesi</i> Hakan AYKAN, Kazım ÇARMAN, Eyüb CANLI, Şerafettin EKİNCİ	219-225
Kütüphane Yapılarında Mimari Esneklik Gereksiniminin Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'nde Analizi <i>Analysis of the Need for Arcitectural Flexibility in Library Buildings: Dicle University Ali Emiri Central Library</i> Gül Şebnem TUTAL, Fatma Demet AYKAL	226-238
Mikroalgal Biyokütle Üretimi için Laboratuvar Ölçekli Fotobiyoreaktör Tasarımı..... <i>Laboratory Scale Photobioreactor Design for Microalgal Biomass Production</i> Abdulkadir GÜL, Hamdi Soner ALTUNDOĞAN	239-245
Determination of Significance of 4D-BIM Features..... <i>4D-BIM Özelliklerinin Öneminin Belirlenmesi</i> İlknur ÖZ, Murat ÇEVİKBAŞ, Cenk ÖCAL	246-254
Determination of Candidate Alternative Plant Actives for Dementia and Alzheimer's Disease Proteins through Docking Studies..... <i>Demans ve Alzheimer Hastalığı Proteinlerine Yönelik Aday Alternatif Bitki Aktiflerinin Kenetlenme Çalışmaları ile Belirlenmesi</i> Tuba SEVİMOĞLU, Vildan ENİSOĞLU ATALAY, Ayşenur ÖZTÜRK	255-265
Bromukonazol' ün Moleküler Etkileşim Mekanizmasınının DFT ve Moleküler Kenetlenme Yöntemleri İle Açıklanması <i>Explanation of the Molecular Interaction Mechanism of Bromuconazole by DFT and Molecular Docking Methods</i> Neslihan KAYA KINAYTÜRK	266-272
XRD, SEM, FTIR Analizleri ve BET Yöntemiyle Zeolitlerin Karakterizasyonu ve Isıl İşlem Görmüş Zeolitlerin Yüzey Asidik Özelliklerinin Belirlenmesi..... <i>Characterization of Zeolites by XRD, SEM, FTIR Analysis and BET Method and Determination of Surface Acidic Properties of Thermal Treated Zeolites</i> Ceyda BİLGİÇ, Şafak BİLGİÇ	273-283
Düşen Ağırlıklı Deflektometre Ölçümlerinde Asfalt Sıcaklığı Etkisi <i>Effect of Asphalt Temperature on Falling Weight Deflectometer Measurements</i>	284-290

Fırat ERKMEN, Figen KALYONCUOĞLU

- Farklı Bir Yöntemle 2-(2-Metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit Eldesi..... 291-296
A Different Method for Synthesis of 2-(2-Methyl-5-nitro-1H-imidazol-1-yl)acetaldehyde
Melek GÖKMEN KARAKAYA
- PVT Entegreli CO₂ İle Çalışan Hibrit Bir Isı Pompası Sisteminin Performans Analizi..... 297-304
Performance Analysis of a PVT Integrated CO₂ Powered Hybrid Heat Pump System
Cihanşah AĞ, Önder KIZILKAN
- Determination and Mathematical Modeling of Drying Kinetics of Avocado Slices by Tunnel Type Solar Drying and Microwave Drying Method* 305-312
Tünel Tipi Güneş Enerjili Kurutucu ve Mikrodalga Kurutma Yöntemi ile Avokado Dilimlerinin Kuruma Kinetiğinin İncelenmesi ve Matematiksel Modellenmesi
Sevil KARAASLAN, Kamil EKİNCİ
- Investigation Biocatalysts of Immobilized Enzyme on New Supports with Ferri and Ferro Nuclei..... 313-320
Ferri ve Ferro çekirdekli Yeni Destekler Üzerinde İmmobilize edilen Enzimin Biyokatalizör Özelliğinin Araştırılması
Elvan HASANOĞLU ÖZKAN, Gamze KAYA YILMAZ, Nurdan KURNAZ YETİM, Nurşen SARI
- Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu Özelinde Sürdürülebilir Bir Retrofit Önerisi: Yağmur Suyu Toplama Sistemi..... 321-330
A Sustainable Retrofit Proposal for the Alsancak Mustafa Denizli Stadium: Rainwater Collection System
Doğukan KARATAŞ, Kutluğ SAVAŞIR
- Accelerately Expanding Cosmologies in $f(R, \Phi, X)$ Theory..... 331-336
 $f(R, \Phi, X)$ Teori'de İvmeli Genişleyen Kozmolojiler
Erkan AĞASLAN, Melis ULU DOĞRU

The Problem Parameters Effects on Transient Behavior of MHD Duct Flow

Elif EBREN KAYA*¹, Münevver TEZER-SEZGİN²

¹The Scientific and Technological Research Council of Turkey, 06680, Ankara, Turkey

²Middle East Technical University, Faculty of Arts and Science, Department of Mathematics, 06800, Ankara, Turkey

(Alınış / Received: 15.02.2022, Kabul / Accepted: 03.04.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

Drbem,
Unsteady Mhd flow,
Time-dependent magnetic
field

Abstract: The present study focuses the effects of Reynolds number R_e and magnetic Reynolds number R_m on the transient behavior of the MHD flow. The incompressible, electrically conducting and viscous fluid flows through a long pipe subjected to magnetic field $B_0(t)=B_0f(t)$. B_0 is the intensity and $f(t)$ is the time varying function of the magnetic field which is chosen as polynomial, trigonometric, exponential and logarithmic function to illustrate the problem parameters effects. The R_e and R_m effects on the behavior of the flow at transient levels are studied with these functions by taking Hartmann number Ha value as 20. The unsteady MHD equations in coupled form are treated by using the dual reciprocity boundary element method (DRBEM). The study reveals that, when R_e or R_m increases the time level where the flow elongates is postponed to a further time level. Moreover, the increase in R_e flattens the flow as in the increase of Hartmann number. However, the increase in R_m increases the flow magnitude. The transient flow and induced current contours are demonstrated for several R_e and R_m values. After the flow elongates, the flow and induced current lines preserve the behavior for polynomial, exponential and logarithmic type $f(t)$ while trigonometric type $f(t)$ causes the flow to show periodic behavior.

Problem Parametrelerinin MHD Kanal Akışının Zamana Bağlı Davranışına Etkileri

Anahtar Kelimeler

Drbem,
Mhd akış,
Zamana bağlı manyetik alan

Öz: Bu çalışma, problem parametreleri olarak ifade edilen Reynolds R_e ve manyetik Reynolds R_m sayılarının zamana bağımlı MHD akış üzerindeki etkilerini incelemektedir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan etkisiyle akan sıvı viskoz, sıkıştırılmaz ve elektriği iletmektedir. Bu manyetik alan $B_0(t)=B_0f(t)$ ile gösterilmiştir. Eşitlikteki B_0 manyetik alan şiddeti ve $f(t)$ ise zamana bağlı bir fonksiyondur. Çalışmada $f(t)$ fonksiyonu polinom, üstel, logaritmik ve trigonometrik fonksiyonlar tipinde seçilip problem parametrelerinin akış davranışına etkileri farklı zaman seviyelerinde sunulmuştur. Kupule olarak bulunan MHD akış denklemleri, kanal kesitinde karşılıklı sınır elemanı metodu kullanılarak çözülmüştür. R_e veya R_m sayılarındaki artışın akış elongasyonunu daha ileri bir zaman seviyesine ötelediği görülmüştür. Ayrıca, R_m sayısı büyürken akışın şiddetinin büyüdüğü fakat R_e sayısı büyürken akışın düzleştiği görülmüştür. Polinom, üstel ve logaritmik tipinde seçilen $f(t)$ fonksiyonları için akış elongasyonu gerçekleştikten sonra, akış ve indüklenen akım bütün farklı R_e ve R_m sayıları için aynı davranışı göstermiştir. Fakat trigonometrik fonksiyon tipinde seçilen $f(t)$ fonksiyonu akış elongasyonunun belirli bir süreyle yinelenmesini sağlamıştır.

1. Introduction

The magnetohydrodynamic (MHD) duct flows have important applications in different branches of engineering, science and biology as electrolytes, blood flow measurements, MHD generators, etc. Considering the fluid mechanics and electrodynamics

equations together, the analytical solution to the MHD flow is inaccessible except the special cases (i.e. insulated or conducting duct walls) and simple geometry of the flow region. Therefore, some numerical approaches are developed for an approximate solution of MHD flow problems. The steady MHD flow through a channel having different

wall conductivities has been studied by using the constant and linear BEMs in [1]. The steady MHD flow equations have been treated by finite element method (FEM) in terms of velocity and induced current profiles in [2]. A solution for convection-diffusion type equations in coupled form has been derived in [3] and it is used to solve MHD flow problems with different wall conductivities. Finite volume method (FVM) and spectral element technique have been implemented to solve unsteady MHD flow problems in [4]. The numerical solutions have been conducted for several Hartmann number values with different wall conductivities and the magnetic field has different orientations. In all above mentioned studies, the concern is to use different numerical methods to achieve more accurate results, however, the use of uniform applied magnetic field for Re and Rm as 1 is in common. Then, time-dependent applied magnetic field is introduced in [5]. Then, Bandaru, et al. [6] have used the procedure of finite difference in time-boundary element in space for their solution of unsteady MHD flow. Previously, we have concentrated on the influence applied magnetic field depending on time, $B_0(t)=B_0f(t)$, on the flow behavior by taking several definitions of time-varied function $f(t)$, but by setting $Re = Rm = 1$ in [7]. It has been seen that for each considered function $f(t)$, the flow elongates at a certain time level which becomes earlier with an increased value of Ha .

In this paper, the problem parameters Re and Rm effects on the the transient MHD flow behavior has been examined. The fully-developed, laminar, unsteady MHD flow is studied under influence time dependent applied magnetic field $B_0(t)=B_0f(t)$. The fluid flowing through square duct is incompressible, viscous and electrically conducting. The MHD flow equations are treated with DRBEM iteratively. The main advantage of DRBEM is to obtain both unknown velocity and induced current at once by only discretizing the boundary of duct. The flow and induced current configurations are simulated with various values of Re as 5, 10, 25 and Rm as 1, 3, 5 along with polynomial, trigonometric, logarithmic and exponential function $f(t)$. The transient behavior of the flow has been revealed that, the flow elongation starts at a further time level with the increase in Re or Rm values. Although, both Re and Rm are in front of the time derivative terms of the flow equations, Re effect on flow is more dominant than Rm due to the fluid electrical conductivity present in Rm . For the trigonometric type $f(t)$, the same period in the flow is seen at a further time level for all values of Re and Rm as in the case of $Re = Rm = 1$ [7].

2. Material and Method

2.1. Mathematical formulation

We consider the unsteady MHD flow in a long pipe of

square cross-section (duct). Fluid velocity is parallel to the axis of the pipe (z -axis), and the externally applied magnetic field depending on time, $B_0(t)=B_0f(t)$ is in the x -direction. B_0 is the intensity of applied magnetic field at the initial time. The flow is fully-developed, and the velocity and the induced magnetic field have only pipe-axis direction components, i.e. $\vec{V}=(0,0,V_z(x,y,t))$ and $\vec{B}=(B_0f(t),0,B_z(x,y,t))$. Thus, the equations of motion (for an incompressible, viscous fluid) and the magnetic induction equations become

$$\mu \nabla^2 V_z + B_0 f(t) \frac{1}{\mu e} \frac{\partial B_z}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial z} \tag{1}$$

$$\eta \nabla^2 B_z + B_0 f(t) \frac{\partial V_z}{\partial x} = 0 \tag{2}$$

where μ , μe , and σ are the coefficient of viscosity, magnetic permeability and electrical conductivity, respectively. $\eta=(\sigma \mu e)^{-1}$ is the magnetic diffusivity. The function $f(t)$ describes the profile of the applied magnetic field depending on time.

Introducing dimensionless variables

$$V=\frac{1}{V_0}V_z, B=\frac{1}{V_0 \mu e}(\sigma \mu)^{-1/2} B_z, x'=\frac{x}{L_0}, y'=\frac{y}{L_0}$$

where $V_0=-(L_0)^2 \frac{\partial P}{\partial z} / \mu$ is the characteristic (mean-axis) velocity and L_0 is the characteristic length and $\frac{\partial P}{\partial z}$ is the pressure gradient.

The governing non-dimensional equations then (dropping prime notation)

$$\Delta V + \bar{M} \frac{\partial B}{\partial x} = -1 + Re \frac{\partial V}{\partial t} \tag{3}$$

$$\Delta B + \bar{M} \frac{\partial V}{\partial x} = Rm \frac{\partial B}{\partial t} \tag{4}$$

where $\bar{M}=Ha f(t)$ and $Ha=B_0 L_0 \sqrt{\sigma/\mu}$ is the Hartmann number. The non-dimensional parameters $Re= L_0 V_0 / \mu$, $Rm= \sigma L_0 V_0 \mu e$ are the Reynolds and magnetic Reynolds numbers, respectively.

The duct $\Omega=[-1,1] \times [-1,1]$ walls have the no-slip velocity and they are insulated, i.e.

$$V(x, y, t) = 0, B(x, y, t) = 0, t > 0 \tag{5}$$

zero initial values for the velocity and the induced magnetic field are taken

$$V(x, y, 0) = 0, B(x, y, 0) = 0 \quad (x, y) \in \Omega. \tag{6}$$

These MHD flow equations (3)-(4) are coupled in terms of the velocity V and the induced magnetic field B due to the time derivative terms. Thus, they have to be solved as a whole.

2.2. Application of the Drbem

The coupled MHD flow equations in (3)-(4) are rewritten to leave the Laplacian terms alone

$$\Delta V = -1 + Re \frac{\partial V}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial B}{\partial x} \quad (7)$$

$$\Delta B = Rm \frac{\partial B}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial V}{\partial x} \quad (8)$$

in $\Omega \times [0, \infty)$.

Then, the DRBEM procedure can be used with the fundamental solution of Laplace's equation $u^* = \frac{\ln(1/r)}{2\pi}$ given in [8]. The weighted residual statement is obtained after applying Green's second identity twice as

$$c_i V_i + \int_{\Gamma} q^* V d\Gamma - \int_{\Gamma} u^* \frac{\partial V}{\partial n} d\Gamma = - \int_{\Omega} \left(-1 + Re \frac{\partial V}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial B}{\partial x} \right) u^* d\Omega \quad (9)$$

$$c_i B_i + \int_{\Gamma} q^* B d\Gamma - \int_{\Gamma} u^* \frac{\partial B}{\partial n} d\Gamma = - \int_{\Omega} \left(Rm \frac{\partial B}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial V}{\partial x} \right) u^* d\Omega \quad (10)$$

where q^* stands for normal derivative of u^* as $\frac{\partial u^*}{\partial n}$. The coefficient c_i is either 0.5 or 1 depending the source point i is on the boundary or inside the region Ω , respectively. $i=1, \dots, N$, N denotes the number of constant boundary elements.

The integrands of the domain integrals are considered as inhomogeneities. These inhomogeneous terms are expanded as

$$b_1(x, y) = \left(-1 + Re \frac{\partial V}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial B}{\partial x} \right) = \sum_{j=1}^{N+L} \alpha_j f_j(x, y) \quad (11)$$

$$b_2(x, y) = \left(Rm \frac{\partial B}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial V}{\partial x} \right) = \sum_{j=1}^{N+L} \beta_j f_j(x, y) \quad (12)$$

where $f_j(x, y)$'s are the radial basis functions which are connected to \hat{u}_j through $\nabla^2 \hat{u}_j = f_{j=1+r_{ij}}$, the unknown coefficients α_j 's and β_j 's are undetermined constants. r_{ij} denotes distance between the points i

and j where $i, j = 1, \dots, N+L$. f_j is assumed to be varying linearly.

Substituting $f_j = \nabla^2 \hat{u}_j$ into the equations (11)-(12) and then applying Green's second identity twice result in

$$c_i V_i + \int_{\Gamma} q^* V d\Gamma - \int_{\Gamma} u^* \frac{\partial V}{\partial n} d\Gamma = \sum_{j=1}^{N+L} \alpha_j \left(c_i \hat{u}_{ij} + \int_{\Gamma} q^* \hat{u}_j d\Gamma - \int_{\Gamma} u^* \hat{q}_j d\Gamma \right) \quad (13)$$

$$c_i B_i + \int_{\Gamma} q^* B d\Gamma - \int_{\Gamma} u^* \frac{\partial B}{\partial n} d\Gamma = \sum_{j=1}^{N+L} \alpha_j \left(c_i \hat{u}_{ij} + \int_{\Gamma} q^* \hat{u}_j d\Gamma - \int_{\Gamma} u^* \hat{q}_j d\Gamma \right) \quad (14)$$

where $\hat{q}_j = \frac{\partial \hat{u}_j}{\partial n}$.

Taking the vectors \hat{u}_j , \hat{q}_j and f_j as columns, respectively, one can construct the $(N+L) \times (N+L)$ matrices \hat{U} , \hat{Q} and coordinate matrix F . Collocating the functions $b_1(x, y)$ and $b_2(x, y)$ at $N+L$ points gives \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 vectors and two sets of linear equations as $\mathbf{b}_1 = \mathbf{F}\alpha$, $\mathbf{b}_2 = \mathbf{F}\beta$. Thus, the following matrix-vector form equations emerged as

$$\mathbf{H}\mathbf{V} - \mathbf{G} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial n} = (\mathbf{H}\hat{U} - \mathbf{G}\hat{Q}) \mathbf{F}^{-1} \left\{ -\mathbf{1} + Re \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial x} \right\} \quad (15)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{B} - \mathbf{G} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial n} = (\mathbf{H}\hat{U} - \mathbf{G}\hat{Q}) \mathbf{F}^{-1} \left\{ Rm \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \bar{M} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} \right\} \quad (16)$$

where \mathbf{V} and \mathbf{B} , $\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial n}$ and $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial n}$, $\mathbf{1}$, $\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t}$ and $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ are $(N+L) \times 1$ vectors.

The entries of the enlarged \mathbf{H} and \mathbf{G} matrices are given as [8]

$$H_{ij} = c_i \delta_{ij} + \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma_j} \frac{\partial}{\partial n} \ln(1/r) d\Gamma_j$$

$$H_{ii} = - \sum_{j=1, j \neq i}^N H_{ij}$$

$$G_{ij} = \frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma_j} \ln(1/r) d\Gamma_j$$

$$G_{ii} = \frac{l}{2\pi} \left(\ln \left(\frac{2}{l} \right) + 1 \right) \quad (17)$$

where δ_{ij} is Kronecker delta function and l denotes elements length.

The coordinate derivatives of \mathbf{V} and \mathbf{B} with respect to x are approximated as

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} \mathbf{F}^{-1} \mathbf{V} \quad \text{and} \quad \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} \mathbf{F}^{-1} \mathbf{B}. \quad (18)$$

Euler's method is used to approximate the time derivatives in (15)-(16) as

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{V^{n+1} - V^n}{\Delta t} \quad \text{and} \quad \frac{\partial B}{\partial t} = \frac{B^{n+1} - B^n}{\Delta t} \quad (19)$$

where Δt and n are the time increment and iteration level, respectively.

Then, the equations in (15)-(16) are written for an increasing time levels as

$$\left(H - K \frac{Re}{\Delta t} \right) V^{n+1} - G \frac{\partial V^{n+1}}{\partial n} + K \left(\bar{M} \frac{\partial F}{\partial x} F^{-1} B^{n+1} \right) = K \left(-1 - \frac{Re}{\Delta t} V^n \right) \quad (20)$$

$$\left(H - K \frac{Rm}{\Delta t} \right) B^{n+1} - G \frac{\partial B^{n+1}}{\partial n} + K \left(\bar{M} \frac{\partial F}{\partial x} F^{-1} V^{n+1} \right) = K \left(- \frac{Rm}{\Delta t} B^n \right) \quad (21)$$

where matrix K denotes $(H \hat{U} - G \hat{Q}) F^{-1}$.

The equations (20)-(21) are rearranged for obtaining the solution vectors V^{n+1} , B^{n+1} , iteratively

$$H1 V^{n+1} - G \frac{\partial V^{n+1}}{\partial n} + R B^{n+1} = b_1 \quad (22)$$

$$H2 B^{n+1} - G \frac{\partial B^{n+1}}{\partial n} + R V^{n+1} = b_2 \quad (23)$$

where $H1 = H - K \frac{Re}{\Delta t}$, $H2 = H - K \frac{Rm}{\Delta t}$, $R = K \left(\bar{M} \frac{\partial F}{\partial x} F^{-1} \right)$, $b_1 = K \left(-1 - \frac{Re}{\Delta t} V^n \right)$ and $b_2 = K \left(- \frac{Rm}{\Delta t} B^n \right)$.

The matrix-vector equations (22)-(23) are solved together in coupled form by constructing the following large system as

$$\begin{bmatrix} H1 & R \\ R & H2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V^{n+1} \\ B^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G & 0 \\ 0 & G \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial V^{n+1}}{\partial n} \\ \frac{\partial B^{n+1}}{\partial n} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad (24)$$

where $H1, H2, R$ and G are $(N+L) \times (N+L)$ matrices. 0 denotes zero matrix with size $(N+L) \times (N+L)$. Shuffled for obtaining the unknown entries of V, B and $\frac{\partial V}{\partial n}, \frac{\partial B}{\partial n}$ vectors inside the region and on the boundary of the duct, respectively. The shuffled equations are solved iteratively starting from zero initials.

The matrix-vector system must be solved at once for obtaining unknowns V and B values. That means, the enlarged system can not be tranformed into decoupled form as in the study [7] since there are Re and Rm coefficients different from 1 in front of the time derivatives of V and B . Thus, the equations must be solved in coupled form.

3. Results

$N=200$ constant boundary elements and $L=2500$ interior nodes are used to discretize the cross-section of the pipe $\Omega=[-1,1] \times [-1,1]$. Using polynomial, exponential, logarithmic and trigonometric function $f(t)$, the velocity and induced current values are obtained at transient time levels for $Ha=20$. The computations are carried with $\Delta t = 0.01$. The velocity and induced current profiles in pipe-axis direction are simulated at transient time levels to observe the effect of Re and Rm . The flow behavior is examined for the increase in the values of Rm as 1,3,5 when $Re=1$ in Figure 1. The applied magnetic field varies exponentially in time, i.e $f(t)=e^t$. Figure 1 shows the time levels t_n where the flow elongates (central vortex turns to be aligned parallel to the applied magnetic field direction) for each value of Rm . Actually, the flow elongates at $t_n=0.10,0.15,0.19$ for $Rm=1, 3$ and 5 , respectively. One can deduce from Figure 1 that, as Rm increases the elongation time level is postponed to an increasing time level and also the magnitude of the flow increases as the value of Rm increases. The effect of increasing Rm ($Rm \neq 1$) is seen after the elongation, that is, the flow circulates in front of the Hartmann walls and then settles down parallel to the applied magnetic field direction with a drop in its magnitude.

Figure 2 represents the flow behavior as Re values increasing for the time-varied function $f(t)=e^t$. The Reynolds number values are taken as $Re=5,10,25$ for $Rm=1$. The flow behaviors are presented at different time levels t_n where the flow elongates for the first time as well as the time levels before and after the elongations for the increase in Re values. The time levels $t_n=0.20,0.30,0.50$ are the values where the flow elongates for $Re=5,10$ and 25 , respectively. The increase in Re postpones the elongation of the flow to a further time level. Moreover, as Re increases the magnitude of the flow decreases which is an opposite effect on the behavior when it is compared with the increase in Rm .

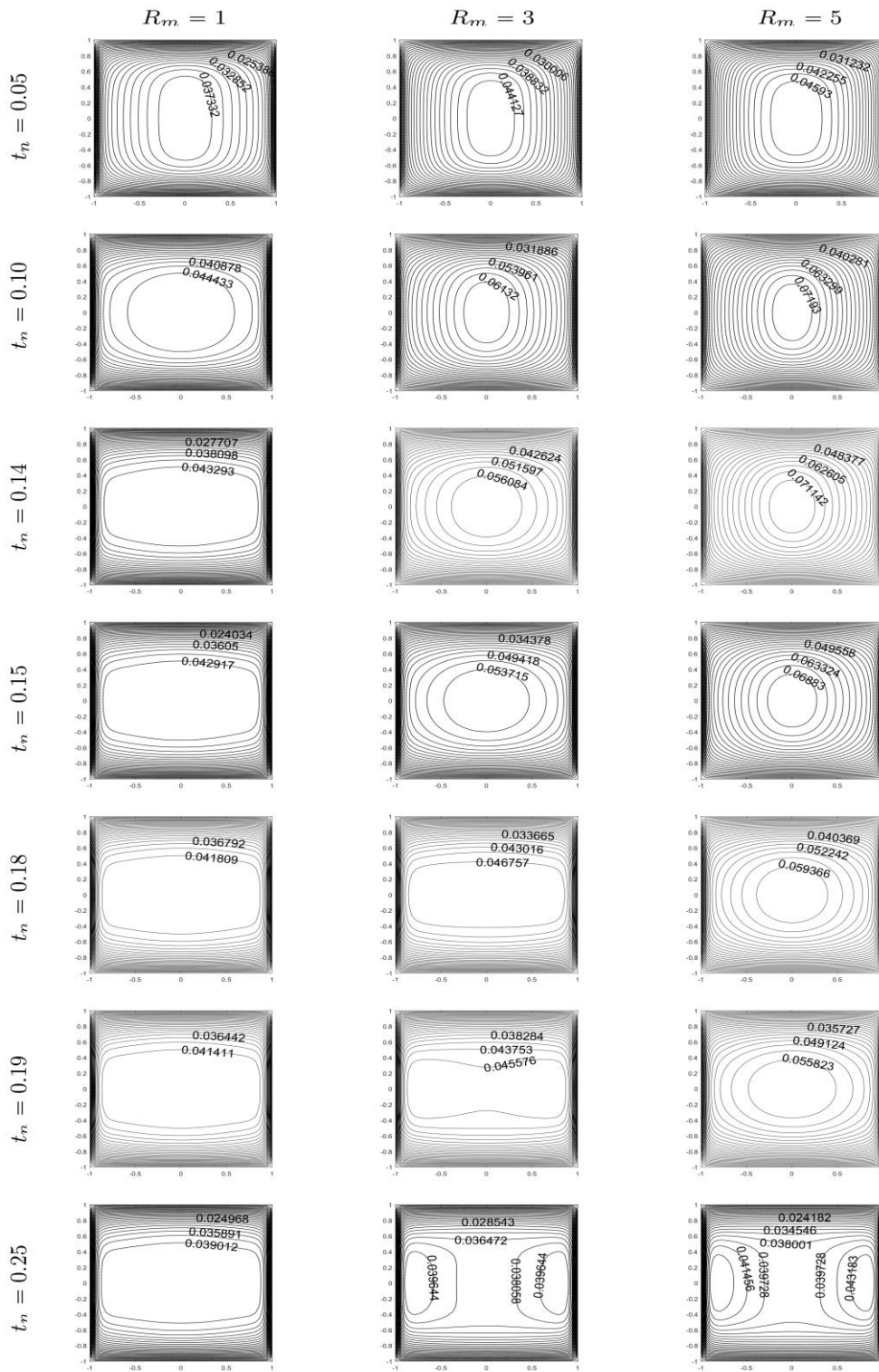


Figure 1. Velocity contours, $f(t) = e^{-t}$, $Re=1$, $R_m=1,3,5$, $Ha=20$.

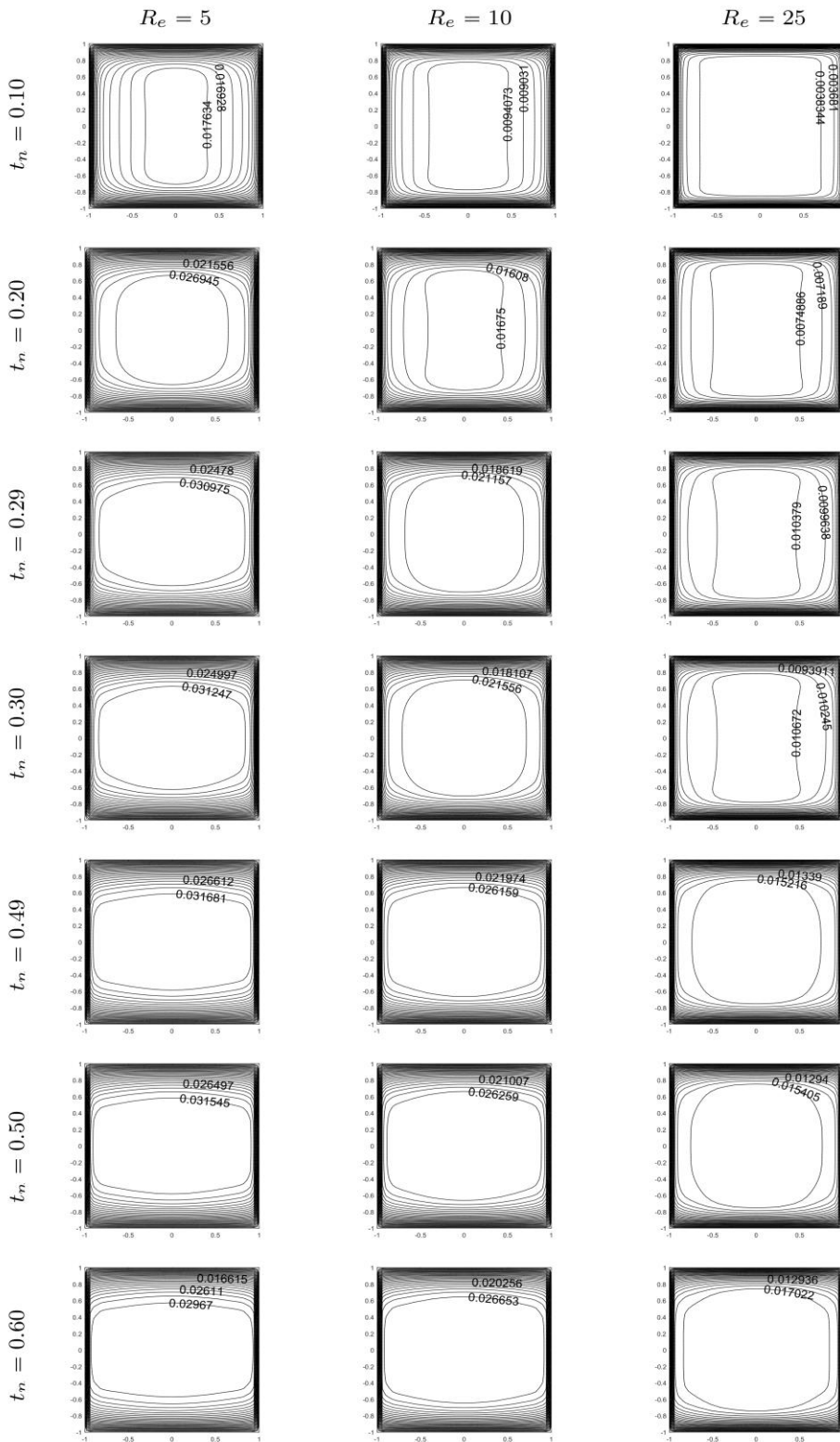


Figure 2. Velocity contours, $f(t)=e^t$, $R_m=1$, $Re=5,10,25$, $Ha=20$.

Figure 3 depicts the velocity and induced current behavior for the applied magnetic field varying linearly and exponentially in time ($f(t)=1+t$ and $f(t)=e^t$) with the increase in R_m values as 1,3,5 and $Re=1$ at the elongation time levels. The first row in Figure 3 where $Re=R_m=1$ shows an agreement with decoupled MHD equations which is possible only for

$Re=R_m=1$, [7]. The flow elongates almost at the same time levels for both linear and exponential functions for the same Re and R_m values. Although, the behavior of the induced current does not change when R_m increases, its magnitude increases as well as the increase in the flow magnitude.

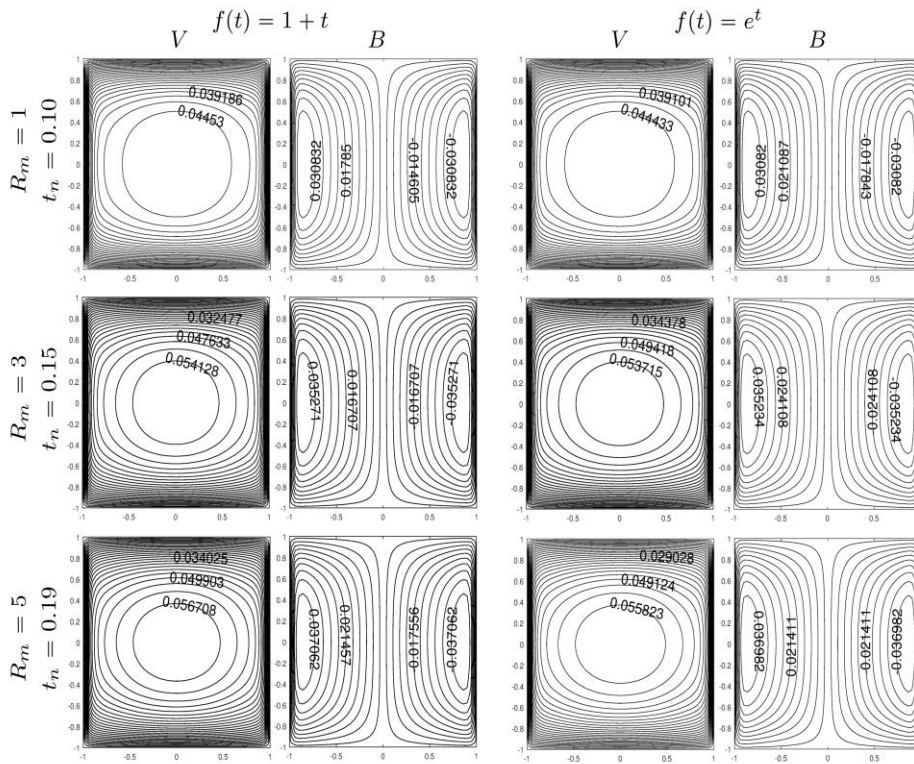


Figure 3. V, B contours, $Re=1$, $Ha=20$.

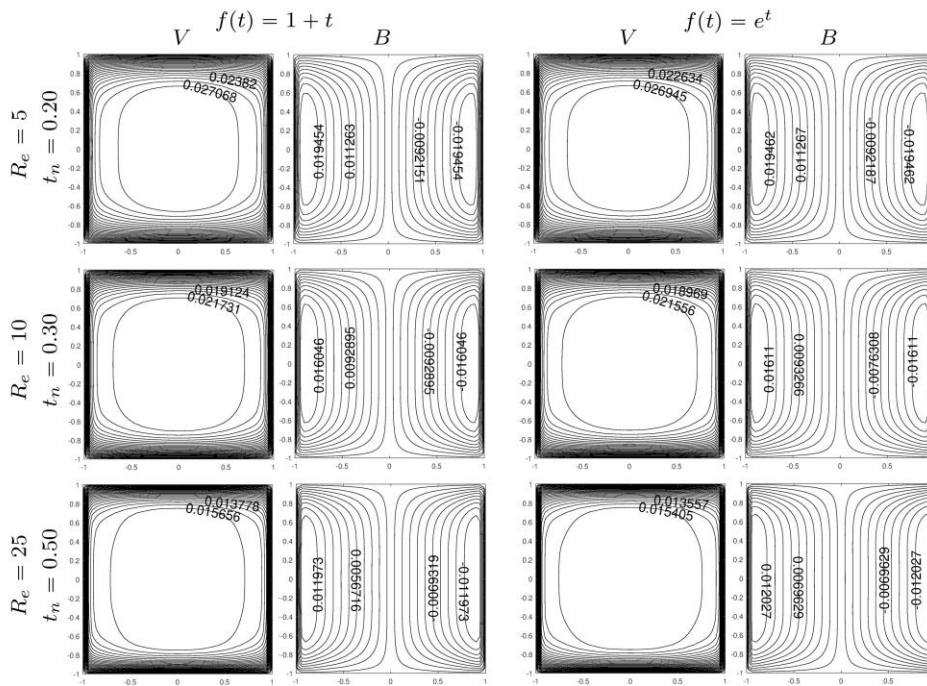


Figure 4. V, B contours, $R_m=1$, $Ha=20$.

Figure 4 shows the flow and induced current profiles for $f(t)=1+t$ and $f(t)=e^t$, keeping $R_m=1$ and for the increase in Re values as 5,10 and 25. As Re increases the induced current magnitudes decrease similar to the decrease in the flow magnitudes.

In Figure 5, the Re and R_m values are taken different than one as $Re=10$, $R_m=2$. It can be seen that, the flow

elongation occurs at $t_n=0.40$ for $Re=10$ and $R_m=2$ which is a postponed time level, with the effect of the increase in R_m , compared to the case $Re=10$ and $R_m=1$ given in Figure 4. Since the elongation occurs around small time levels (e.g. $t_n=0.40$) the effects of the functions $f(t)=1+t$, $f(t)=e^t$ are almost the same. They may differ for larger values of t but the behavior of the flows do not change after the elongations.

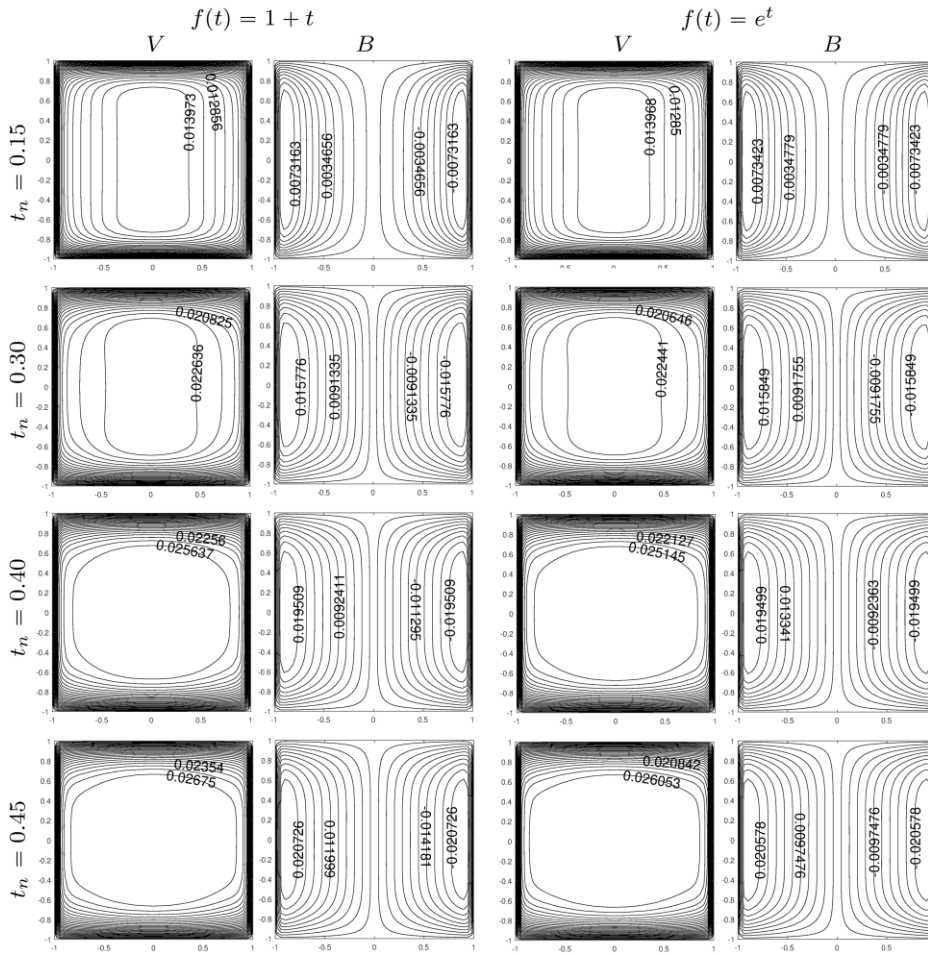


Figure 5. V, B contours, $Re=10, R_m=2, Ha=20$.

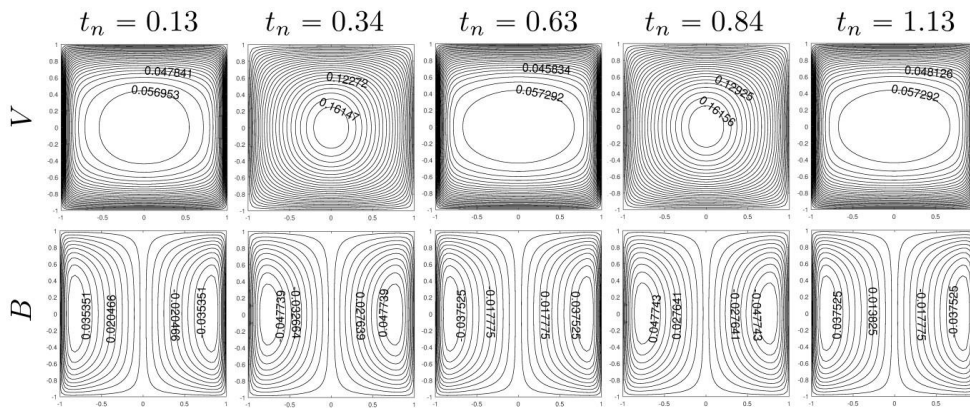


Figure 6. V, B contours, $f(t)=\cos(2\pi t), Re=R_m=1, Ha=20$.

Figure 6 stands to validate again our solution of the coupled MHD flow equations for $Re=R_m=1$ with $f(t)=\cos(2\pi t)$, with the solution in [7] obtained from the decoupled MHD equations. The period of the flow is again seen as 0.5. Then, Figure 7 depicts the profiles of the velocity and induced current for $Re=1, R_m=2$ and $Re=5, R_m=1$, respectively. In both cases, the first time level exhibits elongation of the flow for the first time. Once more, the elongation time level is postponed when compared to Figure 6. The period of

$f(t)=\cos(2\pi t)$ does not change with the changes in the values of Re and R_m staying again 0.5.

The flow and induced current profiles are demonstrated at further transient time levels for $f(t)=\cos(2\pi t)$, when $Re=5$ and $R_m=2$ in Figure 8. It is confirmed that the period of the flow for the elongation is really 0.5. The periodic effect of $f(t)$ can be seen on the flow behavior in Figures 6-8 as the flow is repeating itself.

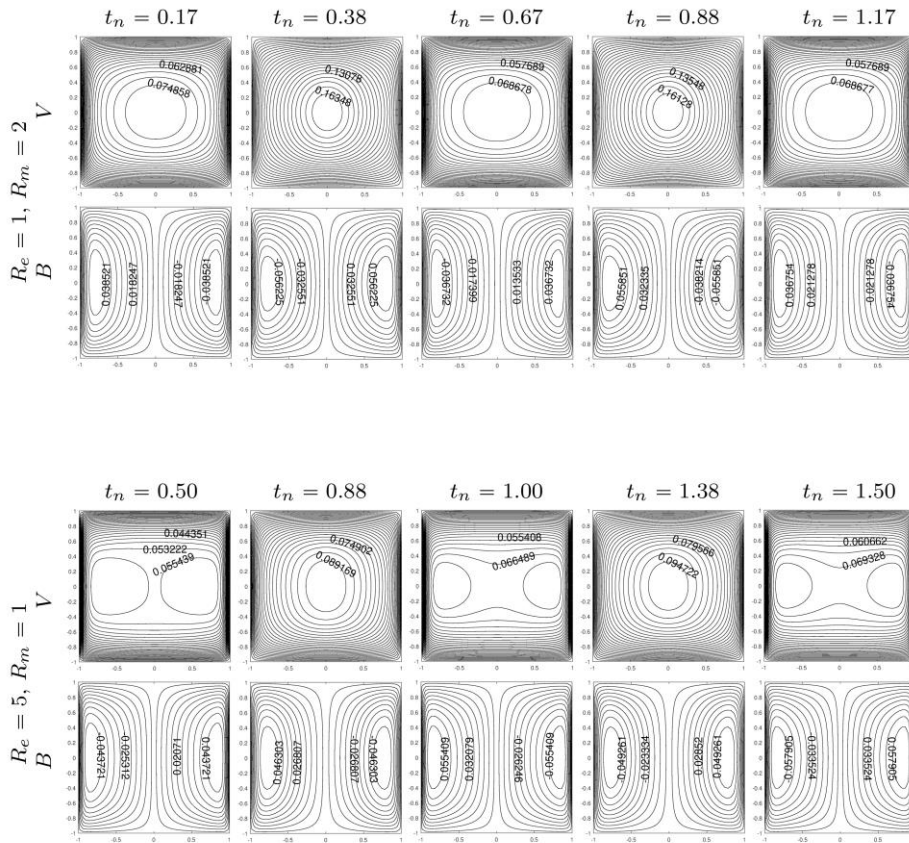


Figure 7. V, B contours for $f(t) = \cos(2\pi t)$, $Ha=20$.

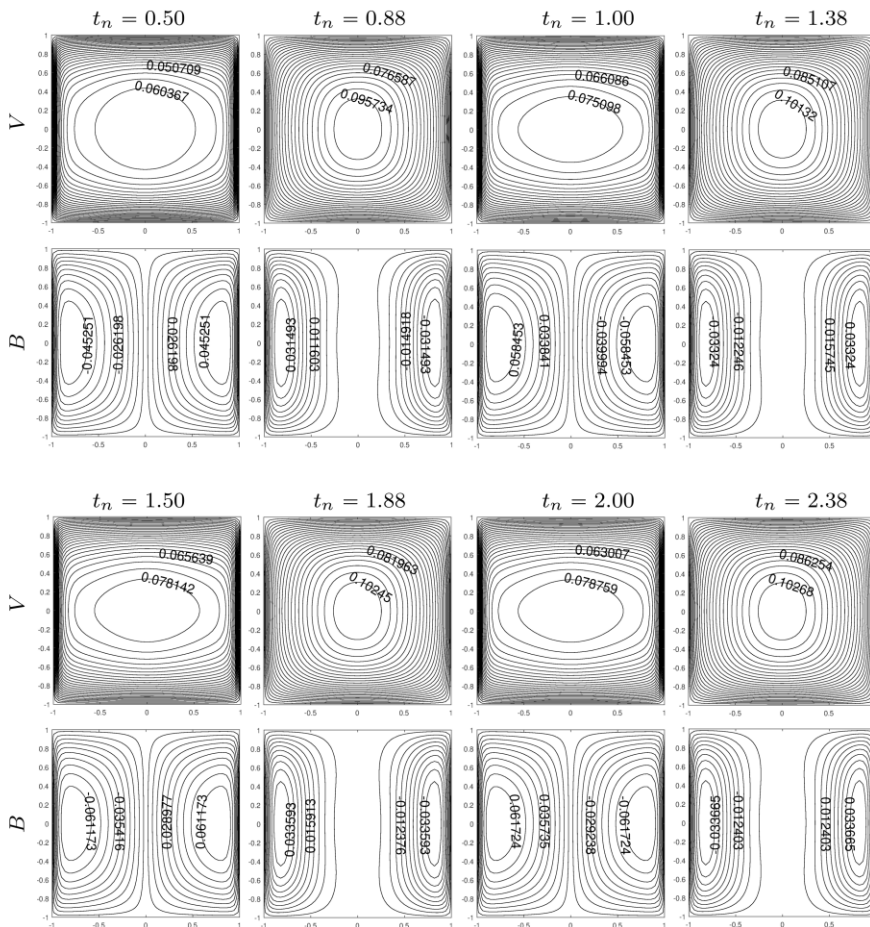


Figure 8. V, B contours for $f(t) = \cos(2\pi t)$, $Re=5$, $Rm=2$, $Ha=20$.

Figure 9 represents the flow behavior at different time levels for a time-varied function $f(t)=1+\ln(1+t)$ which is not considered in study [7]. The flow elongates at $t_n=0.11, 0.15, 0.33$ for $R_e=1=R_m$, $R_e=1$, $R_m=3$, and $R_e=10$, $R_m=1$, respectively, for this type of function. Either increasing the value of R_e or R_m postpones the time level where the flow elongates to a further time level. The velocity contours are

examined before and after the elongation time levels for comparison. It is seen that, the flow elongates at a certain time level t_n and after the elongation the Hartmann layers start to be formed. That is, a common behavior of the flow is observed for the time-varied functions $f(t)=1+t$, $f(t)=e^t$ and $f(t)=1+\ln(1+t)$.

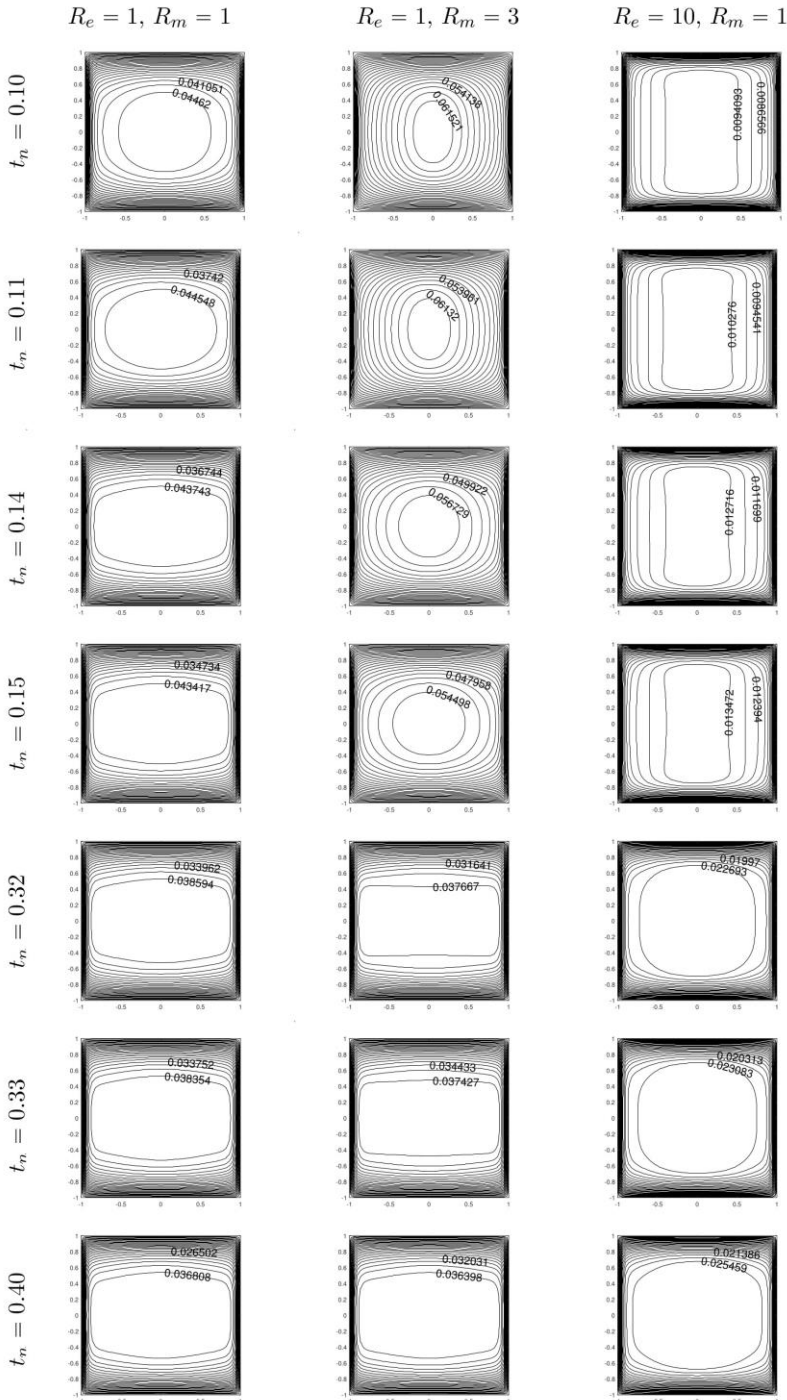


Figure 9. Velocity contours, $f(t)= 1+\ln(1+t)$, $Ha=20$.

4. Discussions and Conclusions

The unsteady MHD duct flow behavior controlled by a time dependent magnetic field $B_0(t)=B_0f(t)$ is investigated. The problem parameters, R_e and R_m

effects on the flow are examined for a fixed Hartmann number value as 20 by taking R_e as 5,10,25 and R_m as 1,3,5. The velocity and induced current profiles are visualized using polynomial, exponential, logarithmic and trigonometric types time-varied function $f(t)$.

The study reveals that, when R_m increases the flow magnitude increases up to the time level where the flow elongates, however, as R_e increases the flow magnitude decreases. The increases in R_e and R_m postpone the elliptical elongation of the flow to further time levels which are observed as a common behavior of the flow for each type function considered.

Acknowledgement

This study is obtained from Elif Ebrin Kaya's Ph.D. Thesis titled "Bem Solutions of Magnetohydrodynamic Flow Equations under Time and Axially Dependent Magnetic Field" dated September 6, 2021. The supervisor of the thesis is Prof. Dr. Münevver Tezer.



Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Hosseinzadeh, H., Dehghan, M., Mirzaei, D. 2013. The boundary elements method for magnetohydrodynamic (MHD) channel flows at high Hartmann numbers. *Applied Mathematical Modelling*, 37, 2337-2351.
- [2] Tezer-Sezgin, M., Köksal, S. 1989. Finite Element Method for Solving MHD Flow in a Rectangular Duct. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 28(2), 445-459.
- [3] Bozkaya, C., Tezer-Sezgin, M. 2007. Fundamental Solution for Coupled Magnetohydrodynamic Flow Equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 203(1), 125-144.
- [4] Shakeri, F., Dehghan, M. 2011. A Finite Volume Spectral Element Method for Solving Magnetohydrodynamic (MHD) Equations. *Applied Numerical Mathematics*, 61(1), 1-23.
- [5] Bandaru, V. 2015. Magnetohydrodynamic duct and channel flows at finite magnetic reynolds numbers, Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau, Doctoral Thesis, Germany.
- [6] Bandaru, V., Boeck, T., Krasnov, D., Schumacher, J. 2016. A Hybrid Finite Difference-Boundary Element Procedure for the Simulation of Turbulent MHD Duct Flow at Finite Magnetic Reynolds Number. *Journal of Computational Physics*, 304, 320-339.
- [7] Ebrin Kaya, E., Tezer-Sezgin, M. 2020. DRBEM Solution of MHD Flow in a Rectangular Duct with Time-varied External Magnetic Field. *Engineering Analysis with Boundary Elements* 117, 242-250.
- [8] Partridge, P. W., Brebbia, C. A., Wrobel, L. C. 1992. *The Dual Reciprocity Boundary Element Method*, Computational Mechanics Publications, Southampton, Boston.

Dengesiz Sınıf Dağılımında Kayıp Gözlem Sorunu için Topluluk Öğrenmesi Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirmesi

Enis GÜMÜŞTAŞ¹ , Ayça ÇAKMAK PEHLİVANLI² 

^{1,2}Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 34380, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 20.03.2022, Kabul / Accepted: 07.12.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Kayıp Veri Atama,
Dengesiz Sınıf Öğrenmesi,
Topluluk Öğrenmesi,
İstatistiksel Değerlendirme,
Wilcoxon Sıra Testi,
XGBoost

Öz: Son yıllarda gelişen teknoloji sürekli akan, farklı yapılarda ve yüksek boyutlarda verileri de beraberinde getirmiştir. Bu hızlı değişim ve veri setlerinde rastlanan problemler özellikle geleneksel yöntemleri bir noktadan sonra yetersiz bırakmaktadır. Bu çalışma kapsamında iki önemli veri problemi ele alınmıştır: i) kayıp gözlem içeren veri setleri ve ii) dengesiz sınıf dağılımı içeren veri setleri. Bu çalışmanın amacı aynı anda hem kayıp gözlem hem de dengesiz sınıf dağılımı sorununa sahip veri setlerini çeşitli kayıp gözlem atama yöntemleri kullanarak doldurmak ve elde edilen veri üzerinde topluluk öğrenme algoritmalarının başarı düzeylerini değerlendirmektir. Uygulama için sensörler aracılığıyla toplanan veri setinde eğitim için 59000 gözlemden oluşan negatif sınıfa karşılık 1000 adet pozitif sınıfa ait gözlem bulunmaktadır. Elde edilen modeller %2.4 oranında dengesiz sınıf dağılımına sahip sınıfa ait gözlem bulunmuştur. Ayrıca veri setinde bulunan değişkenlerin yaklaşık %99'unda %82'ye varan kayıp veri söz konusudur. Bu kayıp gözlemler sıcak deste ataması, ortalama, ortanca, tepe değeri, çoklu atama, beklenti en büyükleme ve k en yakın komşu yöntemleri ile giderilmeye çalışılmıştır. Atama metodu ile eksik veri tamamlaması yapılan veri setleri Extra Trees, Random Forest, Gradient Boosting, LightGBM ve XGBoost gibi algoritmalar ile karşılaştırmalı sınıanmış, en iyi sonuç XGBoost algoritması ile elde edilmiştir.

Statistical Evaluation of Ensemble Learning Outcomes for Missing Value Problem in Imbalanced Class Distribution

Keywords

Missing Data Imputation,
Class Imbalanced Learning,
Ensemble Learning,
Statistical Evaluation,
Wilcoxon Rank Test
XGBoost

Abstract: Rapid developments in technology have brought data in different structures and high dimensions in recent decades. Due to this rapid changes and problems encounters in data sets, it has been inevitable that traditional methods replaced with machine learning methods. Within the range of this study, two important data problems are discussed: data sets with i) missing observations and ii) imbalanced class distribution. This study aims to fill the datasets that have both missing observation and imbalanced class distribution problems at the same time by using various missing observation imputation methods and to assess the success levels of ensemble learning algorithms on the obtained data. In the data set collected through sensors for the application, there are 59000 observations for training versus 1000 positive observations for the negative class. The models obtained were tested with the data with an imbalanced class distribution of 2.4%. In addition, approximately 99% of the features in the data set have missing data up to 82%. These missing observations have been tried to be eliminated by hot deck imputation, mean, median, mode, multiple imputation, expectation maximization, and k nearest neighbour methods. Datasets completed with the imputation methods were comparatively tested with algorithms such as Extra Trees, Random Forest, Gradient Boosting, LightGBM, and XGBoost, and the most promising result was obtained with the XGBoost algorithm.

1. Giriş

Dengesiz sınıf dağılımı ve kayıp gözlemlerin veri setinde bulunması özellikle sınıflama problemlerinde çok önemli sorunlara ve zorluklara neden olmaktadır. Özellikle teknolojik alandaki hızlı gelişime bağlı olarak üretilen verinin miktarındaki artış ile birlikte veri yapıları da değişime uğramıştır. Bu değişimin etkisi veri kaynaklarındaki çeşitliliği ön plana çıkarmaya başlamıştır. Dolayısı ile büyük çaplı akıllı uygulamalar, birbirleri ile etkileşime girebilen elektronik cihazlar, sosyal medya gibi kaynaklardan elde edilen veri setlerini analiz etmek için bilinen yaklaşımlar tek başına yetersiz kalmış, istatistik tabanlı makine öğrenmesi yaklaşımları son derece yaygın hale gelmiştir.

Veri toplama sırasında karşılaşılabilen sistematik veya yazılım kaynaklı sorunlar, verilerin bozulmasına ya da kaydedilememesine neden olarak kayıp/eksik veri sorunu ortaya çıkarır. Veri analizi sürecinin en gerekli ve etkili aşaması veri ön işlemedir. Kayıp/eksik veri sorunu özellikle bu aşamada belirlenip çözümlenmelidir. Kayıp verileri oluşum nedenlerine göre gruplayan kayıp veri mekanizmalarına ilişkin ilk çalışma 1976'da Rubin tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Bu çalışmayı 1977 yılında Dempster, Laird ve Rubin'in en çok olabilirlik yöntemlerini adimsal olarak kullanan beklenti en büyükleme (expectation maximization) yaklaşımını sundukları çalışma takip etmiştir [2]. 1988'de Little, tüm veri setini kullanan çok değişkenli bir yaklaşım önermiştir [3]. Buna göre, veri setindeki her bir değişken için ortalama farkları eşzamanlı hesaplayan *t*-testine benzer yaklaşım ile kayıp gözlem mekanizması belirlenip kayıp veri ataması için kullanılacak yöntemler seçilebilmektedir [3].

Veri setinde bulunan sınıfların dağılımları arasında önemli ölçüde farklılık olması dengesiz veri problemini ortaya çıkarır. Sınıf dengesizliği sorunu, kredi kartı sahtekarlığı [4, 5], banka müşterilerinin ödeme alışkanlıkları [6] gibi finans alanında yapılan çalışmalarda, kanser [7], diyabet teşhisi [8] gibi sağlık alanında yapılan çalışmalarda, doğal dil işleme [9], uydu görüntülerinden nesne tanıma [10] gibi çeşitli alanlarda karşılaşılan yaygın bir sorundur. Dengesiz sınıf dağılımı içeren veri setleri üzerinde yapılan çalışmalar genel olarak üç grupta değerlendirilebilir; i) veri düzeyinde (data-level), ii) algoritma düzeyinde (algorithm-level), iii) maliyete duyarlı (cost-sensitive). Dengesiz sınıf dağılımını ortadan kaldırmak için veri düzeyinde değerlendirilen yöntemlerden rassal az örnekleme (random under sampling), rassal aşırı örnekleme (random over sampling) ve sentetik veri üretme en yaygın olanlardır. Rassal az örneklemede çoğunluk olan sınıflardan azınlık olan sınıftaki gözlem sayısı kadar örnek rasgele çekilerek sınıflara ait gözlem sayıları eşitlenir. Rassal aşırı örnekleme yaklaşımında ise bu işlem tersine çevrilir. Sınıflara ait gözlem sayılarını

çoğunluk sınıf sayısına eşitlemek adına, azınlık sınıftan örnek seçimi rastgele ve iadeli olarak gerçekleştirilir. Ancak kullanılan örnekleme yöntemlerinin, çoğunluk sınıfta olup eğitime alınmayan bazı etkili gözlemlerin kaybedilmesi, azınlık sınıfının sayısının artırılması ile elde edilen veri setindeki artış ile eğitim süresinin artması ve beraberinde aşırı öğrenmeye neden olması gibi olumsuz yan etkilerine de dikkat etmek gerekir [11, 12]. Veri düzeyinde değerlendirilen son yaklaşım olan sentetik veri üretme, veri dağılımını temel alarak benzer gözlemler üretir. Bu yaklaşımı kullanan en bilinen yöntem sentetik azınlık aşırı örnekleme yöntemi (SMOTE-Synthetic Minority Oversampling Technique) Chawla ve diğ. tarafından önerilmiştir [11]. Dengesiz sınıf dağılım problemlerinde azınlık olan sınıftaki gözlem sayısının sentetik olarak çoğaltılması temeline dayanan bu yöntemin farklı versiyonları önerilmiştir. Bunlardan biri olan Borderline-SMOTE, Han ve diğ. tarafından sadece karar sınırında (decision boundary) olduğu düşünülen gözlemlere uygulanarak sunulmuştur [13].

Van Hulse ve diğ. 2007 yılında, yüksek dengesizlik oranına sahip otuzun üzerinde gerçek yaşam verisini on bir sınıflama ve yedi örnekleme yöntemini karşılaştırmalı olarak kullanmış ve rassal az örneklemenin daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir [14]. He ve diğ. yaptıkları araştırma ve kapsamlı derleme çalışmalarında dengesiz veri sorununun doğası gereği ortaya çıkışını ve bu sorunun giderilmesine ilişkin yöntemleri incelemiş, kullanılması uygun değerlendirme ölçütlerine ilişkin öneri ve görüşlerini paylaşmışlardır [15]. Ayrıca dengesiz sınıf dağılımı problemi içeren verilerde öğrenme için azınlıkta olan sınıfın dağılımını temel alarak dengesizlik nedeni ile ortaya çıkan yanlılığı azaltmak üzere uyarlanabilir sentetik örnekleme (ADASYN - Adaptive Synthetic Sampling Approach) yaklaşımı önermiş, böylece dengesizlik nedeni ile sınıflaması güç olan gözlemler için karar sınırlarını uyarlanabilir hale getirmişlerdir [15, 16]. Batista ve diğ. rassal aşırı örnekleme ile SMOTE yöntemlerini yirmi iki gerçek yaşam verisi üzerine uygulamış ve yedi sınıflama algoritması ile örnekleme yöntemlerinin başarımı genel olarak %30'dan fazla arttıramayacağını ifade etmişlerdir [17].

Haixiang ve diğ. tarafından yapılan derlemede dengesiz sınıf dağılımı problemini içeren ve son on yılda yayımlanan beş yüzün üzerinde çalışma incelenmiştir [18]. Buna göre, yeniden örneklemeyle dayalı topluluk öğrenme yöntemlerinin özellikle kimya, biyomedikal gibi alanlarda derlenen klinik verilerin sabit yapıda olmaları nedeni ile daha yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Öte yandan, finans, işletme gibi alanlarda çoklukla tercih edilen maliyete duyarlı modellerin başarımına ek olarak firmaların karlarını artırmak önemli hedef olduğundan maliyete duyarlı öğrenme yaklaşımları tercih edilmiştir. Aynı çalışmada verilerin karmaşık olması nedeni ile bilgi

teknolojileri alanında dengesiz sınıf dağılımına sahip verilerde öğrenmenin zor olduğu değerlendirilmiştir. Ağ akışları, görüntü, metin gibi yapılandırılmamış veriler için değişken çıkarımına ek olarak dinamik veri içeren çalışmalarda geleneksel yaklaşımlar yerine çevrimiçi öğrenme kullanılabileceği ifade edilmiştir [18].

Dengesiz sınıf dağılımını inceleyen çalışmalarda veri düzeyinde de yapılan çalışmalara ek olarak algoritma düzeyinde de çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Veri setindeki tüm gözlemlere başlangıçta eşit bir ağırlık vererek her bir iterasyon sonunda aşamalı olarak doğru sınıflanmayan gözlemlere ait ağırlıkları güncelleme temeline dayanan boosting (arttırma) Schapire ve Freund tarafından önerilmiş bir topluluk öğrenme algoritmasıdır [19, 20]. Chawla ve diğ., benzer bir ağırlıklandırma yaklaşımını temel alan, boosting ve SMOTE yöntemini melezleyen bir algoritma önermişlerdir. SMOTEBoost adını verdikleri bu algoritma, yanlış sınıflanmış gözlemlere eşit ağırlık vermek yerine, SMOTE ile elde edilen ve azınlık sınıfa ait gözlemlerin ağırlıklarını güncelleyerek dolaylı olarak dengesizliği gidermeye çalışmaktadır [21]. Dengesiz sınıf dağılımına sahip veri setlerinde çoğunluk/baskın sınıfın alt kümelerini kullanan yaklaşımlarda en önemli sorun çoğunluk sınıftaki çoğu gözlemin katkısının göz ardı edilmesidir. Bu sorunu gidermek amacı ile önerilen EasyEnsemble yaklaşımı baskın sınıftan tek bir alt küme yerine birkaç alt kümeyi örnekleyerek her birini bir öğrenme algoritması ile eğiterek modeller oluşturur ve bu modellerin sonuçlarını birleştirir [22]. Aynı çalışmada sunulan BalanceCascade yaklaşımında ise eğitim sürecini sıralı olarak yaparak baskın sınıfta bulunan ve model tarafından doğru sınıflanmış gözlemler çıkarılır. Her iki yaklaşımda da sonuçlar benzer metotlara göre oldukça iyi bir performans ile daha kısa sürede elde edilmiştir [22]. Seiffert ve diğ. tarafından çarpık dağılıma sahip veriler için önerilen RUSBoost algoritması, SMOTEBoost algoritmasına daha anlaşılır ve hızlı bir alternatif sunmaktadır [23]. Birçok veri seti, öğrenme algoritması ve çeşitli değerlendirme ölçütleri kullanılarak elde edilen uygulama sonuçlarına göre önerilen algoritmanın dengesiz veriler için benzerlerine göre performans ve hız bakımından daha etkili olduğu ifade edilmiştir [23].

Salem ve diğ. eksik/kayıp veri ve dengesiz sınıf dağılımı ile birlikte gürültülü özelliklere sahip SECOM veri seti ile yaptıkları çalışmada veri budama, değişken seçimi, eksik gözlem tamamlama, sınıflama gibi yaklaşımları içeren yaklaşık üç yüz kombinasyon incelemişlerdir [24]. Yarı iletken madde üretiminde sensörler yardımı ile toplanan bu veri setindeki sınıf dengesizliği SMOTE ile giderilmiş, en yakın komşu algoritmasını temel alan kayıp gözlem ataması ile düzenlenen veride en iyi sonuç lojistik regresyon ile elde edilmiştir [24]. Liu ve ark. 2020 yılında yayımladıkları çalışmalarında sınıf dengesizliği,

verilerin düşük kalitede olması, gürültü ve sınıf çakışmaları gibi problemleri göz önünde bulundurarak bir çerçeve önermişlerdir. Çalışma kapsamında elde edilen bulgular göstermiştir ki, önerilen çerçeve hesaplama bakımından verimli, çakışan sınıflar ve çarpık dağılım durumunda sağlam performans gösteren ve birçok sınıflama yöntemi ile kolaylıkla entegre olabilen bir yapıya sahiptir [25].

Razavi-Far ve diğ. temel olarak torbalama (bagging) ve artırma (boosting) tabanlı topluluk algoritmalarını örnekleme yöntemleri ile entegre ettikleri yeni bir dengesiz sınıf öğrenme algoritması önermişlerdir. Çalışmada geliştirilen bu yaklaşım birçok veri setine uygulanmış ve sonuç olarak torbalama tabanlı yöntemlerin artırma tabanlı yöntemlere göre daha iyi sonuçlar verdiğini değerlendirmişlerdir [26].

Veri düzeyi ve algoritma düzeyinde değerlendirilen dengesiz sınıf dağılımı çalışmalarına ek olarak maliyete duyarlı (cost-sensitive) çalışmalar da literatürde yer bulmuştur [27-29]. Maliyete duyarlı yaklaşımların temel mantığı, baskın ve azınlık sınıflar için eşit olamayan yanlış sınıflama maliyetleri atayarak değerlendirme yapmaktır. Zong ve diğ. önerdiği ağırlıklı aşırı öğrenme makineleri (WELM-weighted extreme learning machine) ile azınlık sınıfın ağırlığını artırarak sınıf dengesizliği sorunu çözmeye çalışmışlardır [28].

Gerçek yaşam verileri çoğunlukla hem kayıp gözlem hem de dengesiz sınıf dağılımı sorununa sahiptir. Çalışmada literatürde hala güncelliğini koruyan ve çözüm arayışı devam bu iki sorun bir arada ele alınmaya çalışılmıştır. Bu amaçla çeşitli eksik/kayıp gözlem tamamlama yaklaşımları kullanarak topluluk (ensemble) öğrenme algoritmalarının performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında kayıp/eksik veri tamamlama amacı ile sıcak deste ataması, ortalama, ortanca ve tepe değeri ile atama, çoklu atama, beklenti en büyükleme ve k en yakın komşu gibi çeşitli atama ve doldurma yöntemleri kullanılarak tamamlanmış veri setleri oluşturulmuştur. Elde edilen bu veri setlerindeki dengesiz sınıf dağılımını gidermek amacı ile topluluk algoritmaları karşılaştırmalı olarak uygulanmıştır. Bu amaç ile kullanılan extra trees, rasgele orman, gradient boosting, LightGBM ve XGBoost gibi topluluk öğrenme algoritmalarının performansları sensörler aracılığıyla toplanan dengesiz sınıf dağılımına ve kayıp veriye sahip bir veride karşılaştırılarak yorumlanmıştır [30].

2. Materyal ve Metot

2.1. Dengesiz veri kavramı

Veri setlerinde her sınıfa ait örnek sayısı olarak tanımlanan sınıf dağılımının dengesiz yapıda olması, bir başka deyişle sınıflardan birinin diğer sınıfla oranla baskın olması modelleme performansını

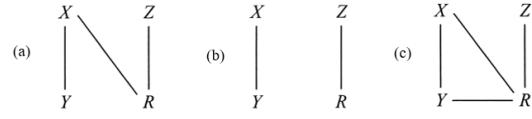
etkileyen ve dikkatle incelenmesi gereken önemli bir problemidir. Veri bilimi ve yapay zekâ adı altında anılan makine öğrenmesi, veri madenciliği gibi alanlarda öğrenme sürecinde kullanılacak verinin yapısı ve kalitesi model başarısını doğrudan etkileyen önemli bir faktördür. Çoğu standart makine öğrenimi algoritması, veri setinde dengeli sınıf dağılımının olduğunu varsayar. Buna karşın kredi kartı hareketlerine ilişkin sahteciliğin belirlenmesi, endüstriyel sistemlerin ya da bir uçağın operasyonel durumundaki arıza ve hata tespiti, nadir görülen hastalıkların teşhisi gibi gerçek dünya uygulamalarında problemlerin doğası gereği sınıf dağılımı dengesizlikleri ile sıkça karşılaşılmaktadır [15, 26].

Veri setlerinde bulunan sınıflara ait örnek sayılarının eşit dağılmaması yani sınıf dengesizliği nedeni ile çarpıklık durumunda ortaya çıkan en önemli sorun eğitim sırasında sınıflandırıcıların çoğunluk sınıf örneklerini doğru, azınlık sınıfa ait örnekleri yanlış etiketleme eğiliminde olmasıdır [26]. Bu durumun sonunda model özellikle az örneğe sahip sınıfı yeterince öğrenemediği için sınama sonucunda hatalı ve yanlı tahminler ortaya çıkabilir.

2.2. Kayıp veri kavramı

Veri bilimi ve yapay zekâ kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan gerçek yaşam verilerinde ortaya çıkan en temel ve yaygın sorun bir veya birden fazla özellik için eksik/kayıp değerlere sahip olma durumudur. Bu sorun, veri toplama sırasında teknik ya da pratik bir nedenden dolayı veri kaydedilememesi durumunda ortaya çıkar. Longford tarafından en temel ifade ile gözlenmesi beklenen veri seti ile gözlenen veri seti arasındaki fark olarak tanımlanan eksik veri, Rubin tarafından önerilen üç sınıfta incelenmiştir [31, 32]. Bu sınıflar için uygun tanım Little ve Rubin tarafından aşağıdaki gibi verilmiştir [32]. Şekil 1'de verilen \mathbf{X} , eksik veriye sahip ($N \times p$) boyutunda bir matris ve \mathbf{X}_g bu matriste gözlemlenen girdiler, \mathbf{Y} çıktı vektörü ve $\mathbf{Z} = (\mathbf{Y}, \mathbf{X})$, $\mathbf{Z}_g = (\mathbf{Y}, \mathbf{X}_g)$ olsun. \mathbf{R} ise eksik gözleme karşılık gelen $x_{ij} = 1$ ve diğer durumlarda $x_{ij} = 0$ olan gösterge matrisi olarak verilsin. Rubin tarafından kayıp veri mekanizmasını tanımlamak için önerilen sınıflardan ilki olan ve Şekil 1a'da verilen rastgele kayıp (missing at random - RK) mekanizması X 'te eksik veri olması olasılığının \mathbf{Y} değişkeni ile ilişkili olması yani $P(\mathbf{R} | \mathbf{Z}) = P(\mathbf{R} | \mathbf{Z}_g)$ şeklinde bağımlı olması durumu olarak tanımlanır. Benzer biçimde Şekil 1b'de sunulan tümüyle rastgele kayıp (missing completely random - TROK) mekanizması $P(\mathbf{R} | \mathbf{Z}) = P(\mathbf{R})$ biçiminde bağımsız olarak yani \mathbf{X} ve \mathbf{Y} değişkenlerine yanıt alınmama durumunun birbirinden etkilenmediği durum, bir başka ifade ile \mathbf{Y} 'deki eksik değer olasılığının \mathbf{X} 'e bağlı olmaması durumu olarak tanımlanır [31, 33]. Son kayıp veri mekanizması olan rastgele olmayan kayıp (missing not at random - ROK) ise Şekil 1c verildiği üzere \mathbf{X} 'te ortaya çıkan

eksik veri durumunun hem kendisiyle hem de çıktı değişkeni ile ilişkili olmasıdır [31, 33].



Şekil 1. (a) Rastgele Kayıp Mekanizması (RK) (b) Tamamıyla Rastgele Kayıp Mekanizması (TROK) (c) Rastgele Olmayan Kayıp Mekanizması (ROK).

Kayıp veri sorununun giderilmesi için literatürde bulunan yöntemler temel olarak silme ve atama yöntemleri olarak ayrılmıştır. Geleneksel yöntemlerden olan silme yöntemleri oldukça basit ve yaygın kullanıma sahiptir. Ancak basit olmaları beraberinde çeşitli dezavantajlar ortaya koymuş, bu durum da alternatif yöntem arayışını gerektirmiştir. En çok olabilirlik ve çoklu atama yaklaşımları silme yöntemlerine karşı alternatif olarak sunulan yöntemler arasında öne çıkmıştır [34]. Liste bazında (list-wise) ve çiftler bazında (pair-wise) olmak üzere iki şekilde uygulanabilen silme yöntemlerinin her iki durumunda da eksik değer içeren gözlemlerin veri setinden çıkarılması gerekmektedir. Atama yöntemleri ise tekli atama (sıcak deste, soğuk deste, ortalama ile atama, regresyon ataması) ve çoklu atama olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Çoklu atama yöntemleri, tekli atama yöntemlerinin bir arada kullanıldığı yöntemler olarak tanımlanabilir.

Eksik değer içeren ve içermeyen gözlemler sırası ile bağımlı ve bağımsız olarak tanımlandığında, tekli atama yöntemlerinde temel amaç istatistiksel olarak anlamlı ve açıklama düzeyi yüksek modeller oluşturmaktır. Regresyon modellerinin yanı sıra regresyon ataması için çeşitli makine öğrenmesi (karar ağaçları, destek vektör makineleri, k en yakın komşu vb.) yöntemleri de kullanılabilir. Tahmine dayalı algoritmalara ek olarak yerine koyma yöntemlerinden de yararlanılır. Veri setinde yer alan eksik değerler ortalama, ortanca ya da tepe değeri gibi veri içerisinde bulunan ve hesaplanan değerler ile değiştirilir [30].

Literatürde bağışçı (donör) olarak bilinen sıcak ve soğuk deste atamaları da tekli atama yöntemleri arasında değerlendirilir. Sıcak ve soğuk deste atamasında temel fark atama için kullanılacak değer seçildiği veri setidir. Sıcak deste atamasında eksik değer ataması verinin kendisinin içinden rasgele seçilen değerler ile yapılırken, soğuk deste atamasında bu işlem başka bir veri setinden rasgele seçim ile yapılmaktadır [30].

Beklenti en büyükleme (BEB) ve çoklu atama (en çok olabilirlik çoklu atama) yöntemleri en çok olabilirlik tabanlı yöntemlerdendir. Bu yöntemler, en çok olabilirlik kullanarak atama modelinin parametrelerini tahmin eder. Her bir gözlemin bağımsız olması durumunda, ortaya çıkma

olasılıklarının çarpımını en büyük yapan parametre tahminine en çok olabilirlik tahmini denmektedir [30]. Bir parametre için bulunacak en çok olabilirlik tahmini, gözlenme olasılığının en yüksek olduğu gözlemleri veren parametrenin değeridir. BEB algoritması yinelemeli ve iki aşamalı bir yöntem olarak ilk defa Dempster ve diğ. tarafından önerilmiştir [4]. Eksik değerler için olası en iyi kestirimler beklenti (B) aşamasında hesaplanırken, en büyükleme (EB) aşamasında eksik değer ataması yapıldığında dağılımı tanımlamaya ilişkin kestirimler (ortalama, standart sapma, korelasyon gibi) elde edilmektedir. BEB algoritması, kestirilen değerlerdeki değişimler önemsenmeyecek düzeye gelene kadar yinelenir [35].

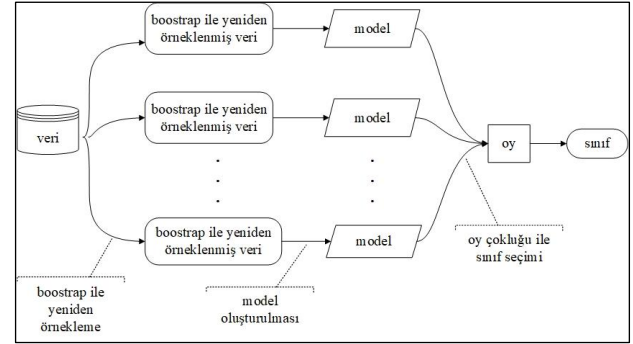
2.3. Topluluk öğrenme algoritmaları

Çalışma kapsamında kullanılan sınıflama yöntemleri ortak dil kullanmak açısından Gümüştaş ve diğ. tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada belirtilen isim ve kısaltmalar ile ifade edilmiştir [36]. Buna göre, bu çalışmada kullanılan yöntem ve kısaltmalar şöyledir; “RF: rasgele orman (random forest), ExtraTrees: aşırı rasgeleleştirilmiş ağaçlar (extremely randomized trees), XGBoost: aşırı gradyan arttırma (extreme gradient boosting), LightGBM: hafif gradyan arttırma” [36].

Birbirinden bağımsız olarak rastgele tahminden biraz daha başarılı (en az %51) tahminde bulunan öğrenciler zayıf öğrenici olarak tanımlanmaktadır. Topluluk öğrenmesi birden fazla zayıf öğrenciden elde edilen sonuçları bir arada değerlendirerek daha kararlı ve başarılı sonuçlar elde etmek amacı ile tasarlanmış esnek bir yapıdır. Her bir zayıf öğrenciden elde edilen bağımsız sonuçların oluşturduğu ortak karar ile daha başarılı ve düşük değişkenliğe sahip bir yaklaşım hedeflenir [37]. Gerek sınıflama gerekse regresyon ile yapılan tahminlerin doğruluğu gürültü, değişkenlik, yanlık gibi sorunlar ile doğrudan ilişkilidir. Tahmin ile gerçek değer arasındaki farklılık dolayısı ile değişkenlik ve yanlılık, birden fazla öğrenciden oluşan topluluk öğrenme yöntemleri ile en aza indirilmeyi amaçlar.

Yaygın kullanılan topluluk öğrenme algoritmaları genel olarak üç yaklaşım ile gerçekleştirilir; torbalama (bagging: bootstrap aggregating), arttırma (boosting) ve yığılma (stacking). Özellikle yüksek korelasyon durumunda rastgele seçilmiş daha küçük alt eğitim setleri ile birden fazla kurulan modellerin birleştirilmiş sonucu olarak tanımlanabilen bagging yaklaşımı 1996 yılında Breiman tarafından ortaya konmuştur [38]. Bagging temel olarak ilk defa 1979 tarihinde Jackknife yöntemine alternatif olarak sunulan, 1994 tarihinde ise Efron ve Tibshirani tarafından geliştirilerek sunulan yeniden örnekleme yöntemi Bootstrap’i kullanmaktadır [39, 40]. Veri setinden olabildiğince yüksek düzeyde bilgi alabilmek

adına bootstrap işlemi defalarca tekrarlanmakta, böylece yeniden örneklenen alt eğitim veri setleri ile eğitilen modellerin sonuçları literatürde topluluk öğrenmesinin temelini oluşturan “çokluğun bilgeliği” (wisdom of crowd) temelinde birleştirilerek çok daha tutarlı ve başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir [38, 41]. Şekil 2’de genel aşamaları sunulan bagging yaklaşımının uygulaması m büyüklüğünde orijinal veri setinden bootstrap yaklaşımı ile p büyüklüğünde gözlem içeren alt örneklem seçilir. p büyüklüğünde her bir alt örneklem belirlenen bir öğrenici (sınıflayıcı/regresör) ile eğitilerek k adet model kurulur. Her bir modelden elde edilen sonuçlar problemin yapısına göre ortalama ya da çoğunluk oylaması (majority voting) ile birleştirilerek sonuç elde edilir.



Şekil 2. Bagging yönteminin aşamaları.

Topluluk öğrenmesi için bir diğer yaklaşım olan arttırma (boosting) yaklaşımı birden fazla zayıf öğrencinin etkilerini güçlü bir öğrencide birleştirme temeline dayanır. Çoğu boosting yaklaşımında eğitimler zayıf öğrenciler ile ardışık olarak yapılır. Elde edilen her sonuç bir sonraki zayıf öğrenci (sınıflayıcı) için yeni bir bilgi olarak aktarılır ve her aşamada iyileşme beklenir. AdaBoost, Gradient Boosting gibi yöntemler boosting yaklaşımını kullanmaktadır [42].

Kısaca yığılma (stacking) olarak bilinen üçüncü yaygın topluluk öğrenme yaklaşımı da yığılmış genellemedir (stacked generalization) [43]. Bu yaklaşımın bagging yaklaşımından farkı farklı alt eğitim setleri ile elde edilmiş modelleme sonuçlarının oylama gibi fonksiyonlar yerine başka bir öğrenci ile birleştirilmesidir. Her bir modelden gelen sonuçlar birleştirici olarak belirlenen öğrenciye girdi olarak verilir ve sonuçlar elde edilir.

2.4. Uygulama tasarımı ve veri seti

Dengesiz sınıf dağılımına sahip veri setlerinde gözlenen kayıp/eksik gözlem sorununun topluluk öğrenmesi algoritmaları ile incelenmesine ilişkin bu çalışmada uygulamalar Python ve R açık kaynak programlama dilleri ile gerçekleştirilmiştir. Modelleme aşamasında xgboost, scikit-learn ve lightgbm kütüphaneleri kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan veri seti İsveç menşeli çekici ve ağır kamyon üreticisi SCANIA tarafından sağlanmış olup sensörler aracılığı ile toplanmıştır. Genel olarak kamyon ve çekicilerdeki frenleme ve vites değiştirme gibi çeşitli işlemlerde kullanılan basınçlı havayı üreten hava basıncı sistemine (APS) ilişkin bilgileri içermektedir. Veri 2016 yılında düzenlenmiş olan 15th International Symposium on Intelligent Data Analysis kapsamında gerçekleşen endüstriyel bir yarışma için anonim olarak paylaşılmıştır. SCANIA veri seti eğitim ve sınav olmak üzere iki dosya halinde paylaşılmış olup, anonim olması nedeni ile değişkenlerine ilişkin ayrıntılar bilinmemektedir. Veride toplam 171 değişken olup, tahmin edilmesi istenen hedef değişken hava basıncı sisteminin belirli bir bileşeni için arızanın olması (pozitif) ve olmaması (negatif) olmak üzere iki kategoriye sahiptir. Eğitim setinde 59000 adet negatif sınıfa ait, 1000 adet pozitif sınıfa ait 60000 gözlem bulunmaktadır. 16 bin gözlemden oluşan sınav seti ise 15625 negatif sınıf ve 375 pozitif sınıf dağılımı ile %2.4 dengesizlik oranı içermektedir. Eğitim verisindeki bu oran ise yaklaşık %1.7 olarak hesaplanmaktadır. Veri seti kayıp/eksik gözlemler bakımından incelendiğinde ise 169 değişkende kayıp veri sorunu gözlenmiştir. Hem eğitim hem sınav verisinde kayıp veri oranı %82'ye kadar çıkmıştır. Veri setlerinde azınlık sınıfta (pozitif etiketli) bulunan gözlem sayısının baskın sınıfta (negatif etiketli) bulunan gözlem sayısına oranı ile ölçülen dengesizlik oranının (imbalanced ratio) ayrıntılı dağılımı ve sınıflara göre gözlem sayıları Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Eğitim ve sınav setlerine ilişkin gözlem sayıları ve dengesizlik oranı.

	Negatif	Pozitif	Dengesizlik Oranı (%)
Eğitim	59000	1000	1.7
Sınav	15625	375	2.4

Veri setindeki eksik veri mekanizmasının kayıp/eksik gözlem ataması yapmadan belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda kurulan hipotez Little'in TROK testi ile değerlendirilmiştir. Testin sonucunda ki -kare 3756.395 ve $p > 0.05$ olarak bulunduğu için H_0 hipotezi reddedilmemiştir.

H_0 : Veri setindeki kayıp gözlemler tamamen rastgele olarak kayıptır.

H_1 : Veri setindeki kayıp gözlemler tamamen rastgele olarak kayıp değildir.

Bu bulgu doğrultusunda eksik veri mekanizmasının TROK olduğu 0.05 yanılma düzeyinde bulunmuş, dolayısı ile sorununun giderilmesi için uygun yöntemlerin silme ve atama olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında kayıp gözlem ataması için aritmetik ortalama, ortanca, tepe değeri, k -nn, çoklu atama, sıcak deste ve beklenti en büyükleme yöntemleri ilgili Python ve R kütüphaneleri ile kullanılmıştır.

2.5. Değerlendirme ölçütleri

Çalışmalarda uygulanan yöntemlerin etkinliğini değerlendirmek için çeşitli performans ölçütleri kullanılabilir. Özellikle doğruluk (accuracy) ölçütü standart sınıflandırıcıları değerlendirmek için kullanılan en yaygın ölçüttür. Ancak doğruluk ölçütü sınıf dağılımında çoğunluk sınıfa olan eğilimin yarattığı yanlılık nedeni ile çarpık sınıf verileri için iyi bir ölçüt değildir ve bu durum çeşitli çalışmalarda da gösterilmiştir [44, 45]. Bu nedenle, çalışma kapsamında model değerlendirme ölçütleri olarak doğruluk (accuracy) yerine, sınıf dengesizliğini ayırtmada etkili olabilen kesinlik (precision), duyarlılık (recall, sensitivity), eğri altında kalan alan (area under curve) ve F1 skoru ölçütleri yansız bir değerlendirme için tercih edilmiştir. Bu istatistiklere ilişkin hesaplamalar karışıklık matrisi ile gerçekleştirilmektedir.

Özellikle dengesiz sınıf dağılımına sahip veri setlerinin değerlendirilmesinde doğruluk yerine duyarlılık ve kesinlik değerlerinin harmonik ortalaması alınarak hesaplanan F1 skoru tercih edilmektedir [46]. Eşitlik (1)'e göre hesaplanan ve değişim aralığı [0,1] olan bu değer 1'e yakın olması beklenir.

$$F1 \text{ Skoru} = 2 \times \frac{\text{Kesinlik} \times \text{Duyarlılık}}{\text{Kesinlik} + \text{Duyarlılık}} \quad (1)$$

3. Bulgular

Bu bölümde, önceki bölümlerde ifade edilen uygun yöntemler aracılığı ile kayıp gözlem ataması yapılarak yeni veri setleri elde edilmiştir. Bu veri setleri Extra Trees, Gradient Boosting, LightGBM, Random Forest ve XGBoost algoritmaları ile sınıflandırılmış ve model başarımlarını karşılaştırmalı olarak değerlendirebilmek için F1 skor hesaplanmıştır.

Doğruluk (accuracy) doğru tahmin edilen gözlemlerin oranını vermektedir. Bilindiği ve bölüm 2.5'te de ifade edildiği gibi özellikle dengesiz verilerin sınıflandırılma sonuçlarının değerlendirmesinde yanlıdır ve tercih edilmez. Diğer taraftan duyarlılık (recall) ve kesinlik (precision) oldukça önemli ölçütlerdir. F1, her iki değerlendirme ölçütünü (duyarlılık ve kesinlik) dengeli olarak ağırlıklandırır ve yüksek F1 değeri için her ikisinin de yüksek değere sahip olmasını gerektiren bir istatistiktir. Ayrıca F1 skoru çok düşük ya da çok yüksek değerlerden etkilenmediğinden F1 skorunu en büyükleme, duyarlılık, kesinlik, doğruluk gibi ölçütlerden daha yansız olacaktır. Bu nedenle, çalışmada tüm değerlendirmeler F1 skor temel alınarak yapılacaktır.

Tablo 2'de çeşitli kayıp gözlem ataması ile elde edilmiş veri setleri ve topluluk sınıflandırma

modellerine ait F1 skorları verilmiştir. Tabloya göre tüm atama yöntemleri ile elde edilen veri setleri için XGBoost ile elde edilen sonuçların özellikle F1 skoru düzeyinde en iyi sonuçları verdiği görülmektedir. Sınıflandırma algoritmalarının başarısını yorumlamak ve net bir bakış açısı getirmek adına

Tablo 3'te verilen Wilcoxon sıra testi için sıralama F1 skoru kullanılarak yapılmıştır. Her bir atama yöntemi için elde edilen F1 skorları kendi içlerinde sıralanarak birer sıra değeri verilmiştir. Eşit değere sahip olanlar için ise ortalama sıra değeri atanmıştır.

Tablo 2. Modellere göre F1 skoru.

Atama Yöntemleri	Extra Trees	Gradient Boosting	LightGBM	Random Forest	XGBoost	Ortalama
Sıcak Deste	0.7976	0.8012	0.8179	0.7951	0.8516	0.8127
Aritmetik Ort.	0.8024	0.8076	0.8247	0.8193	0.8588	0.8226
Mod	0.8102	0.7954	0.8314	0.8103	0.8576	0.8210
Medyan	0.8109	0.8035	0.8333	0.8091	0.8622	0.8238
Çoklu Atama	0.7988	0.7847	0.8232	0.8116	0.8571	0.8151
BEB	0.7896	0.8024	0.8024	0.7951	0.8408	0.8061
KNN-5	0.8085	0.7959	0.8172	0.8073	0.8614	0.8181
Ortalama	0.8026	0.7987	0.8214	0.8068	0.8556	

Tablo 3. İstatistiksel değerlendirme için sıra özeti.

Atama Yöntemleri	Extra Trees	Gradient Boosting	LightGBM	Random Forest	XGBoost
Sıcak Deste	4	3	2	5	1
Aritmetik Ort.	5	4	2	3	1
Mod	3.5	5	2	3.5	1
Medyan	3	5	2	4	1
Çoklu Atama	4	5	2	3	1
BEB	5	2.5	2.5	4	1
KNN-5	3	5	2	4	1
Toplam	27.5	29.5	14.5	26.5	7

Tablo 3'te verilen test sonuçlarına göre XGBoost veri seti üzerinde en başarılı sonucu vermiştir. LightGBM ikinci başarılı sınıflandırma algoritması olurken, az farkla sırası ile random forest, Extra Trees ve gradyan boosting gelmektedir. Öte yandan Tablo 2 incelendiğinde XGBoost algoritması, medyan ve k en yakın komşu atama yöntemleri ile elde edilen veri setleri ile en yüksek F1 skorunu vermiştir. Atama ile oluşturulan veri setleri üzerine yapılan genel değerlendirmede ortanca ataması yapılmış veri seti ile elde edilen ortalama F1 skorunun 0.8238 ile en yüksek değere sahip olduğu gözlenmiştir. Aritmetik ortalama ataması ile elde edilen veri seti 0.821 ile en yüksek F1 skoruna sahip ikinci veri seti olurken, tepe değeri atanarak tamamlanan veri seti en yüksek üçüncü F1 skoruna sahiptir. Sonuçlar göstermiştir ki, yerine koyma yöntemleri ile yapılan eksik gözlem doldurma yaklaşımları sıcak deste, çoklu atama, beklenti en büyükleme ve k en yakın komşu yöntemleri ile yapılan eksik gözlem atamalarına göre daha tercih edilebilir durumdadır.

4. Tartışma ve Sonuç

Gelişen teknoloji ile artan veri üretimi, farklılaşan veri kaynakları ve dolayısı ile değişen veri türleri bu çalışmanın da odak noktalarından olan önemli veri problemlerini de beraberinde getirmektedir. Tüm bu sorunlar ve hızlı değişimler geleneksel yöntemleri yetersiz kılmış, özellikle makine öğrenmesi yöntemlerini veri bilimi alanında oldukça önemli

konuma gelmiştir. Bilindiği üzere makine öğrenmesi yöntemlerinin başarılı sonuçlar verebilmesinde veri setinin analize uygun ve sorunsuz olması önemli bir rol oynamaktadır. Karşılaşılan en önemli sorunlardan olan eksik/kayıp gözlem ve dengesiz sınıf dağılımının bir arada olması durumu bu çalışma kapsamında çeşitli yaklaşımlar ile incelenmiştir.

Çalışmanın temel amacı, gerçek yaşam uygulamalarında sıklıkla karşılaşılan sözü edilen iki sorunun belirlenmesi ve giderilmesine yönelik bilgi vermek, ayrıca her ikisinin aynı anda görülmesi durumunda farklı sınıflandırma algoritmaları ile karşılaştırmalı bir değerlendirme yapmaktır. Uygulama için seçilen veri setinde eksik değerleri doldurulmadan önce kayıp gözlem mekanizmasının belirlenmesi için Little'ın TROK testi kullanılmıştır. Eksik değer doldurulması TROK testi ile belirlenen mekanizmaya göre atama ve yerine koyma yöntemleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda dengesiz sınıf dağılımı problemine de sahip olan veri için Extra Trees, Gradient Boosting, LightGBM, Random Forest ve XGBoost topluluk öğrenme yöntemleri modelleme amacı ile kullanılmıştır. Tamamlanmış veri setleri üzerinden alınan sonuçlar göstermiştir ki; eksik/kayıp gözlem sorununu gidermek için kullanılan yerine koyma yöntemi ile elde edilen veri setlerinde modellerin ortalama başarısı daha yüksektir. Bu durum veri setinin taşıdığı bilginin kullanılmasının daha başarılı ve anlamlı sonuçlar verebileceğini ortaya koymuştur.

Sunulan bulgulardan çıkarılan bir diğer sonuç ise topluluk öğrenme yaklaşımlarından arttırmaya dayanan yöntemlerin, torbalama yaklaşımı kullanan yöntemlere kıyasla daha iyi sonuçlar verdiğidir. Bu değerlendirmelerin tamamı dengesiz sınıf dağılımı problemlerinden dolayı ağırlıklı olarak F1 skoru ile yapılmıştır. F1 skoru temel alındığında en başarılı sonuç XGBoost, en başarılı atama yaklaşımı medyan ataması olarak elde edilmiştir. Öte yandan, çalışma kapsamında kullanılan veri setine ait değişken bilgilerinin kısıtlı olması (anonim) olması özellikle kayıp gözlem atama uygulamalarını güçleştirmiştir. Unutulmamalıdır ki, gerçek yaşam verilerinde veri setlerine ilişkin düzenlemeler özellikle değişkenlere ait bilgiler dikkate alınarak yapıldığında daha anlamlı olmaktadır.

Teknolojik ilerlemeler ile veri setlerindeki artış ve karmaşıklık dengesiz sınıf dağılımı ve eksik gözlem sorununu güncel tutmayı gerektirmekte olup bu alanda çalışmalar devam etmektedir. Yapılabilecek çalışmalar arasında dengesiz veri problemlerinde bir diğer yaklaşım olan örnekleme tabanlı yaklaşımlar ya da bu yöntemleri kullanan melez yaklaşımların kullanılması düşünülebilir. Buna ek olarak değişken seçim yöntemlerinden yararlanarak dengesiz sınıf dağılımından dolayı ortaya çıkan ve gürültü yarattığı düşünülen değişkenler belirlenerek veri setinden çıkarılabilir ve/veya dağılımının çarpık olduğu görülen değişkenler üzerinde çeşitli düzeltme yöntemleri kullanılarak veri düzeyinde yaklaşımlar denenebilir. Ayrıca modelleme aşamasından sonra elde edilen sınıf olasılıkları kullanılarak eşik optimizasyonu (threshold optimization) yapılarak F1 skoru iyileştirilebilir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Teşekkür / Belirtme

Bu çalışma, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı'nda, Enis Gümüştaş tarafından, Doç. Dr. Ayça Çakmak Pehlivanlı danışmanlığında tamamlanan "Kayıp Gözlem İçeren Dengesiz Veri Setlerinin Topluluk Öğrenme Algoritmaları ile Sınıflandırılması" başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Tezin inceleme ve

değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı jüri üyelerine teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Rubin, D. B. 1976. Inference and missing data. *Biometrika*, 63(3), pp. 581-592.
- [2] Dempster, A. P., Laird, N. M. and Rubin, D. B. 1977. Maximum likelihood from incomplete data via the EM algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B: Methodological*, 39(1), pp. 1-22.
- [3] Little, R. J. 1988. A test of missing completely at random for multivariate data with missing values. *Journal of the American Statistical Association*, 83(404), pp. 1198-1202.
- [4] Chan, P., and Stolfo, S. 1998. Toward scalable learning with non-uniform class and cost distributions: A case study in credit card fraud detection. In *Proc. of Knowledge Discovery and Data Mining*, pp:164-168.
- [5] Fu K., Cheng D., Tu Y., Zhang L. 2016. Credit Card Fraud Detection Using Convolutional Neural Networks. *Neural Information Processing. ICONIP 2016. Lecture Notes in Computer Science*, vol 9949. Springer, Cham.
- [6] Sanz, J. A., Bernardo, D., Herrera, F., Bustince, H., and Hągras, H. 2015. A compact evolutionary interval-valued fuzzy rule-based classification system for the modeling and prediction of real-world financial applications with imbalanced data. *Fuzzy Systems, IEEE Transactions on*, 23(4), pp. 973-990
- [7] Mitchell P.S., Parkin R.K., Kroh E.M., et al. 2008. Circulating microRNAs as stable blood-based markers for cancer detection. *Proc. of the National Academy of Sciences*, 105(30) pp. 10513-8.
- [8] Oh, S., Lee, M. S. And Zhang, B.T. 2011. Ensemble learning with active example selection for imbalanced biomedical data classification. *IEEE-ACM Trans. on Computational Biology and Bioinformatics (TCBB)*, 8(2), pp. 316-325
- [9] Li, Y., Sun, G., & Zhu, Y. 2010. Data imbalance problem in text classification. *IEEE 2010 3rd Int. Symposium on Information Processing*, pp. 301-305.
- [10] Kubat, M., Holte, R.C. and Matwin, S. 1998. Machine learning for the detection of oil splis in radar images *Machine Learning*, 30, pp.195-215.

- [11] Chawla, N.V., Bowyer, K.W., Hall, L.O. and Kegelmeyer, W.P. 2002. SMOTE: Synthetic Minority Over-Sampling Technique. *Journal of Artificial Intelligence Research* 16, pp. 321–357.
- [12] Drummond, C. and Holte, R. C. 2003. C4. 5, class imbalance, and cost sensitivity: why under-sampling beats over-sampling. In *Workshop on Learning from Imbalanced Datasets II*, vol. 11, pp. 1-8.
- [13] Han, H., Wang, W. Y. and Mao, B. H. 2005. Borderline-SMOTE: A new oversampling method in imbalanced data sets learning. In *International Conference on Intelligent Computing (ICIC'05)*. Lecture Notes in Computer Science 3644, pp. 878-887, Springer-Verlag.
- [14] Van Hulse, J., Khoshgoftaar, T.M. and Napolitano, A. 2007. Experimental perspectives on learning from imbalanced data. In *Proc. of the 24th Int. Conf. on ML (ICML)*, pp. 17–23.
- [15] He, H., Bai, Y., Garcia, E. A. and Li, S. 2008. ADASYN: Adaptive synthetic sampling approach for imbalanced learning. *IEEE International Joint Conference on Neural Networks*, pp. 1322-1328.
- [16] He, H., Garcia, E. A. 2009. Learning from Imbalanced Data, *IEEE Trans. Knowledge and Data Eng.*, 21(9), pp. 1263-1284.
- [17] Batista, G. E. D. A. P. A., Silva, D. F. and Prati, R. C. 2012. An Experimental Design to Evaluate Class Imbalance Treatment Methods, 11th *International Conference on Machine Learning and Applications*, Boca Raton, FL, USA, pp. 95-101.
- [18] Haixiang, G., Yijing, L., Shang, J., Mingyun, G., Yuanyue, H., and Bing, G. 2017. Learning from class-imbalanced data: Review of methods and applications. *Expert Systems with Applications*, 73, pp. 220-239.
- [19] Schapire, R. E. 1990. The strength of weak learnability. *Machine learning*, 5(2), 197-227.
- [20] Freund, Y., and Schapire, R. E. 1996. Experiments with a new boosting algorithm. *Proc. of the 13th International Conference on International Conference on Machine Learning, ICML' 96*, pp. 148-156.
- [21] Chawla N.V., Lazarevic A., Hall L.O. and Bowyer K.W. 2003. SMOTEBoost: Improving Prediction of the Minority Class in Boosting. *Knowledge Discovery in Databases: PKDD 2003*. Lecture Notes in Computer Science, vol 2838. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [22] Liu, X. Y., Wu, J. and Zhou, Z. H. 2009. Exploratory undersampling for class-imbalance learning. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B: Cybernetics*, 39(2), pp. 539-550.
- [23] Seiffert, C., Khoshgoftaar, T. M., Van Hulse, J., and Napolitano, A. 2009. RUSBoost: A hybrid approach to alleviating class imbalance. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics-Part A: Systems and Humans*, 40(1), pp. 185-197.
- [24] Salem, M., Taheri, S., and Yuan, J. S. 2018. An Experimental Evaluation of Fault Diagnosis from Imbalanced and Incomplete Data for Smart Semiconductor Manufacturing. *Big Data and Cognitive Computing*, 2(4), 30.
- [25] Liu, Z., Cao, W., Gao, Z., Bian, J., Chen, H., Chang, Y., and Liu, TY. 2020. Self-paced Ensemble for Highly Imbalanced Massive Data Classification, *IEEE 36th International Conference on Data Engineering (ICDE)*, pp. 841-852.
- [26] Razavi-Far, R., Farajzadeh-Zanjani, M., Wang, B., Saif, M. and Chakrabarti, S. 2021. Imputation-Based Ensemble Techniques for Class Imbalance Learning, *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, vol. 33, no. 5, pp. 1988-2001.
- [27] Zhou, Z.-H. and Liu, X.-Y. 2006. Training cost-sensitive neural networks with methods addressing the class imbalance problem, *IEEE Trans. Knowledge. Data Eng.*, vol. 18, pp. 63–77.
- [28] Zong, W., Huang, G.-B. and Chen, Y. 2013. Weighted extreme learning machine for imbalance learning, *Neurocomputing*, vol. 101, pp. 229–242.
- [29] Wang, J., Zhao, P. and Hoi, S. C. H. 2014. Cost-sensitive online classification, *IEEE Trans. Knowledge. Data Eng.*, vol. 26(10), pp. 2425–2438.
- [30] Gümüştas, E. 2019. Kayıp gözlem içeren dengesiz veri setlerinin topluluk öğrenme algoritmaları ile sınıflandırılması. *Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 48s, İstanbul.
- [31] Longford, N. T. 2004. Missing data and small area estimation in the UK Labour Force Survey. *Journal of the Royal Statistical Society: Series A: Statistics in Society*, 167(2), pp. 341-373.
- [32] Little, R.J.A. and Rubin, D.B. 1987. *Statistical Analysis with Missing Data*. John Wiley & Sons, New York.

- [33] Oğuzlar, A. 2001. Alan araştırmalarında kayıp değer problemi ve çözüm önerileri. Ulusal Ekonometri ve İstatistik Sempozyumu, Çukurova Üniversitesi Adana, 20(22), pp. 1-28.
- [34] Allison, Paul. 2001. Missing data. Sage University Papers Series on Quantitative Applications in the Social Sciences. 07-136.
- [35] Alpar, R. 2003. Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemlere Giriş 1, Nobel Akademik Yayıncılık, 404s.
- [36] Gümüştaş, E. ve Çakmak Pehlivanlı, A. 2021. In-Silico Mutajenisite Tahmininde İstatistiksel Öğrenme Modeli. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 25, pp. 365-370.
- [37] Dietterich, T. G. 2000. An experimental comparison of three methods for constructing ensembles of decision trees: Bagging, boosting, and randomization. Machine Learning, 40(2), pp. 139-157.
- [38] Breiman, L. 1996. Bagging predictors. Machine learning, 24(2), pp. 123-140
- [39] Efron, B. 1979. Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife. Ann. Statist. 7(1), pp. 1-26.
- [40] Efron, B. and Tibshirani, R. 1994. An introduction to the bootstrap. Chapman & Hall/CRC.
- [41] Surowiecki, J. 2004. The Wisdom of Crowds: Why the Many are Smarter than the Few and How Collective Wisdom Shapes Business, Economics, Societies and Nations., Little, Brown.
- [42] Freund, Y. and Schapire, R.E. 1997. A Decision-Theoretic Generalization of On-Line Learning and an Application to Boosting, Journal of Computer and System Sciences, 55(1), pp. 119-139.
- [43] Wolpert, D. H., 1992. Stacked generalization, Neural Networks, 5(2), pp. 241-259.
- [44] Maloof, M. A. 2003. Learning when data sets are imbalanced and when costs are unequal and unknown. Workshop on Learning from Imbalanced Datasets II vol. 2.
- [45] Sun, Y., Kamel, M. S., Wong, A. K., & Wang, Y. 2007. Cost-sensitive boosting for classification of imbalanced data. Pattern Recognition, 40(12), pp. 3358-3378.
- [46] Lipton, Z. C., Elkan, C., and Naryanaswamy, B. 2014. Optimal thresholding of classifiers to maximize F1 measure. Joint European Conf. on Machine Learning and Knowledge Discovery in Databases pp. 225-239. Springer, Berlin, Heidelberg.

DC Saçtırma Metoduyla Üretilmiş Çift Katmanlı Mo İnce Filmlerin Yarı Kantitatif Doku Analizinin Yapılması ve Kutup Figürlerinin Araştırılması

Celal Alp YAVRU*¹, Murat KALELİ²

¹Isparta Uygulama Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 16.05.2022, Kabul / Accepted: 02.12.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

İnce film,
Molibden,
Doku analizi,
Kutup figürleri,
XRD

Öz: Molibden (Mo) malzemesi benzersiz özellikleri sayesinde birçok farklı alanda kullanılmaktadır. İnce filmlerin doku analizleri sayesinde katmanlar arası arayüz durumlarının uyumluluğu araştırılmaktadır. Üretim parametrelerine ve sonrasında yapılan işlemlere göre filmlerin dokuları değişebilmektedir. Bu sebeple kullanım alanına bağlı olarak en uygun dokuya sahip Mo ince filmlerin üretilmesi için ideal üretim parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, CIGS güneş gözesi uygulamalarında sıklıkla istenen BCC yapısında ve (110) düzlemindeki Mo ince filmler üretilmiştir. Üretim, Mo filmin altta yüzeyine tutunumunu ve elektriksel iletkenliğini iyileştirmek için çift katmanlı üretim stratejisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerin SEM, AFM ve XRD sistemleri ile yüzey, topoğrafya ve yapı analizleri gerçekleştirilmiş ayrıca yarı kantitatif doku analizleri yapılarak kutup figürleri elde edilmiştir. Topoğrafik ve detaylı yapısal analiz sonuçları birbirleri ile ve literatürde var olan diğer çalışmalar ile kıyaslandığında bu çalışmada ortaya koyulan üretim parametrelerinin kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Semi-Quantitative Texture Analysis and Investigation of Pole Figures of Bi-Layer Mo Thin Films Produced by DC Sputtering Method

Keywords

Thin film,
Molybdenum,
Texture,
Pole figure,
XRD

Abstract: Molybdenum (Mo) material is used in many different fields thanks to its unique properties. The compatibility of interface states between layers is investigated using texture analysis of thin films. The textures of the films may change according to the production parameters and subsequent processes. For this reason, it is necessary to determine the ideal production parameters in order to produce Mo thin films with the most suitable texture depending on the usage area. In this study, Mo thin films in BCC structure and (110) plane, which are often desired in CIGS solar cell applications, could be produced. The fabrication was carried out using a bi-layer fabrication strategy to improve the adhesion and electrical conductivity of the Mo film to the substrate surface. Surface, topography and structure analyzes of the produced films were performed with SEM, AFM and XRD systems, and polar figures were obtained by semi-quantitative texture analysis. When the topographic and detailed structural analysis results are compared with each other and with other studies in the literature, the usability of the production parameters revealed in this study has been demonstrated.

1. Giriş

Molibden (Mo) metali, yüksek erime noktası, yüksek sıcaklıklara karşı dayanımı, düşük sıcaklıklarda ki

düşük termal genleşme katsayısı yüksek Young modülü, yüksek sıcaklık iletkenliği ve yüksek elektriksel iletkenli ile benzersiz özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle levha, şerit veya ince film

*İlgili yazar: c.alpyavru@gmail.com

formalarında üretilen molibden malzemesi elektronik, elektrik gücü, aydınlatma teknolojisi, nükleer enerji ve havacılık mühendisliği gibi farklı endüstriyel ve teknolojiler uygulamalar için en sık kullanılan ve araştırılan malzemelerden biridir [1].

Mo, özellikle $CuInSe_2$ (CIS) ve $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ (CIGS) temelli güneş hücreleri çalışmalarında arka kontak olarak tercih edilmektedir [2]. Literatürde Mo dışında Pt, Au, Ag, Cu, W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn ve ITO (indiyum kalay oksit) gibi farklı iletken arka kontaklar üzerine üretilmiş CIS ve CIGS güneş hücresi çalışmaları da mevcuttur [3-6]. Fakat bu çalışmalarda, CIS ve CIGS aktif katmanı büyütülürken uygulanan yüksek sıcaklığa karşı görece yüksek kararlılığı, Cu ve In ile bağ yapmaya karşı direnci ve aktif katmana karşı düşük temas direnci nedeniyle Mo diğerlerine göre baskın şekilde tercih edilen arka kontak malzemesi olmuştur [7]. CIGS güneş hücrelerinden bugüne kadar elde edilen maksimum verim yine Mo malzemesinin arka kontak olarak kullanıldığı hücrelerde elde edilmiştir [8]. Farklı ince film üretim teknikleri ile farklı altlıklar üzerine kaplanabilen Mo malzemesi için en çok tercih edilen biriktirme yöntemleri RF ve DC ile saçtırma yöntemleridir [6].

Mo katmanı üretiminde bir diğer önemli husus, Mo malzemesinin altlık olarak kullanılan yüzey üzerine iyi şekilde tutunmasıdır. Mo arka kontakın yüzeye homojen şekilde tutunmadığı durumlarda yüzeyden ayrıldığı ve farklı yapı kusurlarına neden olduğu bilinmektedir [9]. Bu nedenle güneş hücresi kısa devre olmakta ve çalışmamakta ya da verimde ciddi kayıplara sebep olmaktadır. Mo' nin altlık yüzeyine tutunmasını arttırmak için yapılan çalışmalarda, Mo ince filmlerin yüzeye tutunma (adhezyon) özelliği arttıkça elektriksel iletkenliklerinin görece azaldığı belirlenmiştir. Elektriksel iletkenliğin düşük olması, güneş hücresi çevrim veriminde dirençten kaynaklı verim düşüklüğüne sebep olmaktadır [10]. Bu problemleri ortadan kaldırmak için CIGS güneş hücresi çalışmalarında Mo arka kontakının çift katman (bi-layer) şeklinde büyütüldüğü yeni üretim stratejileri geliştirilmiştir [11]. İlk Mo katmanı yüzeye tutunmasının görece daha yüksek olması için, ikinci katman ise elektriksel iletkenliğin ilk katmana göre daha yüksek olması için farklı üretim parametrelerde kaplanmaktadır [12]. Böylece hem yüzey tutuculuğu hem de elektriksel iletkenliği yüksek Mo arka kontaklar elde edilmektedir [13].

Aygıt yapısında kullanılacak ince filmlerin kantitatif doku analizi araştırmaları, kutup figürlerinin (pole figure) belirlenmesi, bu sonuçların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçlarının kıyaslanarak değerlendirilmesi sonucu güneş hücreleri çalışmaları ile farklı optik ve elektronik çalışmalarda katmanlar arası oluşacak ara yüzlerin ve elektron geçiş mekanizmalarının optimize edilebilmesi için büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Mo malzemesi cam altlıklar üzerine DC

saçtırma yöntemiyle çift katman (bi-layer) olarak kaplanmıştır. Üretilen çift katman Mo malzemesinin SEM ve AFM sistemleri ile morfolojik analizi, XRD sistemi ile de yapısal analizi, kantitatif doku analiz yapılmış ve kutup figürleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleri ile ve literatürde var olan diğer çalışmalar ile karşılaştırılmış ve güneş çevrim verimi yüksek CIGS güneş hücreleri için uygun arka kontak Mo üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Molibden ince filmlerin üretimine başlanmadan önce, altlık olarak kullanılacak mikroskop camları $2 \times 2 \text{ cm}^2$ alanlar şeklinde kesilmiştir. Kesilen cam altlıklar sırasıyla etanol, metanol, aseton ve tolüen içerisinde 15' er dakika ultrasonik titreştirici içerisinde bekletilmiş ve son olarak %95 saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur. Üretime hazır hale getirilen cam altlıklar, altına tutucuya sabitlenerek VAKSİS Midas 4T1M fiziksel buhar biriktirme sistemine yerleştirilmiştir. İnce filmler, %99,95 saflıkta (Kurt J. Lesker Company, USA), 2,00" çapında ve 0,250" kalınlığa sahip Mo hedef malzemesi kullanılarak DC saçtırma yöntemiyle üretilmiştir.

Üretimde kullanılan Mo hedef malzeme ile altlıklar arasındaki mesafe $\sim 20 \text{ cm}$ ' dir. Üretim çift katman (bi layer) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk katmanın cam altlıklar üzerine iyi tutunabilmesi için ikinci katmana göre daha düşük vakum seviyesi ve daha düşük DC güç uygulanarak biriktirilmiştir. İkinci katman ise elektriksel iletkenliğin ilk katmana göre daha iyi olması için daha yüksek vakum seviyesinde ve daha yüksek DC güç ile ilk katman üzerine kaplanmıştır.

Her iki Mo katmanının üretim parametreleri Tablo 1' de gösterilmektedir.

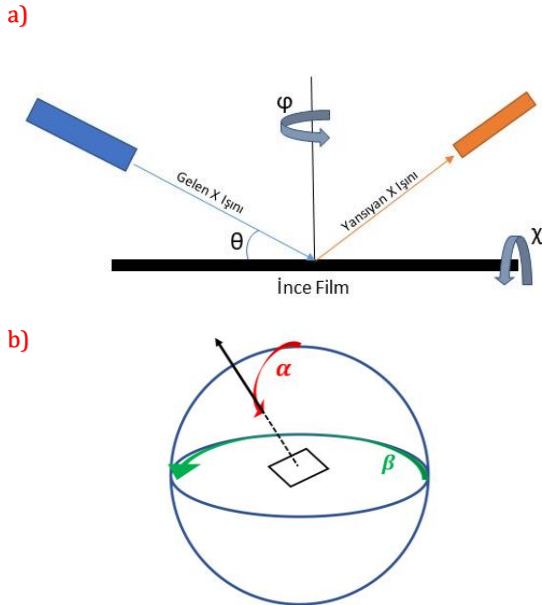
Tablo 1. Çift katmanlı Mo ince filmlerin üretim parametreleri

	İlk Katman	İkinci katman
DC Güç	70 W	120 W
Vakum Seviyesi	$1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$	$4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
Alttaş Sıcaklığı	25 °C	250 °C
Döndürme hızı	12 rpm	12 rpm
Saçılma Hızı	0,3 - 0,8 Å/s	1,0- 2,1 Å/s
Kaplama Süresi	45 dk.	25 dk.
Argon gaz akış hızı	20 sccm	20 sccm

Üretim öncesinde sistem vakum seviyesi $4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ seviyesine kadar yükseltilmiştir. İlk Mo katmanı üretilirken cam yüzeyindeki stres oluşmaması ve saçılan Mo malzemesinin cam yüzeyine rahat tutunabilmesi için 25 °C alttaş sıcaklığında ve düşük

saçılma hızlarında gerçekleştirilmiştir. İkinci katman Mo üretimine geçildiğinde ise altta sıcaklığı 5 dakika içerisinde 250 °C' ye çıkarılmıştır. Sıcaklığın yükseltildiği 5 dakikada altta tutucu önündeki kapak kapatılmış ve herhangi bir şekilde kaplama yapılmamıştır. Altta sıcaklığı istenilen seviyeye geldiğinde ikinci katman üretimine başlanmıştır.

Çift katman Mo ince filmlerin BRUKER D8 Advance X ışını kırınımı (XRD) sistemi yapısal analizleri yapılmış ve tercih edilen yönelimleri, kutup figürleri kullanılarak belirlenmiştir. Bir kutup figürü, seçilen bir kristal yöneliminin, numune düzlem koordinatlarına göre açısal dağılımını ifade etmektedir. Yani yapıda var olan bir yönelimin film düzlemine göre pozisyonunun istatistiksel dağılımını ifade etmektedir. Belirli bir Bragg açısındaki kırınım şiddetleri, o oryantasyon için kırınımı sağlayan düzlemlerin sayısı ile orantılıdır. Araştırılan numunenin oryantasyona bağlılığını incelemek için farklı kutupsal koordinatlara ayarlanabilen bir Euler beşiği (Euler cradle) yardımıyla kutup figürleri elde edilebilmektedir. Kutup figürlerinden görülen deneysel ve yeniden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması ile de ince filmde kristalleşmenin kalitesi ve yönelim tutarlılığı ayrıntılı bir şekilde değerlendirilebilir. Bu sayede, doku analizi sonucu elde edilen deneysel kutup figürlerinden yönelim dağılımı (orientation distribution (OD)) elde edilebilir [14]. Numunelerin doku analizleri gerçekleştirilirken kullanılan rotasyon açıları (χ , ϕ) "Şekil 1a" da, analiz sonucu elde edilen kutup figürlerinin koordinatları da "Şekil 1b" de (α , β) gösterilmiştir. χ , ϕ açılarından alınan kırınım verileri sistem tarafından toplanarak α , β kutup figürleri hesaplanıp iki boyutta istatistiksel bir dağılım figürü oluşturulmaktadır.

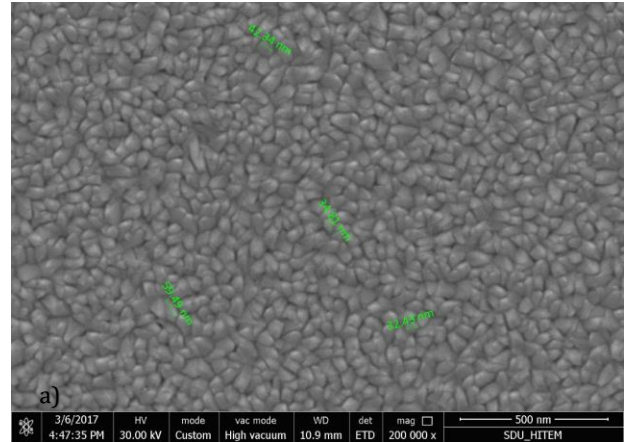


Şekil 1. a) Numune XRD analizinde taranan rotasyon açıları (χ , ϕ), **b)** Analiz sonucu oluşturulan kutup figürlerini oluşturmak için kullanılan α , β açılarının küre yüzeyindeki iz düşümünün gösterimi.

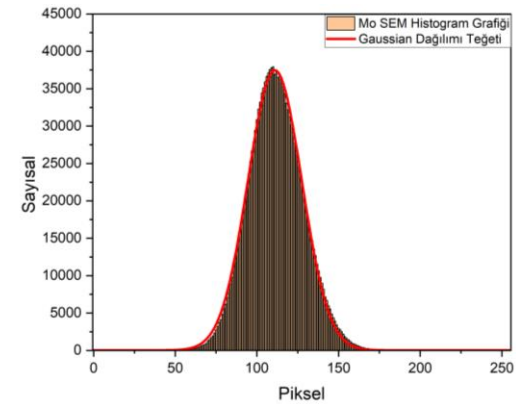
Ayrıca çift katman Mo ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM (FEI Quanta Feg 250/FE-SEM)) analizinden filmlerin yüzey topoğrafyası ve katman kalınlıkları incelenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu (NanoMagnetics/ez-AFM) sistemi ile biriktirilen filmlerin yüzey pürüzlülük analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM, AFM ve XRD sonuçları karşılaştırılmış ve literatürdeki diğer çalışmalar ile beraber değerlendirilerek yüksek verimli çalışacak CIGS temelli optik ve elektronik aygıtlar için uygun Mo üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

3. Bulgular

"Şekil 2" de çift katman olarak üretilen Mo ince filmlere ait SEM görüntüleri görülmektedir. Elde edilen SEM yüzey görüntülerinde, Mo filmlerin oldukça homojen şekilde kaplandığı görülmektedir. Ayrıca film yüzeyinde boyutları yaklaşık 30 nm ile 60 nm arasında değişen kümelenmelerin olduğu tespit edilmiştir. Bu kümelenmeler farklı Mo fazlarının bir araya gelerek oluşturduğu yapılarıdır. SEM görüntüsündeki kontrast farklılığı göz önüne alınırsa kümelenmelerin çoğunluğunun altta yüzeyinden film yüzeyine doğru dikey şekilde geliştiği görülmektedir.



Şekil 2. Mo ince filmlerin $\times 200000$ büyütmede alınmış SEM görüntüleri

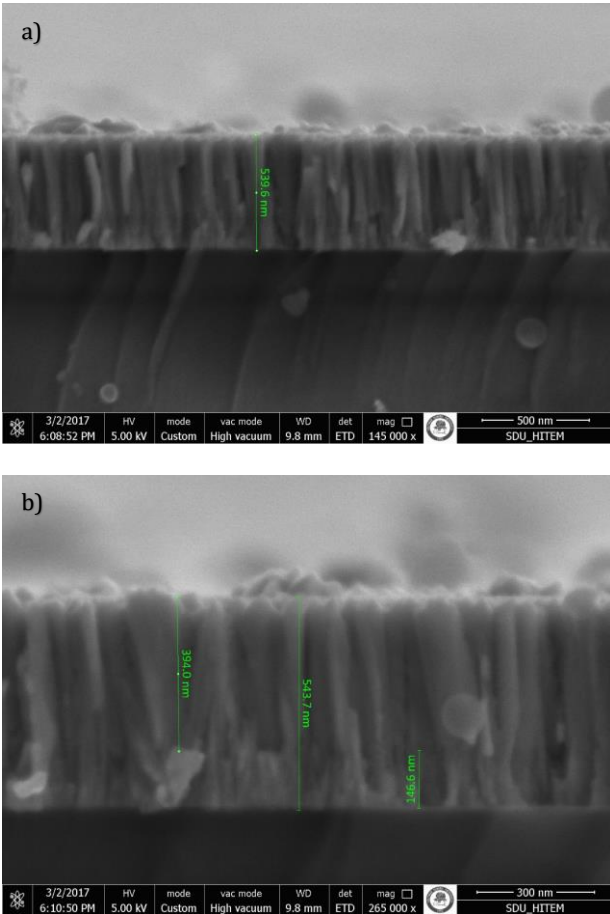


Şekil 3. Mo ince filmlere ait SEM görüntülerinden elde edilen histogram grafiği ve uygun Gaussian dağılımı

Yüzey SEM görüntüsünün görüntü işleme yöntemi ile gri skalada incelenen histogram grafiği elde edilmiş ve histogram grafiğinin Gaussian dağılımı teğeti

bulunarak “Şekil 3” de gösterilmiştir. Gaussian dağılımından elde edilen belirleme katsayısı r^2 değeri 0,998 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan r^2 değerinin ideal 1 değerine çok yakın olması, kümelenmelerin boyutlarından bağımsız olarak homojen şekilde dağıldığını göstermektedir.

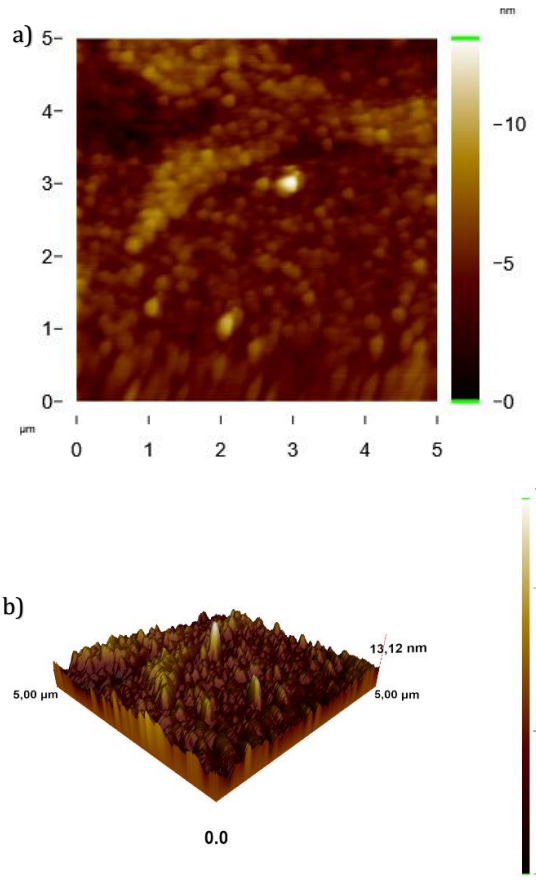
Üretilen filmlerin kesitinden alınmış SEM görüntüleri “Şekil 4a ve 4b” de gösterilmiştir. “Şekil 4a” da çift katman halinde üretilen Mo filmlerin iki katmanlı yapıda olduğu görüntülerdeki kontrast farkından dolayı açıkça görülebilmektedir. İlk katmanın yüzeye iyi tutunmasından kaynaklı olarak ikinci katmandan daha yoğun şekilde biriktiği yine kesit görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca ilk katmandaki film yapılanmasının alttaş yüzeyine dik olduğu görülmektedir. Üzerine biriktirilen ikinci katmanın ise ilk katmanda görülen bu oluşumu takip ettiği tespit edilmiştir. Bu kesit görüntülerden elde edilen sonuçlar, filmin yüzeyinden alınan SEM görüntülerindeki kümelenmelerin çoğunun film yüzeyine doğru dikey şekilde geliştiği yorumunu desteklemektedir.



Şekil 4. a) Mo ince filmlerin kesitinden 145000 büyütmede, **b)** $\times 265000$ büyütmede alınmış SEM görüntüleri

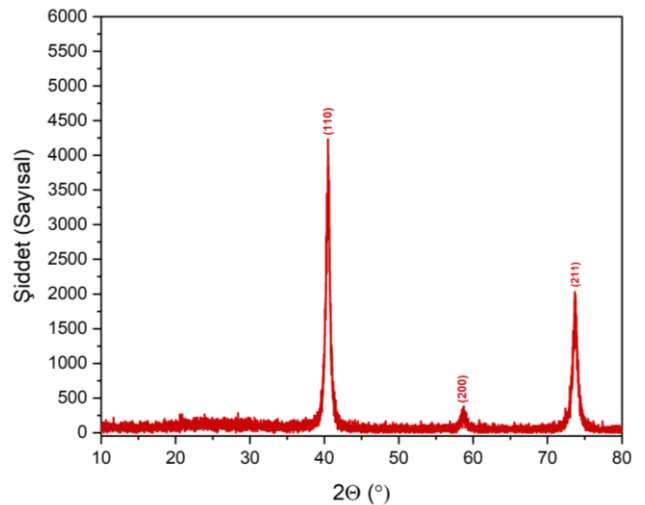
“Şekil 4b” den ilk Mo katmanının 146 nm, ikinci Mo katmanının 394 nm ve toplam film kalınlığının yaklaşık olarak ~ 544 nm olduğu görülmektedir. Mo ince filmlerin 2 boyutlu, 3 boyutlu AFM görüntüleri sırasıyla “Şekil 5a, ve 5b” de verilmiştir. Filmlerin AFM

görüntüleri $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ lik alanda alınmıştır. 3 boyutlu AFM görüntüsünden, film yüzeyindeki yapılanmaların dikey şekilde olduğu açıkça görülmektedir. Bununla beraber film yüzeyinin AFM analizinden, ortalama pürüzlülüğün $R_a=0,94$ nm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. a) Mo ince filmlerin 2 boyutlu, **b)** 3 boyutlu AFM görüntüleri

Filmlerin XRD verileri Bragg-Brantano yöntemiyle 10° ile 80° 2θ aralığında alınmıştır. Ölçüm sırasında $\text{CuK}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$ dalga boyulu X ışını kullanılmıştır.



Şekil 6. Mo ince filmlerine ait XRD grafiği

Elde edilen XRD grafiği “Şekil 6” de gösterilmektedir. XRD grafiğinde görülen pikler Mo için PDF 00-042-1120 standardı ile eşleşmektedir. Üretilen Mo

filmlerin incelenen açı aralıklarında 3 farklı yönelime sahip olduğu XRD grafiğinden görülmektedir. 40,51° de görülen (110) yönelimine ait pikin, grafikteki diğer piklere oranla baskın olduğu ve üretilen çift katmanlı Mo filmler için ana pik olduğu söylenebilir. Pik pozisyonları, bu piklere ait (h, k, l) indisleri ve kristal boyutları Tablo 2’ de verilmiştir. Burada XRD grafiğindeki pik pozisyonlarına ait kristal boyutları, standart Debye-Scherrer Denklemi ile her bir pik için hesaplanmıştır.

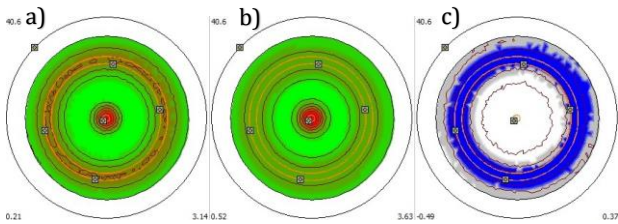
Tablo 2. XRD grafiğindeki pik pozisyon açıları, bu açılara ait hkl indisleri ve kristal boyutları

Açı (2θ°)	h,k,l	Kristal boyutu (nm)
40,51	1,1,0	14,23
58,60	2,0,0	5,34
73,68	2,1,1	9,19

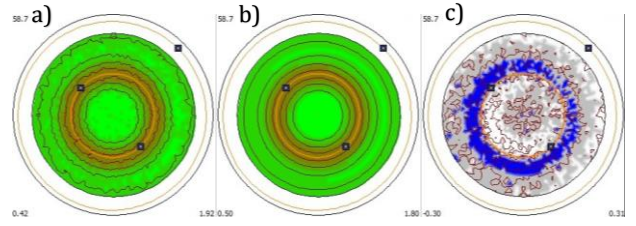
Literatürde daha önce yapılmış olan yapı bölgesi modeli (the sstructure zone model (SZM)) çalışmaları, ince film üretimi sırasında meydana gelen kristalleşmenin, morfolojik olarak pürüzsüz bir yüzeye sahip, düz sütunlu tanelerden oluştuğunu göstermiştir. Cisim merkezli kübik kristal yapı (BCC) için (110) yöneliminin en düşük yüzey enerjisine sahip kristal düzlem olduğu bilinmektedir ki bu çalışmada da ana pik bu düzlemde ortaya çıkmıştır [15,16]. Bu sonuçlar ile literatürdeki diğer bilgiler karşılaştırıldığında üretilen Mo ince filmlerin aktif katmana karşı düşük temas direnci gösterecek şekilde olduğu yorumu yapılabilir.

Krsital yönelimlerinin birbirlerine göre uyumlu olması aygıt yapısında ortaya çıkabilecek arayüz kusurlarını azaltmakta ve bunlardan kaynaklı elektron transfer mekanizmalarını iyileştirmektedir. CIGS güneş hücrelerinde en yüksek verimleri elde edildiği çalışmalarda Mo ince filmlerin XRD sonuçlarında ana pikin (110) düzleminde olduğu bilinmektedir [8,18]. Bu çalışmada üretilen filmlerin krsitalenme düzlemlerinin dağılım homojenliğini tespit etmek için de kantitatif doku analizi yapılmıştır.

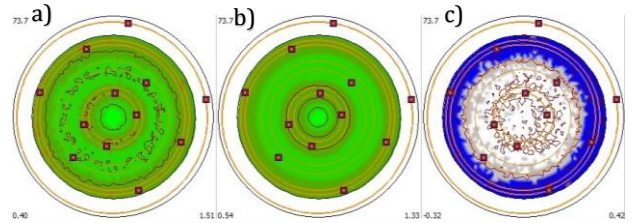
Üretilen Mo ince filmlerde görülen 3 farklı yönelim için kantitatif doku analizi (texture) XRD sisteminde bulunan MulTex 3 yazılımı ile yapılmış ve “Şekil 7, 8 ve 9” de sırasıyla (110), (200) ve (211) yönelimlerine ait kutup figürleri gösterilmiştir.



Şekil 7. Mo ince filmlerin (110) yönelimi için a) deneysel, b) yeniden hesaplanan, c) a ve b arasındaki farkı gösteren kutup figürleri



Şekil 8. Mo ince filmlerin (200) yönelimi için a) deneysel, b) yeniden hesaplanan, c) a ve b arasındaki farkı gösteren kutup figürleri



Şekil 9. Mo ince filmlerin (211) yönelimi için a) deneysel, b) yeniden hesaplanan, c) a ve b arasındaki farkı gösteren kutup figürleri

Mo ince filmlerde yönelimlerin birbirlerine göre değişimlerinin üretim parametrelerine bağlı olarak değiştiği daha önce yapılan çalışmalarda görülmektedir [17]. Deneysel kutup figürleri, yeniden hesaplanan kutup figürleri ile karşılaştırıldığında özellikle (110) yönelimine ait kutup figürlerinin teorik olarak hesaplanan figür ile çok uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç, (110) kristal düzleminin film düzlemine homojen bir şekilde yerleştiğini göstermektedir. Bununla beraber (211) yöneliminde benzerliğin görece (110) yönelimine göre daha az olduğu ve (200) yöneliminde ise benzerliğin daha da azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar kantitatif olarak değerlendirildiği takdirde XRD grafiğinde görülen pik şiddetlerinin birbirlerine göre oranları ile benzer oldukları görülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

DC saçtırma yöntemi ve çift katman stratejisi ile biriktirilen Mo ince filmlerin kristallenme kalitesi ve kristallenme dağılımının homojenliğini belirlemek için kantitatif doku analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucu Mo ince filmlerin kutup figürleri incelenmiş ve belirli bir oryantasyon dağılımına sahip olup olmadığı araştırılmıştır. Çift katman halinde üretilen Mo ince filmlerin tercih edilen yönelimlerinin literatürde yüksek verimli CIGS güneş gözelerinde istenen BCC yapısında (110) düzleminde olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu doku analizleri ile Mo ince filmlerin uygun kristal yapı ve yönelimde oldukları ve kristallenmenin (110) düzleminde en simetrik dağılımı verdiği teyit edilmiştir. Elde edilen SEM ve AFM sonuçları XRD sistemi ile elde edilen yapısal analizler ile karşılaştırılmış ve birbirleri ile uyumlu oldukları görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan çift katmanlı üretim stratejisinin, CIGS güneş hücrelerinde arka

kontakt olarak kullanılabilir Mo ince filmlerin üretimi için uygun olduğu söylenebilir.

Teşekkür

Bu makalenin yazarlarından Celal Alp YAVRU' ya 100/2000 Doktora Programı kapsamında destek veren Yükseköğretim Kurulu (YÖK)' na teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Hünsche, I., Oertel, C., Tamm, R., Skrotzki, W., Knabl, W. 2004. Microstructure and Texture Development During Recrystallization of Rolled Molybdenum Sheets. Materials Science Forum. 470(1), 495–500.
- [2] Salomé, P. M. P., Malaquias, J., Fernandes, P. A., da Cunha, A. F. 2010. Mo Bilayer for Thin film Photovoltaics Revisited. Journal of Physics D: Applied Physics 43(34), 1-7.
- [3] Ashraf, M. A., Alam I. 2020. Numerical Simulation of CIGS, CISSe and CZTS-Based Solar Cells with In₂S₃ as Buffer Layer and Au as Back Contact Using SCAPS 1D. Engineering Research Express 2(3), 1-17.
- [4] Orgassa, K., Schock, H. W., Werner, J. H. 2003. Alternative Back Contact Materials for Thin Film Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. Thin Solid Films 431(432), 387–391.
- [5] Ashour, S., Alkuhaimi, S., Moutinho, H., Matson, R., Abou-Elfotouh, F. 1993. Junction Formation and Characteristics of CdS/CuInSe₂/Metal Interfaces. Thin Solid Films 226(1), 129-134.
- [6] Ong K. H., Agileswari, R., Maniscalco, B., Arnou, P., Kumar, C. C., Bowers, J. B., Marsadek, M. M. 2018. Review On Substrate And Molybdenum Back Contact in CIGS Thin Film Solar Cell. International Journal of Photoenergy, 2018(1), 1-14.
- [7] Gordillo, G., Grizález, M., Hernandez, L. C. 1998. Structural and Electrical Properties of DC Sputtered Molybdenum Films. Solar Energy Materials and Solar Cells 51(3), 327–337.
- [8] Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., Sugimoto, H. 2019. Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell with Record Efficiency of 23.35%. IEEE Journal of Photovoltaics 9(6), 1863–1867.
- [9] Yadav, B. S., Badgujar, A. C., Dhage, S. R. 2017. Effect of Various Surface Treatments on Adhesion Strength of Magnetron Sputtered Bi-Layer Molybdenum Thin Films on Soda Lime Glass Substrate. Solar Energy 157(1), 507–513.
- [10] Bansal, N., Pandey, K., Singh, K., Mohanty, B. C. 2019. Growth Control of Molybdenum Thin Films with Simultaneously Improved Adhesion and Conductivity via Sputtering For Thin Film Solar Cell Application. Vacuum 161(1), 347–352.
- [11] Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. L., Predecki, P. K. 1995. Sputtered Molybdenum Bilayer Back Contact For Copper Indium Diselenide-Based Polycrystalline Thin-Film Solar Cells. Thin Solid Films 260(1), 26–31.
- [12] Khatri H., Marsillac, S. 2008. The Effect of Deposition Parameters on Radiofrequency Sputtered Molybdenum Thin Films. Journal of Physics Condensed Matter 20(5), 1-5.
- [13] Li, Z. H., Cho, E. S., Kwon, S. J. 2011. Molybdenum Thin Film Deposited by In-Line DC Magnetron Sputtering as a Back Contact for Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells. Applied Surface Science 25(22), 9682–9688.
- [14] Ricote, J., Chateigner, D. 1999. Quantitative Texture Analysis Applied to the Study of Preferential Orientations in Ferroelectric Thin Films. Cerámica y Vidrio 38(6), 587-591.
- [15] Krishnan, R., Riley, M., Lee, S., Lu, T. M. 2011. Formation of Biaxially Textured Molybdenum Thin Films Under The Influence of Recrystallization Conditions. Thin Solid Films 519(16) 5429–5432.
- [16] Lobanov, M. L., Danilov, S. V., Pastukhov, V. I., Averin, S. A., Khrunyk, Y. Y., Popov, A. A. 2016. The Crystallographic Relationship of Molybdenum Textures After Hot Rolling and Recrystallization. Materials and Design. 109(1), 251–255.
- [17] Yoon, J. H., Yoon, K. H., Kim, J. K., Kim W. M., Park, J. K., Lee, T. S., Baik, Y. J., Seong, T.Y., Jeong, J.H 2010. Effect of The Mo Back Contact Microstructure on The Preferred Orientation of CIGS Thin Films. Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 978(1), 2443–2447.
- [18] Contreras, M. A., Romero, M. J., Noufi, R. 2006. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ Materials Used in Record Performance Solar Cells. Thin Solid Films 512(1), 51–54.

Bootstrap Veri Zarflama Analizi ile TIMSS Verileri Kullanılarak Eğitim Sisteminde Teknik ve Yönetsel Etkinliklerin Karşılaştırılması

Serpil AYDIN*¹, Firdevs CEVHEROĞLU EREN²

^{1,2} Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 55200, Samsun, Türkiye

(Alınış / Received: 26.05.2022, Kabul / Accepted: 27.02.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Etkinlik,
Bootstrap,
Veri Zarflama,
TIMSS,
Eğitim

Öz: Araştırma, TIMSS 2015 kapsamında 4. sınıf matematik ve fen sınavına katılan 58 ülkenin başarıları ile ilişkili olduğu düşünülen girdilerini, etkin şekilde yönetip yönetmediklerini belirlemeyi amaçlamıştır. Bu amaçla, ülkelerin göreceli toplam etkinlik skorlarını tahmin etmek için parametrik olmayan yeniden örnekleme veri zarflama analizinden (bootstrap VZA) yararlanılmıştır. Bootstrap VZA yaklaşımının kullanılmasının nedeni, tahmin edilen sınırın örnekleme varyasyonlarına göre etkinlik puanlarının duyarlılığını analiz etmenin kolay bir yolu olmasıdır. Bu çalışmada değerlendirilen veriler, öğrencilerin, öğretmenlerin ve okul müdürlerinin doldurduğu anketlerin IEA IDB Analyzer programıyla öğrencilerin matematik ve fen başarılarını temel alarak elde edilmiştir. Fen ve matematik başarısına etki eden eğitim girdilerini göreceli olarak etkin kullanan ülkeler sırasıyla Rusya, Amerika ve Çin- Taipei (Tayvan) olarak bulunmuş olup, bu bölgelerin neredeyse optimal düzeyde faaliyet gösterdiği ve istenen sabit çıktıyı üretmek için girdi tüketimlerini de neredeyse optimal kullandıkları gözlemlenmiştir. En düşük etkinliğe sahip olan ülkeler ise sırasıyla; Ermenistan, Karadağ, Birleşik Arap Emirlikleri (Dubai), Kuzey Makedonya, Kuveyt, Gürcistan ve Filipinler olarak belirlenmiştir. Türkiye ise etkin olmaya en yakın ülke olarak tespit edilmiştir.

Comparison of Technical and Managerial Efficiencies in Education System Using Bootstrap Data Envelopment Analysis and TIMSS Dataset

Keywords

Efficiency,
Bootstrap,
Data envelopment,
TIMSS,
Education

Abstract: The research aimed to determine whether 58 countries participating in the 4th grade mathematics and science exam within the scope of TIMSS 2015 effectively manage their inputs, which are thought to be related to their success. For this purpose, non-parametric resampling data envelopment analysis (bootstrap DEA) was used to estimate the relative total efficiency scores of countries. The reason for using the Bootstrap DEA approach is that the estimated bound is an easy way to analyze the sensitivity of event scores to sampling variations. The data used in this study were obtained based on the mathematics and science achievements of the students, with the IEA IDB Analyzer program of the questionnaires filled out by the students, teachers and school principals. Countries that use educational inputs that affect mathematics and science achievement relatively effectively are Russia, America and China-Taipei (Taiwan), respectively, and it has been observed that these regions operate at an almost optimal level and use their input consumption almost optimally to produce the desired stable output. The countries with the lowest efficiency are respectively; Armenia, Montenegro, United Arab Emirates (Dubai), North Macedonia, Kuwait, Georgia and the Philippines. Turkey, on the other hand, was determined as the country closest to being active.

1. Giriş

Eğitim sistemlerinin ve eğitim kurumlarının verimliliğinin değerlendirilmesi, günümüzde

hükümetlerin ve eğitim yetkililerinin tartışmalarının ön sıralarında yer almaktadır. Kamu bütçelerinin azalması, kamu harcamalarının sınırlı olmasından kaynaklı olarak kurumlar arasındaki rekabetin

artması, okulların faaliyetlerinin maliyetleri ve faaliyet sonuçlarına yönelik olarak talep edilen bilgideki şeffaflık gibi çeşitli faktörler verimliliği her zamankinden daha önemli hale getirmektedir. Dolayısıyla, eğitim kurumlarının verimliliği hakkında nicel bilgi sağlanması gerekmektedir. Bu bilgi, azalan kaynaklar karşısında bile daha iyi sonuçlarla ilişkili okul faktörlerinin daha iyi anlaşılmasına ve okul çıktılarında iyileştirmelerin desteklenmesine katkıda bulunabilir [1].

Öğrencilerin matematik ve fen alanlarında kazandıkları bilgi ve becerilerin başarı ölçütü olarak değerlendirilmesine yönelik bir araştırma yapan TIMSS (Trends in International Mathematics and Science Study-Uluslararası Matematik ve Fen Eğilimleri Araştırması), Uluslararası Eğitim Başarılarını Değerlendirme Kuruluşu'nun bir projesi olarak sunulmaktadır. TIMSS, dünyanın dört bir yanındaki öğrencilerin matematik ve fen bilgilerine ilişkin bir dizi uluslararası değerlendirmedir. TIMSS'in amacı, matematik ve fen öğretimi ve öğrenimini geliştirmeye yardımcı olmak için eğitim politikasıyla ilgili en iyi bilgileri sağlamaktır. Bu kapsamda TIMSS 2019, öğrenci, öğretmen ve okul anketlerini ve öğrencilerin ebeveynleri veya bakıcıları tarafından doldurulan Erken Öğrenme Anketini içermektedir. Anket maddelerinin çoğu, okulların önemli yönlerine (örneğin, okul güvenliği, öğrencilerin matematik ve fen öğrenmeye yönelik tutumları, erken başlamanın etkisi) ilişkin sağlam göstergeler sağlamak için madde yanıt teorisi ölçekleri olarak geliştirilmiş ve analiz edilmiştir. Anket sonuçları, öğrencilerin matematik ve fen öğrendiği ev, okul ve sınıf bağlamları hakkında zengin bilgiler sağlamaktadır. Değerlendirme kapsamındaki öğrenciler, ekonomik gelişme, coğrafi konum ve nüfus büyüklüğü açısından çeşitli ülkelerin sahip oldukları çeşitli eğitim sistemlerinden gelmektedir. Katılan eğitim sistemlerinin her birinde en az 4.000 ila 5.000 öğrenci değerlendirilir [2]. Bu değerlendirmeye ilk olarak 1995 yılında başlanmış ve her 4 yılda bir süreklilik göstermiştir. Bu nedenle, katılan eğitim sistemlerinden bazıları, 1995'ten 2019'a kadar olan değerlendirmeler arasında eğitim verilerine sahiptir [3]. TIMSS aracılığıyla 4. ve 8. sınıf öğrencileri, TIMSS Advanced aracılığıyla ise ortaokulun son yılındaki öğrencilerin ileri matematik ve fizik alanlarındaki başarı seviyeleri değerlendirilmektedir. Dört yıl arayla uygulanan TIMSS sınavları sonucunda ülkeler kendi gelişmelerini, uyguladıkları yeniliklerin amaçlarına ulaşip ulaşmadıklarını görebilmektedir. Yapılan sınavların ve değerlendirilen anketlerin verileri tüm araştırmacılara açık olup detaylı analizlerin yapılması için altyapı imkânı sağlamaktadır. Dolayısıyla bu şekilde yapılan sınavların ülkelerin kendi problemlerine hem özelde hem de uluslararası projeler aracılığıyla işbirliği yaparak çözüm aramalarına olanak sağladığı ifade edilebilir. Aynı zamanda evrensel düzeyde bilgi, beceri kazanacak insan kaynağını yetiştirmeye

yönelik farkındalık oluşturduğu; eğitim ve öğretim sürecinin güncellenmesine katkı sağladığı söylenebilir. Bu tür sınav sonuçları sayesinde ülkeler küresel ekonomide rakibi olan ülkelerin insan kaynakları kalitesini görerek kendi politikalarına yön verebilmektedir. Bu da ülkeler arası politikalarda uzun vadede çok büyük avantajlar sağlayacaktır [4].

Uluslararası düzeyde eğitim verimliliği ile ilgili literatür, iki paralel akım üretmiştir. İlk kısım, analiz birimleri olarak ülkelere odaklanmaktadır. Diğer kısım ise okulları analiz birimi olarak değerlendirmektedir. Giménez vd. [5], 31 ülkedeki eğitim sisteminin verimliliğini analiz etmek için veri zarflama analizini kullanmıştır. Eğitim sisteminin verimliliğini, öğrencilerin ekonomik ve sosyal geçmişlerini dikkate alarak değerlendirmenin önemli olduğunu belirterek, eğitim sistemlerinin en verimli yönetiminin Komünist geçmişe sahip ülkelerde bulunabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, elde edilen sonuçlara göre, öğrencilerin performansını şu anda eğitim sistemlerine tahsis edildenden daha az kaynakla arttırabilecek bir dizi gelişmiş ülke olduğunu öne sürmektedirler. 2006–2009 döneminde 20 Avrupa ülkesinde eğitime yapılan harcama verimliliğini karşılaştıran Agasisti [6], çıktı olarak OECD-PISA test puanlarını, girdi olarak ise öğrenci başına harcama değişkenlerini kullanmıştır. Etkinlik sonuçları Bootstrap veri zarflama analizi kullanılarak elde edilmiştir. İkinci aşamada farklı sosyo – ekonomik durumların ve eğitim sisteminin yapısal özelliklerinin etkinlik üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, öğretmenlerin maaşlarının ve internet kullanımının eğitim performansını olumlu yönde etkilediği ancak GSYİH'nın eğitim performansını olumsuz yönde etkilediği bulunmuştur. Yunanistan'da ilkökul eğitiminin etkinlik düzeyini ölçmek ve okul ortamıyla (iç ve/veya dış) ilgili faktörlerin bu etkinlik düzeyini nasıl farklılaştırdığını incelemek isteyen Tsakiridou ve Stergiou [7] ilk aşamada VZA kullanarak etkinlik analizi yapmıştır ve ortalama verimliliği %76,26 bulmuştur. İkinci aşamada verimsizliğin sebeplerini açıklamak amacıyla sosyo ekonomik durumları ele almışlardır. Çalışma sonucunda öğrencilerin ailelerinin sosyo-ekonomik durumunun, okul alanının ve okul yeniliklerinin verimlilik ile pozitif ilişkili olduğunu; verimliliğe en büyük olumlu etkinin babanın eğitim düzeyinin yüksek olmasının, buna karşılık annenin eğitim düzeyinin düşük olmasının ise okulun verimliliğini olumsuz yönde etkilediğini bulmuşlardır. İslam konferansı teşkilatına üye 16 ülkenin ortaöğretim düzeyinde teknik verimlilik düzeyini araştırmayı amaçlayan Arshad [8], 40 ülkeyi kapsayan TIMSS 2011 verilerini ve teknik verimlilik düzeyini hesaplamak için veri zarflama analizi tekniğini kullanmıştır. Seçilen 16 İslam konferansı teşkilatı üyesinin neredeyse tamamı, teşkilat üyesi olmayan ülkelere kıyasla daha iyi TIMSS sonuçları elde etmek için eğitim kaynaklarını kullanmada teknik olarak yetersiz bulunmuştur. Çevresel

faktörleri kontrol ettikten sonra bile, islam konferansı teşkilat üyesi ülkelerde orta öğretim teknik olarak yetersiz kalmaktadır. Türkiye'deki sekizinci sınıf öğrencilerinin matematik başarısını etkileyen öğrenci özellikleri (akran zorbalığına ilişkin algı, öğrencilerin matematiğe olan güveni, öğrencilerin matematiği öğrenmeyi sevmeleri ve öğrencilerin matematiğe değer vermeleri) ile okul düzeyinde ele alınan öğretmen özellikleri arasındaki ilişkiyi araştıran Yavuz vd. [9], yapılan analiz sonucunda, okul düzeyinde, öğrencinin matematik başarısı ile öğretmenin akademik başarıya vurgusu değişkeni arasında pozitif ve anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Öğrencilerin matematik başarıları ile öğretmenlerin çalışma koşulları ve öğretmenlerin öğretim değişkenlerini iyileştirmeye yönelik iş birliği arasında anlamlı bir ilişki bulunmamıştır. Öğrencilerin matematik sınavlarındaki performansları, öğrencilerin okulda zorbalığa maruz kalmamaları ve öğrencilerin matematik öğrenmeyi sevme değişkenleri ile öğrenci düzeyinde anlamlı bir ilişkiye sahip olduğu bulunmuştur. Agasisti ve Zoido [10], PISA 2012 verilerini kullanarak 30 ülkedeki yaklaşık 8500 okulun etkinliklerini veri zarflama analizi tekniğiyle hesaplamışlardır. Girdilerin sabit tutularak okulların başarı puanlarının %27 oranında artırılabilceği çalışma sonucunda görülmektedir. Buna ek olarak, ilköğretim dördüncü sınıf öğrencilerinin 2011 yılına ait TIMSS verilerini kullanarak Fas'taki ilköğretim okullarının verimliliğini analiz etmek için Liouaeddine vd. [11] teknik olarak Veri Zarflama Analizi kullanmıştır. Çalışma sonucunda, öğrencilerin sosyo-ekonomik ortamının Fas'taki ilkokulların verimliliği üzerinde önemli bir etkisi olduğu ortaya çıkmıştır. Koyuncu ve Ilgaz [4], TIMSS 2015 kapsamında 8. sınıf matematik çalışmasına katılan 41 ülkenin matematik başarısıyla ilişkili olduğu düşünülen girdilerini etkin şekilde yönetip yönetmediklerini belirlemeyi amaçlamış ve verilerin analizinde veri zarflama analizinden faydalanılmıştır. Çalışma sonucunda düşük etkinliğe sahip ülkelerin kaynaklarını verimsiz kullandıklarını ve harcamalarının karşılığını tam olarak alamadıklarını saptamışlardır. Mazurek ve Mielcová [12], 15 ve 16 yaşındaki öğrencilerin sosyo ekonomik göstergeleri ile PISA sonuçları arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. 34 OECD ülkesi ve 37 OECD üyesi olmayan 71 ülkeyi kapsayan araştırmanın temel sonucu, kişi başına düşen GSYİH ve kişi başına ilköğretime yapılan devlet harcamaları açısından bir eşik bulunmasıdır. Eşiğin üzerinde, kişi başına düşen GSYİH veya harcamalar, daha yüksek PISA puanlarına dönüşmez. Ancak, bu eşiğin altında, bunun tersi doğrudur. Bu nedenle, daha yoksul ve çoğunlukla OECD üyesi olmayan ülkeler, ilköğretime yapılan harcamaları artırarak PISA testlerinde daha iyi öğrenci performansları elde edebilirken, zenginlerin ve ağırlıklı olarak OECD ülkelerinin öğrenci performansları için harcamalar istatistiksel olarak önemli bir faktör değildir. Haddad vd. [13], eğitim verimliliğini değerlendirmek için kullanılan teknikler

üzerinde durarak, mevcut literatürü sentezleyerek eğitim verimliliği hakkında bilgi sağlamaktadır. "Web of Science" "Scopus" ve "Google Scholar"ın ilgili sistematik veri tabanlarında "Education Efficiency", "Okul Performansı" ve "Efficiency Measurements" terimleri kullanılarak mevcut literatürü kapsamlı bir şekilde taramışlardır. Sonuçlara bakıldığında, eğitimin kilit paydaşlarına önemli bilgiler ve avantajlar sağlaması açısından VZA'nın eğitimin en önemli ölçümlerini yönlendirmek için literatürde kullanılan birincil metodolojilerden biri olduğunu gösterdiler.

Parametrik olmayan bir çerçeve içerisinde üretim etkinlik skorlarını tahmin etme fikri, ilk olarak Farrell [14]'in çalışmasına dayanmaktadır. Üretim birimlerinin etkinliği, tipik olarak, optimal üretim planlarının geometrik yeri olarak tanımlanan bir üretim sınırına göre ölçülmektedir. Bu sınır, bir dizi n adet gözlemlenen üretim biriminden (parametrik olmayan) tahmin edilebilmektedir. VZA modelleri Charnes vd. [15]'nin yapmış olduğu çalışma ile ortaya çıktıktan sonra ilk olarak Amerika'daki eğitim politikalarının analizinde uygulanmıştır. VZA yönteminin ana avantajlarından biri, verimli hedefler kümesi belirleme ve optimizasyon analiziyle benzerlerini belirleme olasılığıdır. Bu sıralamaların oluşturulması için daha uygun olan sabit ağırlıklara dayalı geleneksel yöntemlere göre büyük bir avantajdır. Geleneksel yöntemler daha çok performans yönetimine odaklanırken, VZA daha çok iyileştirme arayışını içeren performans yönetimine odaklanmıştır [16]. Bu yöntemde sınır, ölçüğe göre değişken getirilere izin verirken, girdi/çıktı uzayındaki gözlemler kümesinin dışbükey gövdesinin sınırı olarak alınır. Ayrıca bu yaklaşım, ulaşılabilir üretim planları setinin dışbükeylik varsayımlarına dayanmaktadır [17;18]. Efron [19] tarafından tanımlanan yeniden örnekleme (bootstrap), ölçülen etkinlik skorlarının örnekleme varyasyonuna duyarlılığını analiz etmek için faydalı bir araç olarak görülmüştür. Bootstrap, genellikle yeniden örnekleme yoluyla veri üretme sürecini tekrar tekrar simüle etme ve orijinal tahmin ediciyi simüle edilmiş her bir örneğe uygulama fikrine dayanır. Böylece sonuç tahminleri orijinal tahmin edicinin örnekleme dağılımını taklit eder.

Bu çalışma, literatürün ikinci kısmına yani okulların analiz birimi olarak değerlendirildiği durumda eğitim çıktılarını iyileştirmek amacıyla okulların nasıl organize edilebileceğini veya kaynak sağlanabileceğini analiz etmektedir. Dolayısıyla, TIMSS 2019 kapsamında 4. sınıf matematik ve fen çalışmasına katılan 58 ülkenin başarısıyla ilişkili olduğu düşünülen girdilerini etkin şekilde yönetip yönetmediklerinin belirlenmesi amaçlanarak, nicel araştırma kapsamında yer alan betimsel tarama modeli kullanılmıştır. Verilerin analizinde ise bootstrap VZA tekniğinden faydalanılmıştır. Bu çalışmayı özgün kılan nedenlerden birisi de ülkelere

ve kurumlara göreli olarak bilgi sunan veri zarflama analizinin yanlılığını da ortadan kaldıran bootstrap veri zarflama analizi kullanılmış olmasıdır. Böylece ülkeler uluslararası çalışmalar ile elde edilen verileri kullanarak eğitim ile ilgili emeklerinin, projelerinin ve girdilerinin şu anki durumlarını, geleceğe yansımalarını, hedeflerinin gerçekleşme düzeylerini ve diğer ülkeler ile kendilerini karşılaştırma yaparak Dünya'daki konumlarını görebilmektedirler.

2. Materyal ve Metot

2.1. Veri zarflama analizi

Veri zarflama analizi, belirli girdileri ve belirli çıktıları kullanarak üretim sınırlarının tahmini için çalışmalarda sıklıkla başvurulan, 1978 yılında Charnes, Cooper ve Rhodes tarafından ölçeğe göre sabit getirili modeli ve ardından 1984 yılında Banker, Charnes ve Cooper tarafından ölçeğe göre değişken getirili modeli geliştirilen karar verme birimleri için görelilik kıyaslaması yapan parametrik olmayan bir yöntemdir [20; 21]. Karar verme birimlerinin etkinliklerinin ölçülmesinde kullanılır. Her bir karar verme birimi için iki durum söz konusudur: etkin veya etkin değil. Karar verme biriminin etkinlik seviyesinin belirlenmesi ağırlıklı çıktıların toplamının, ağırlıklı girdilerinin toplamına oranlanması ile gerçekleştirilir. Karar verme biriminin işletilmesinde etkinsiz süreç varsa ya da çalışma şartları içerisinde dezavantajlı bir duruma

sahip olursa karar verme birimi etkinsiz olur [22]. Bunu belirleyebilmek için de CRS etkinlik skorunun VRS etkinlik skoruna oranı ile elde edilen ölçek etkinliğine başvurulur. VZA modelleri temel olarak girdi ve çıktı yönlü olmak üzere iki ana gruba ayrılabilirler. Girdi yönlü olanlar, herhangi bir çıktı seviyesine ulaşmak için etkin olmayan karar birimlerinin girdilerini ne derece azaltmaları gerektiğini araştırırlar. Yani sabit çıktı düzeyinde girdi kullanımını oransal olarak azaltarak teknik etkinsizliği ölçmeye çalışırlar. Benzer şekilde, çıktı yönlü modeller ise herhangi bir girdi düzeyinde kalabilmek için etkin olmayan karar birimlerinin etkin duruma getirilebilmesi amacıyla çıktıları ne kadar artırabilecekleri üzerinde dururlar. Dolayısıyla sabit girdi düzeyinde çıktı kullanımını oransal olarak artırarak teknik etkinsizliği ölçerler [23]. Girdi (çıkıtı) odaklı primal (dual) modeller sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'deki gibi gösterilmektedir.

Burada $x_{ij} \subseteq X$ ve $X, n \times m$ boyutunda tüm karar verme birimleri için girdileri veren matris ve $y_{rj} \subseteq Y$ ve $Y, n \times s$ boyutunda tüm karar verme birimleri için çıktıları veren matristir. X_{io} ve Y_{ro} o. karar verme biriminin girdi ve çıktıları veren sırasıyla $m \times 1$ ve $s \times 1$ boyutlu vektörler; u_r ve v_i sırasıyla çıktıların ve girdilerin ağırlık vektörleridir. Yine bir skaler değer olan θ_o girdi odaklı dual modelin ve ϕ_o çıktı odaklı dual modelin o. karar verme biriminin etkinlik skorudur.

	Primal	Dual
Girdi odaklı	$\text{mak } z_o = \sum_{r=1}^s u_r y_{ro} - (u_o)^*$ <p>Kısıtlar:</p> $\sum_{i=1}^m v_i x_{io} = 1$ $-\sum_{i=1}^m v_i x_{ij} + \sum_{r=1}^s u_r y_{rj} - (u_o)^* \leq 0$ $v_i \geq 0 \quad u_r \geq 0 \quad u_o \text{ sınırsız}$	$\text{min } \theta_o$ <p>Kısıtlar:</p> $\sum_{j=1}^n \lambda_j x_{ij} - \theta_o x_{io} \leq 0 \quad i = 1, \dots, m$ $y_{ro} - \sum_{r=1}^s \lambda_j y_{ir} \leq 0 \quad r = 1, \dots, s$ $\left(\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1 \right)^*$

Şekil 1. Girdi Odaklı Primal/Dual VZA Modelleri [15,17]

	Primal	Dual
Çıkıtı odaklı	$\text{min } z_o = \sum_{i=1}^m v_i x_{io} - (v_o)^*$ <p>Kısıtlar:</p> $\sum_{r=1}^s u_r y_{rj} = 1$ $\sum_{i=1}^m v_i x_{ij} - \sum_{r=1}^s u_r y_{rj} - (v_o)^* \leq 0$ $v_i \geq 0 \quad u_r \geq 0 \quad v_o \text{ sınırsız}$	$\text{mak } \phi_o$ <p>Kısıtlar:</p> $\sum_{j=1}^n \lambda_j x_{ij} - x_{io} \leq 0 \quad i = 1, \dots, m$ $\phi_o y_{ro} - \sum_{r=1}^s \lambda_j y_{ir} \leq 0 \quad r = 1, \dots, s$ $\left(\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1 \right)^*$

(*) BCC modelde kısıt olarak eklenir.

Şekil 2. Çıkıtı Odaklı Primal/Dual VZA Modelleri [15,17]

2.2. Bootstrap veri zarflama analizi

VZA, KVB'lerinin üretim sürecinde kullandığı girdi ve çıktı değişkenlerine optimal ağırlıklar verebilmek için doğrusal programlama kullanır. VZA'nın en büyük avantajı parametrik olmayan bir yaklaşım olduğu için belirli bir üretim fonksiyonu gerektirmemesidir. Öte yandan en büyük dezavantajı da deterministik yapısı sebebiyle istatistiksel çıkarsama yapmanın mümkün olmamasıdır. Bu dezavantajı azaltmak için Simar ve Wilson [24], rastgeleliğe karşı VZA skorlarının duyarlılığını ortaya çıkaran Bootstrap VZA yöntemini önerdiler. Tahmin edicilerin örnekleme dağılım özelliğinden dolayı geleneksel nokta tahminleri, VZA'yı tutarlı bir etkinlik tahmincisi olarak görmek için yetersizdir [25]. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için Efron [19] yeniden örnekleme (bootstrap) metodolojisi, tahmini sınırın örnekleme varyasyonlarına göre ölçülen etkinlik puanlarının duyarlılığını değerlendirmek için uygun bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. Simar ve Wilson [24], geleneksel VZA prosedüründen daha teknik etkinlik tahminlerinin güvenilirliğini artırmak için Efron [19]'un yaklaşımlarına dayanan parametrik olmayan sınır modelleri için genel bir metodoloji ortaya koymuştur. Ayrıca, basitleştirilmiş bir şekilde, bootstrap'ın, tipik olarak orijinal tahmin edicinin örnekleme dağılımını çoğaltmak için yeniden örnekleme ve orijinal tahmin ediciyi her benzetilmiş örneğe ekleyerek, veri üretme sürecini tekrar tekrar simüle etme ilkesine dayandığını belirtmişlerdir. Bu nedenle, nokta tahminlerinin örnekleme dağılımında stokastik hatalar varsa, analitik olarak türetilmeyen güven aralıklarını oluşturmak için bootstrap VZA prosedürü gerçekleştirilebilir [26].

Bu çalışmada Simar ve Wilson tarafından geliştirilen bootstrap VZA yöntemi uygulanmaktadır [24;27;28]. Bootstrapping, değişkenlerin dağılımı veya veri oluşturma süreci hakkında önceden varsayımlar veya bilgi olmadan etkinlik skorları için çıkarımsal istatistikler geliştirerek VZA'nın parametrik olmayan doğasına ideal bir çözüm sunmaktadır. Bootstrap VZA için, örnekleme dağılımları Monte Carlo simülasyonu kullanılarak yaklaştırılır.

Gerçek veri oluşturma sürecinin bilinmeyen P olduğunu varsayalım. Simar ve Wilson [24]'a göre, ampirik örnekleme dağılımına dayalı Monte Carlo simülasyonu kullanılarak, \bar{P} olarak adlandırılan tutarlı bir P tahmini, Eşitlik (1)'deki ilişki ile $\bar{\theta}^*$ etkinlik skorlarına karşılık gelen bir vektörü verecek şekilde simüle edilebilir:

$$(\bar{\theta}^* - \hat{\theta})|\bar{P} \approx (\bar{\theta}^* - \hat{\theta})|P \quad (1)$$

Burada, $\hat{\theta}$, VZA'dan elde edilen orijinal etkinlik skoru olup, θ^* etkinlik skorlarının gerçek ve bilinmeyen vektörüdür. Eşitlik (1) VZA ($\hat{\theta}$) ile etkinlik puanının yanlılığını tahmin etmemizi sağlar. Simar ve Wilson [24]'e göre, θ^* tahmini Eşitlik (2) ile hesaplanabilir.

$$\bar{\theta}^* = 2\hat{\theta} - \bar{\theta}^* \quad (2)$$

Burada,

$$\bar{\theta}^* = \frac{1}{B} \sum_{b=1}^B \hat{\theta}_b \quad (3)$$

$$s\hat{e} = \sqrt{\frac{1}{B-1} \sum_{b=1}^B (\hat{\theta} - \bar{\theta}^*)^2} \quad (4)$$

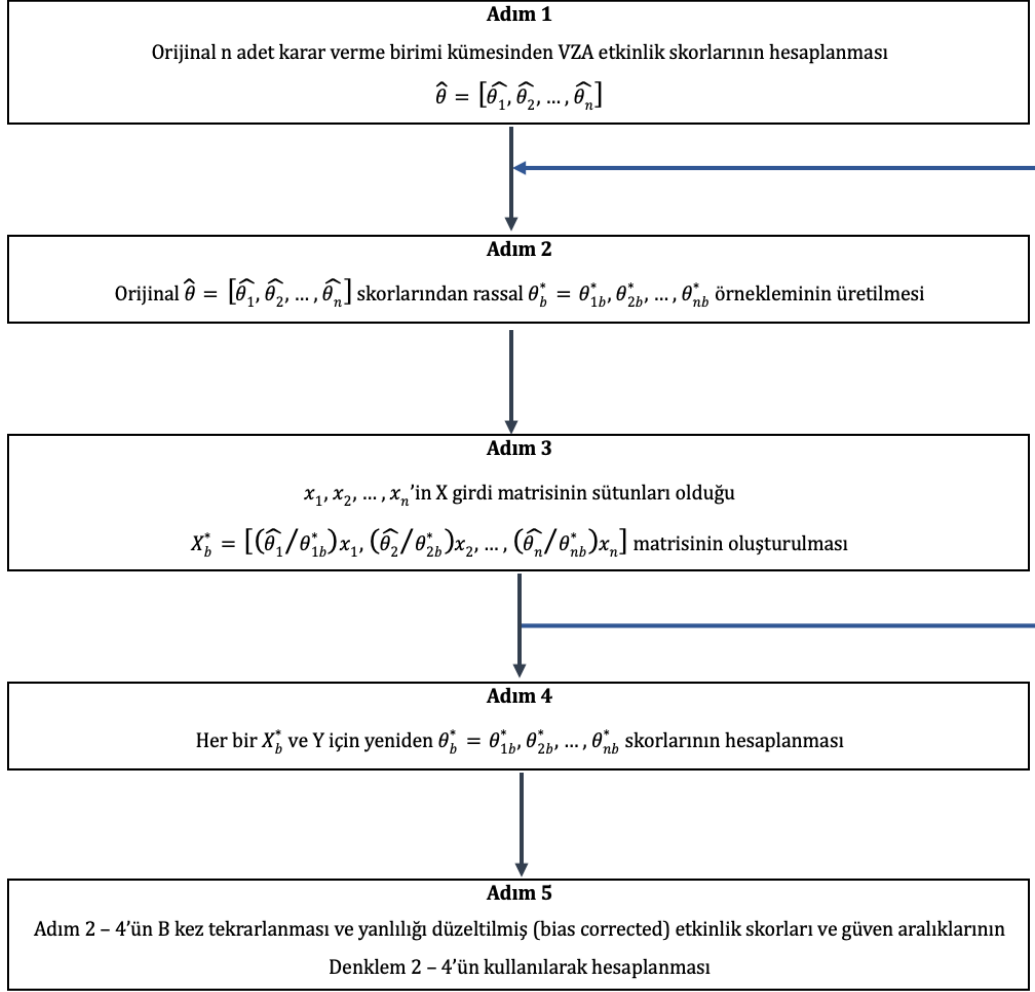
Yeniden örnekleme örneklerinin sayısına göre $b = 1, 2, \dots, B$ 'dir. $\hat{\theta}_b$ 'nin ampirik dağılımı çarpıksa, medyan değer kullanılabilir. Şekil 3, bootstrapped VZA skorlarında kullanılacak genel adımları göstermektedir. Adım 2, bootstrapping'in anahtarıdır. Simar ve Wilson [24], 1'lik üst sınıra yakın etkinlik puanlarının tahminini iyileştirmek için düzgün yeniden örnekleme (smooth bootstrap) yönteminin kullanılması gerektiğini önermektedir. 1000 ila 2000 kez yeniden örnekleme yapmak yaygın bir uygulamadır. Bu çalışmada, veri seti 2000 kez yeniden örneklenmiştir.

3. Bulgular

Literatürdeki araştırmalardan Koyuncu ve Ilgaz [4]'ün Tablo 1.'deki etkinlik göstergeleri girdi ve çıktı değişkenleri olarak referans alınmıştır. Bootstrap VZA metodolojisinde girdi odaklı CCR modelinin uygulanması tercih edilmiştir. Problemin çözümünde MaxDEA Ultra-8 yazılımından faydalanılmıştır. 58 karar verme birimi, 8 girdi ve 2 çıktı ile oluşturulan modelin çözümünden elde edilen etkinlik skorları Tablo 2.'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Girdi ve çıktı değişkenleri

Girdiler
Öğretmenlik kıdemi
Akademik başarıda okulun etkisi
Okulun güvenli ve düzenli olması
Öğrenci ihtiyaçları ile sınırlandırılmış öğretim
Evdeki eğitim kaynakları
Matematik öğretim kaynağı ile öğretim sıkıntısı
Akademik başarıda okulun etkisi
Okul disiplin problemleri
Fen bilimleri öğretim kaynağı ile öğretim sıkıntısı
Çıktılar
Ortalama matematik başarısı
Ortalama bilim başarısı



Şekil 3. Bootstrap VZA Adımları [24]

Tablo 2. Etkinlik Skorlarının Duyarlılık Analizi

Ülkeler	Etkinlik Skoru	Ortalama	Medyan	Alt Sınır	Üst Sınır
Almanya	0,9636	0,9426	0,9403	0,9240	0,9719
Amerika	1,0000	0,9748	0,9754	0,9524	1,0009
Arnavutluk	0,9106	0,8859	0,8774	0,8632	0,9399
Avustralya	0,9466	0,9290	0,9287	0,9141	0,9475
Avusturya	0,9299	0,9066	0,9001	0,8857	0,9509
Azerbaycan	0,8862	0,8605	0,8586	0,8375	0,8975
Bahreyn	0,9200	0,8911	0,8806	0,8647	0,9671
Belçika	0,9506	0,9276	0,9262	0,9074	0,9580
Birleşik Arap Emirlikleri	0,9116	0,8883	0,8858	0,8675	0,9215
Birleşik Arap Emirlikleri (Abu Dhabi)	0,8788	0,8559	0,8531	0,8355	0,8898
Birleşik Arap Emirlikleri (Dubai)	0,8505	0,8239	0,8167	0,7997	0,8782
Bulgaristan	0,8651	0,8468	0,8455	0,8312	0,8667
Çek Cumhuriyeti	0,9964	0,9719	0,9692	0,9501	1,0032
Çin-Taipei	0,9970	0,9739	0,9715	0,9535	1,0023
Danimarka	0,9910	0,9693	0,9694	0,9505	0,9912
Ermenistan	0,8430	0,8301	0,8290	0,8194	0,8462

Tablo 2. Etkinlik Skorlarının Duyarlılık Analizi (Devam)

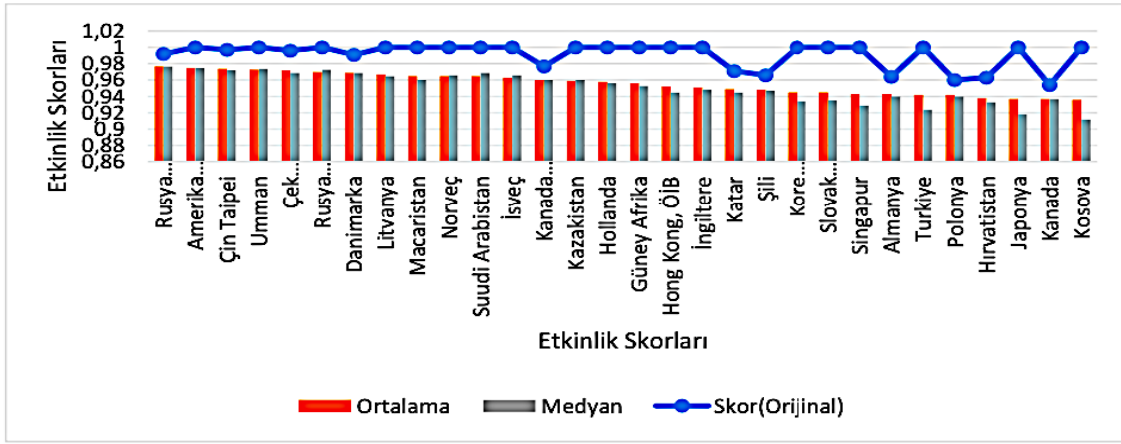
Ülkeler	Etkinlik Skoru	Ortalama	Medyan	Alt Sınır	Üst Sınır
Fas	0,9044	0,8820	0,8795	0,8623	0,9157
Filipinler	0,5933	0,5806	0,5801	0,5695	0,5963
Fransa	0,9448	0,9192	0,9192	0,8964	0,9476
Güney Afrika	1,0000	0,9564	0,9534	0,9155	1,0102
Gürcistan	0,8050	0,7870	0,7867	0,7712	0,8063
Hırvatistan	0,9630	0,9376	0,9325	0,9149	0,9886
Hollanda	1,0000	0,9575	0,9561	0,9177	1,0237
Hong Kong, SAR	1,0000	0,9520	0,9451	0,9071	1,0223
İngiltere	1,0000	0,9514	0,9479	0,9057	1,0237
İspanya	0,8535	0,8349	0,8340	0,8186	0,8578
İspanya, Madrid	0,8599	0,8397	0,8395	0,8220	0,8614
İsveç	1,0000	0,9634	0,9661	0,9298	1,0007
Japonya	1,0000	0,9371	0,9179	0,8770	1,0498
Kanada	0,9543	0,9367	0,9366	0,9214	0,9541
Kanada (Ontario)	0,9774	0,9600	0,9598	0,9454	0,9771
Kanada (Quebec)	0,9581	0,9311	0,9286	0,9072	0,9707
Katar	0,9705	0,9487	0,9454	0,9297	0,9846
Kazakistan	1,0000	0,9589	0,9599	0,9207	1,0115
Kıbrıs	0,9454	0,9260	0,9258	0,9093	0,9453
Kore	1,0000	0,9453	0,9338	0,8934	1,0296
Kosova	1,0000	0,9361	0,9116	0,8750	1,0918
Kuveyt	0,8134	0,7906	0,7850	0,7700	0,8325
Kuzey Makedonya	0,8376	0,8149	0,8126	0,7945	0,8469
Letonya	0,9405	0,9187	0,9176	0,8994	0,9454
Litvanya	1,0000	0,9675	0,9652	0,9375	1,0096
Macaristan	1,0000	0,9645	0,9599	0,9319	1,0265
Malta	0,9495	0,9283	0,9258	0,9099	0,9588
Montenegro	0,8508	0,8286	0,8271	0,8089	0,8563
Norveç	1,0000	0,9648	0,9662	0,9322	1,0096
Pakistan	0,9330	0,9151	0,9142	0,8993	0,9370
Polonya	0,9599	0,9419	0,9402	0,9262	0,9706
Portekiz	0,9474	0,9274	0,9265	0,9101	0,9510
Rusya	1,0000	0,9697	0,9729	0,9421	0,9969
Rusya, Moskova	0,9916	0,9767	0,9765	0,9646	0,9897
Sırbistan	0,9282	0,9084	0,9057	0,8910	0,9383
Singapur	1,0000	0,9430	0,9287	0,8888	1,0305
Slovakya	1,0000	0,9454	0,9348	0,8935	1,0355
Suudi Arabistan	1,0000	0,9651	0,9695	0,9331	0,9997
Şili	0,9655	0,9477	0,9471	0,9326	0,9682
Türkiye	1,0000	0,9418	0,9235	0,8863	1,0532
Umman	1,0000	0,9730	0,9736	0,9486	1,0020
Yeni Zelanda	0,9322	0,9111	0,9113	0,8928	0,9317

Bootstrap VZA sonuçları etkinlik ölçümlerinin örnekleme varyasyonuna karşı duyarlılığını ortaya koymaktadır. Tablo 2.'deki sonuçlara göre, orijinal VZA etkinlik skorlarına dayalı ülkelerarası görel performans karşılaştırmasında dikkatli olunması gerektiği görülmektedir. Örneğin Çin Taipei'nin orijinal VZA etkinlik skoru 0,997'dir, İngiltere ise 1,000 etkinlik skoru ile görünüşte etkin gözükmemektedir. Bununla birlikte, iki ülkenin etkinliği için güven aralıklarının büyük ölçüde örtüştüğü görülmektedir. Bu nedenle, iki ülkenin toplam etkinlikleri açısından önemli ölçüde fark olduğunu söyleyemeyiz.

Analiz edilen dönemde ortalama etkinlik skorları sıralamasına göre göreceli olarak en etkin ülke Rusya (0,977), onu Amerika (0,975) ve Çin-Taipei

(Tayvan) (0,974) takip etmekte olup, bu bölgelerin neredeyse optimal düzeyde faaliyet gösterdiği ve istenen sabit çıktıyı üretmek için girdi tüketimleri de neredeyse optimal olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, bu sonuçlar, bu üç bölgenin, kaynak tasarrufu yaklaşımını izleyerek arzu edilen sabit çıktı düzeyine ulaşmak için mevcut kaynaklarını etkin bir şekilde yönettiklerinin varsayıldığını göstermektedir.

Bununla birlikte geleneksel VZA skorlarına göre sadece Amerika etkin (1,00) olup diğer iki ülke etkisiz çıkmıştır. Benzer şekilde söz konusu geleneksel VZA skoruna göre Türkiye Almanya'ya göre etkin çıkmışken Bootstrap VZA yöntemine göre Almanya'nın Türkiye'ye göre kaynaklarını daha etkin kullandığını göstermektedir.



Şekil 4. Ortalama Etkinlik Skorlarına göre sıralanmış ülkelerin VZA skor değerleri

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma, parametrik olmayan Bootstrap VZA yöntemini kullanarak sınav başarısına yönelik kaynak verimliliği yaklaşımını değerlendirmiştir. Bu durum değerlendirmesi, politika yapıcılara ve planlayıcılara, bu politika yaklaşımının güçlü ve zayıf yönlerini ve bu maliyetli politikayı sürdürmenin önemini belirlemede yardımcı olabilmesini sağlayacak bir tavsiye niteliğindedir. Üstelik, Bootstrap VZA yaklaşımı, geleneksel VZA prosedürü kullanılarak elde edilenlerden istatistiksel olarak daha doğru verimlilik puanları ile sonuçlanan, geleneksel verimlilik puanlarını düzeltmemize ve güven aralıkları elde etmemize izin vermiştir. Türkiye dördüncü sınıflarda 58 ülke arasından fen sınavı bakımından 36'ncı, matematik sınavı bakımından 22'inci ve her iki sınavın ortalamaları bakımından 26. sırada yer almaktadır. Türkiye'nin sınav başarı sonuçları değerlendirildiğinde etkin olmaya en yakın ülke olmasına rağmen alt sıralarda yer almaktadır. Değişkenlerden elde edilen bulguların gerçeği yansıttığı düşünüldüğünde sonuç olarak, özellikle tam etkin olmayan ülkelerin çoğunun eğitime ihtiyaçlarından fazla kaynak ayırdıkları veya

girdilerin başarıya dönüşümü konusunda etkin olamadıkları söylenebilir. Ermenistan, Karadağ, Birleşik Arap Emirlikleri (Dubai), Kuzey Makedonya, Kuveyt, Gürcistan, Filipinler gibi az gelişmiş veya gelişmekte olan ülkeler eğitime yönelik yaptıkları harcamaların, başarıya odaklı dönüşümünü sağlama açısından daha fazla çaba göstermeli veya eğitime ayırdıkları bütçenin ihtiyaçtan fazla olan kısmında girdileri azaltma yoluna gitmelidir. Çalışma, bölgelerin etkinlik sıralamasında tek aşamalı Bootstrap VZA yöntemini uygulamaktadır. Bununla birlikte, verimlilik tahminindeki tutarlılığı artırmak için, gelecekteki araştırmalar Simar ve Wilson [29] tarafından geliştirilen iki aşamalı Bootstrap VZA yöntemini uygulamayı düşünebilir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Agasisti, T., & Zoido, P. 2015. The efficiency of secondary schools in an international perspective: preliminary results from PISA 2012.
- [2] IEA. 2021. International Association for the Evaluation of Educational Achievement. Retrieved from <https://timss2019.org/reports/about/>
- [3] PRILS, T. 2021. Trends in International Mathematics and Science Study. Retrieved from <https://timssandpirls.bc.edu/>
- [4] Koyuncu, B., ve Ilgaz, G. 2019. Matematik Öğretimi Sürecinde Ülkelerin Eğitim Girdilerini Ne Kadar Etkin Kullandıklarının TIMSS 2015 Verilerine Göre İncelenmesi. *İlköğretim Online*, 18(4).
- [5] Giménez, V., Prior, D., & Thieme, C. 2007. Technical efficiency, managerial efficiency and objective-setting in the educational system: an international comparison. *Journal of the Operational Research Society*, 58(8), 996-1007.
- [6] Agasisti, T. 2014. The efficiency of public spending on education: An empirical comparison of EU countries. *European Journal of Education*, 49(4), 543-557.
- [7] Tsakiridou, H., & Stergiou, K. 2014. Explaining the efficiency differences in primary school education using data envelopment analysis. *Journal of Education, Psychology and Social Sciences*, 2(2), 89-96.
- [8] Arshad, M. N. M. 2014. Efficiency of Secondary Education of a Selected OIC Countries. *Global Education Review*, 1(4).
- [9] Yavuz, H., Demirtasli, R., Yalcin, S., & Dibek, M. 2017. The effects of student and teacher level variables on TIMSS 2007 and 2011 mathematics achievement of Turkish students. *EGITIM VE BILIM-EDUCATION AND SCIENCE*, 42(189).
- [10] Agasisti, T., & Zoido, P. 2018. Comparing the efficiency of schools through international benchmarking: Results from an empirical analysis of OECD PISA 2012 data. *Educational Researcher*, 47(6), 352-362.
- [11] Liouaeddine, M., Elatrachi, M., & Karam, E. M. 2018. The analysis of the efficiency of primary schools in Morocco: modelling using TIMSS database (2011). *The journal of North African studies*, 23(4), 624-647.
- [12] Mazurek, J., & Mielcová, E. 2019. On the relationship between selected socio-economic indicators and student performances in the PISA 2015 study.
- [13] Haddad, M. Z., Heong, Y. M., Razzaq, A. R. B. A., & Kiong, T. T. 2021. Exploring the Innovative Methods for Evaluating Educational Efficiency. In 2021 International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA)(pp. 1082-1086). IEEE.
- [14] Farrell, M. J. 1957. The measurement of productive efficiency. *Journal of the Royal Statistical Society: Series A (General)*, 120(3), 253-281.
- [15] Charnes, A., Cooper, W. W., & Rhodes, E. 1981. Evaluating program and managerial efficiency: an application of data envelopment analysis to program follow through. *Management science*, 27(6), 668-697.
- [16] Stumbriene, D., Camanho, A. S., & Jakaitiene, A. 2020. The performance of education systems in the light of Europe 2020 strategy. *Annals of Operations Research*, 288(2), 577-608.
- [17] Charnes, A., Cooper, W. W., ve Rhodes, E. 1978. Measuring the efficiency of decision making units. *European journal of operational research*, 2(6), 429- 444.
- [18] Fare, R., Grosskopf, S., ve Kokkelenberg, E. C. 1989. Measuring plant capacity, utilization and technical change: a nonparametric approach. *International economic review*, 655-666.
- [19] Efron, B. 1992. Bootstrap methods: another look at the jackknife. In *Breakthroughs in statistics* (pp. 569-593): Springer.
- [20] Førsund, F. R., ve Sarafoglou, N. 2002. On the origins of data envelopment analysis. *Journal of Productivity Analysis*, 17(1), 23-40.
- [21] Cooper, W. W., Seiford, L. M., ve Zhu, J. 2011. Data envelopment analysis: History, models, and interpretations. In *Handbook on data envelopment analysis* (pp. 1- 39): Springer.
- [22] Kutlar, A., ve Babacan, A. 2008. Türkiye'deki kamu üniversitelerinde CCR etkinliği- ölçek etkinliği analizi: DEA tekniği uygulaması. *Kocaeli Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*(15), 148-172.
- [23] Coelli, T., ve Perelman, S. 2000. Technical efficiency of European railways: a distance function approach. *Applied economics*, 32(15), 1967-1976.
- [24] Simar, L., ve Wilson, P. W. 1998. Sensitivity analysis of efficiency scores: How to bootstrap in nonparametric frontier models. *Management science*, 44(1), 49- 61.
- [25] Simar, L. 1992. Estimating efficiencies from frontier models with panel data: a comparison of parametric, non-parametric and semi-parametric methods with bootstrapping. In *International Applications of Productivity and Efficiency Analysis* (pp. 167-199): Springer.

- [26] Toma, P., Miglietta, P. P., Zurlini, G., Valente, D., ve Petrosillo, I. 2017. A non- parametric bootstrap-data envelopment analysis approach for environmental policy planning and management of agricultural efficiency in EU countries. *Ecological indicators*, 83, 132-143.
- [27] Simar, L., ve Wilson, P. W. 2000. A general methodology for bootstrapping in non-parametric frontier models. *Journal of applied statistics*, 27(6), 779-802.
- [28] Simar, L., ve Wilson, P. W. 2002. Non-parametric tests of returns to scale. *European journal of operational research*, 139(1), 115-132.
- [29] Simar, L., ve Wilson, P. W. 2007. Estimation and inference in two-stage, semi- parametric models of production processes. *Journal of econometrics*, 136(1), 31-64.

Deve Dikeni (*Silybum marianum*) Tohumu Ununun Tavuk Köfte Üretiminde Kullanım Olanakları

Bülent HALLAÇ¹, Osman KILINÇÇEKER²

¹Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 56100, Siirt, Türkiye

²Adıyaman Üniversitesi, Teknik Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 02040, Adıyaman, Türkiye

(Alınış / Received: 22.08.2023, Kabul / Accepted: 19.05.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Deve dikeni tohumu unu,
Tavuk köfte,
Kızartma verimi,
Duyusal özellikler

Öz: Bu çalışmada deve dikeni tohumu ununun buğday unu ile farklı oranlarda hazırlanan karışımlarının tavuk köftelere % 7.5 oranında ilavesinin kızartma sonrası köftelerin bazı özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan köfteler 180 °C'de 7 d kızartıldıktan sonra verim, çap azalması, renk değerleri, nem tutma, yağ emme oranı ve duyusal yönden değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, deve dikeni tohumu unu buğday ununa % 50 ve % 70 oranında ilave edilerek kullanıldığında verimi artırdığı, hazırlandığı bütün seviyelerde renk kriteri olan a^* değerini yükselttiği, b^* değerinde ise % 30 kullanıldığında kontrol kadar etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca % 50 ve % 70 kullanımda ürün içerisinde tutulan nemi artırırken, % 30 seviyesinde kullanımda yağ emilim oranı kontrol örneğine benzerlik göstermiştir. Duyusal kriterlerde ise bütün deve dikeni tohumu unu seviyelerinin kontrol örneğine benzer şekilde yüksek puanlar aldıkları anlaşılmıştır. Sonuç olarak, tavuk köfte yapımında deve dikeni tohumu ununu buğday ununa özellikle % 50 ve % 70 oranında karıştırarak kullanmanın tüketiciler için tavsiye edilebilir olduğu belirlenmiştir.

Possibilities of Using Milk Thistle (*Silybum marianum*) Seed Flour in Production of Chicken Meatballs

Keywords

Milk thistle seed flour,
Chicken meatballs,
Frying yield,
Sensory characteristics

Abstract: In this study, the effect of 7.5 % addition of mixtures of milk thistle seed flour and wheat flour prepared in different proportions to chicken meatballs on some properties of meatballs after frying was investigated. After the prepared meatballs were fried at 180 °C for 7 min changes in yield, diameter reduction, colour values, moisture retention, oil absorption rates and sensory properties were determined. As a result, when milk thistle seed flour was added to wheat flour at the rate of 50% and 70%, it increased the yields after frying. It increased the value of a^* , which is the colour criterion, at all levels in which it was prepared, and it was found to be as effective as the control when 30% was used in value b^* . In addition, while 50% and 70% use could increase the moisture retained in the product, the oil absorption rate was similar to the control sample at 30% use. It was understood that all milk thistle seed levels in sensory criteria had high scores similar to the control sample. As a result, it has been determined that it can be advisable for consumers to use milk thistle seed flour by mixing it with wheat flour, especially at the rate of 50% and 70%, in the production of chicken meatballs.

1. Giriş

Gıda tüketicilerinin yaşamsal faaliyetleri ve tüketim alışkanlıkları üzerine yapılan araştırmalarda günlük aktivitelerin sürekli değişim göstererek yeme-içme alışkanlıklarını etkileyebildiği belirtilmektedir. Bununla birlikte sağlıklı beslenme bilincinin artmasının da bu durumu etkilediği

vurgulanmaktadır. Bahsedilenlere bağlı olarak kolay hazırlanabilen ve sağlıklı gıdalara talep daha da arttığı gözlenmektedir. Hazır gıda üreten firmalar bu değişimleri göz önünde bulundurarak bu tarz gıdalara yönelmekte, ürünlerinde konu ile ilgili araştırmalara daha sık yer vermekte ve böylece müşteri kitlelerini artırmaya çalışmaktadırlar [1-3].

Alternatif ürün geliştirmenin yanı sıra beslenme tarzı ile alakalı olabilen kalp-damar hastalıkları, diyabet veya çölyak hastalığı gibi özel durumlara sahip olan kişiler için farklı ham madde kaynaklarını ya da üretim tekniklerini kullanarak sağlık açısından avantajlı olan ürünleri ortaya çıkarmaya çalışmaktadırlar. Bahsedilen tarzda çalışmaların özellikle et ve et ürünlerinde artış gösterdiği rahatlıkla belirtilebilir. Ayrıca, bu tarz uygulamalar günümüzde artan maliyetlerin azaltılmasında da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kapsamda uygulamalarda tavuk etinin besleyici değerinin yanında kırmızı ete göre ucuz, kalorisi düşük ve kolay bulubabilirliği önemli avantaj sağlamaktadır [2, 4].

Hassas bir gıda olan et ve ürünleri ile ilgili tüketici talepleri ve üretim gibi diğer şartlar göz önünde bulundurularak birçok araştırma ortaya koyulmuştur. Bu çalışmalarda özellikle kaliteyi artırmak, sağlıklı koşullarda üretim yapmak, besleyici değeri yükseltmek, sağlık açısından risk oluşturmayacak ürün ortaya çıkarmak ve üretim maliyetlerini azaltmak gibi bir çok amaç sıralanabilir. Bu kapsamda, farklı işleme tekniklerinin yanı sıra değişik kökenden gelen ham maddelerin bir arada kullanımı ile tüketicilere alternatif ürünler geliştirilmiştir. Çeşitli koruyucular ve renklendiricilerin yanı sıra proteinler veya lifler gibi tekstür geliştiriciler bazılarında örnek olarak gösterilebilirken, bu materyallerin çoğunu yapılarında bulundurabilen farklı bitkisel unların kullanımı da örnek olarak verilebilir. Bu unların kullanımı ile ürünlerdeki duyu özelliklerinin geliştirilebildiğini, yapılarındaki diyet özellikteki lifler, nişasta veya proteinlerden dolayı pişme sonrası verim, tekstür veya besinsel değerinde artışı gibi birçok özelliğin geliştirilebildiğini ortaya koyan çalışmalar mevcuttur [5-8].

Benzer şekilde fayda sağlayabileceği düşünülen bitkisel kaynaklardan bir tanesi de deve dikeni tohumudur. Meryemana dikeni (*Silybum marianum* (L.) *gartner*) olarak bilinen bu bitki, *Asteraceae* (*Compositae*) familyasının *Silybum* cinsine ait doğal olarak yetişen ve kültürü yapılabilen tek yıllık bir bitkidir. Özellikle Avrupa ve Akdeniz ülkelerinde eski dönemlerden bu yana bilinmekte ve tohumları hemen hemen iki bin senedir bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Birçok çalışmada bu tohumun % 19-30 protein, % 20-30 yağ ve % 24.2-26.3 karbohidrata sahip olduğu, ayrıca yaklaşık % 29-30 oranında ham lif içerebildiği rapor edilmiş, ayrıca esansiyel amino asitler, yağ asitleri ve mineraller bakımından da iyi bir kaynak olarak gösterilmiştir [9-11].

Ancak bu tohumun besleyici ve fonksiyonel özellikleri yanında, ucuz ve kolay elde edilebilirliğine karşın gıdalarda kullanımına yönelik çalışmaların yok denecek kadar az olduğu anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak, bahsedilen yapısal özelliklerde göz önünde tutularak, bu çalışmada deve dikeni tohumu ununun tavuk köfte yapımında kullanımının bazı kalite

özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada doğal olarak yetişen bu kaynaktan elde edilen tohum ununun buğday unu ile farklı oranlarda karıştırılarak köfte üretiminde kullanılmasının üretici ve tüketiciler için nasıl bir katkı sağlayacağına ortaya konulması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan deve dikeni tohumu unu Mersin ilinde faaliyet gösteren, Tazemiz Doğal Ürünler isimli Firmadan 1 kg'lık ambalajlı şekilde temin edilmiştir. Tavuk göğüs eti, yağ (Oruçoğlu, Türkiye) ve köfte yapımında kullanılan diğer malzemeler Siirt ilinde faaliyet gösteren işletmelerden alınmıştır.

Unlarda nem analizi etüvde kurutma metoduyla [12], su tutma analizi santrifüj metoduyla [13] belirlenirken, renk değerleri taşınabilir renk tayin cihazı (Pen Color Art USB, 1L-Artoksi MSM, İstanbul, Türkiye) kullanılarak belirlenmiştir.

Taze olarak parçalanmış ve satışa sunulan kemikli tavuk göğüs etleri, derileri ve kemiklerinden arındırılmış, küçük parçalar haline getirildikten sonra 3 numara ayna kullanılarak Arzum marka kıyma makinasında kıyılmıştır. Yağda kızartma işleminde mini kızartma makinası (Profilo, Çin) ve Oruçoğlu marka (Türkiye) ayçiçeği yağı kullanılmıştır. Başlangıçta devedikeni tohumu unu ve ekmeçlik buğday unundan; %100 buğday unu (kontrol), 70:30 buğday unu:devedikeni tohumu unundan; 50:50 buğday unu:devedikeni tohumu unundan; 30:70 buğday unu:devedikeni tohumu unundan ve %100 devedikeni tohumu unundan olacak şekilde un karışımları hazırlanmıştır. Tavuk köftelerinin hazırlanmasında her beş grup için de %90 et + %7.5 un + %1.5 tuz ve %1 oranında ayçiçeği yağı kullanılmıştır. Bu formülasyona sahip her grup köfte hamuru yaklaşık 10 dakika boyunca yoğurulduktan sonra buzdolabında 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda köfte hamurlarından yaklaşık 25 g olacak şekilde yuvarlak köfteler hazırlanmış ve çap değerleri dijital kumpas ile ölçülmüştür. Her grup köfteden 4 adet köfte alınarak 180 °C'de 7 dakika süreyle kızartılmıştır. Kızartılmış köfteler 1 dakika bekletildikten sonra tartımları yapıp, çapları ölçülmüş, sonrasında ise her köfteye ait üç farklı noktadan renk ölçüm değerleri alınmıştır. Kızartma verimi ile çap azalması Kurt ve Kılınççeker [14] tarafından belirtilen eşitliklerdeki formüle göre hesap edilmiştir.

$$\text{Kızartma verimi (\%)} = \frac{\text{Kızarmış köfte ağırlığı}}{\text{Çiğ köfte ağırlığı}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Çap azalması (\%)} = \frac{\text{Çiğ köfte çapı} - \text{Kızarmış köfte çap}}{\text{Çiğ köfte çapı}} \times 100 \quad (2)$$

Köftelerdeki nem oranları; çiğ ve kızarmış köftelerin 105 °C'de etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmasıyla, yağ oranları da; çiğ ve kızarmış

köftelerin çözücü olarak hegzanın kullanıldığı soxhelet ekstraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir [12]. Elde edilen sonuçlara göre nem tutma ve yağ emme oranları aşağıda belirtilen formüllere göre hesap edilmiştir.

$$\text{Nem tutma (\%)} = \frac{\text{Kızarmış köftedeki nem (\%)}}{\text{Çiğ köftedeki nem (\%)}} \times \text{Verim} \quad (3)$$

$$\text{Yağ emme (\%)} = \frac{\text{Kızarmış köftedeki yağ (g)} - \text{Çiğ köftedeki yağ (g)}}{100} \times \text{Verim} \quad (4)$$

Çalışmada üretilen köftelerin duyu analizi için değerlendirilmesi, Mühendislik Fakültesi öğretim üyesi ve öğrencilerinden rastgele seçilen 10 panelist tarafından yapılmış ve değerlendirme öncesi panelistler kısa bir eğitime tabi tutulmuşlardır. Her örnek grubundan 6'şar köfte alınarak 180 °C'de 7 dakika kızartılmış ve yaklaşık 1 dakika sonra panelistler tarafından hedonik skala yöntemine göre (1: aşırı kötü, 9: aşırı iyi) puanlanmışlardır [15]. Denemeler iki tekerrür ve üç paralel olarak yürütülmüştür. Elde edilen verilerin istatistiksel analizinde SPSS 16.0 [16] paket programı kullanılmıştır. Sonuçlar varyans analizine tabii tutulmuş, istatistiki olarak önemli bulunan ortalamalara $p < 0.05$ seviyesinde Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmış ve değerler ortalama±standart sapma olarak sunulmuştur.

3. Bulgular

Yapılan bu çalışmada buğday unu ve deve dikeni tohumu ununa ait bazı özellikler Tablo 1'de, deve dikeni tohumu unu ile hazırlanmış tavuk köftelerin kızartma sonrası verim, çap azalması ve renk değerleri

Tablo 2'de, deve dikeni tohumu unu ile hazırlanmış tavuk köftelerin kızartma sonrası nem tutma ve yağ emme oranları Tablo 3'te, deve dikeni tohumu unu ile hazırlanmış tavuk köftelerin duyu analiz sonuçları ise Tablo 4'te sunulmuştur.

Tablo 1. Buğday unu ve deve dikeni tohumu ununa ait bazı özellikler

Unlar	Nem (%)	Su absorpsiyonu (%)	L*	a*	b*
Buğday unu	8.12	74.25	92.68	-1.83	5.30
Deve dikeni tohumu unu	10.03	161.30	23.95	-1.50	12.70

4. Tartışma ve Sonuç

Köfte gibi et ürünlerinin hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri son ürünün fiziksel ve kimyasal kalitesi üzerinde etkili olabilmektedir. Örneğin kullanılan unun nem oranı, su absorplama kapasitesi ve renk değerleri hazırlanan köftenin hem pişmemiş halde hem de pişme sonrası nem tutma ve renk değerlerini etkileyebilmektedir. Hatta nem tutma oranına bağlı olarak emilen yağ miktarı da değişebilmektedir. Bu nedenle bu tarz çalışmalarda kullanılan materyallerin bahsedilen özelliklerini belirlemede fayda bulunmaktadır [17].

Tablo 1'e bakıldığı zaman; asıl çalışma konusu olan deve dikeni tohumu ununun buğday ununa göre az da olsa yüksek neme sahip olduğu gözlemlenirken, su absorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğu (%161.30) görülmektedir. Bu durum devedikeni tohumu ununun yüksek düzeyde protein ve lif

Tablo 2. Deve dikeni tohumu unu ile hazırlanmış tavuk köftelerin kızartma sonrası verim, çap azalması ve renk değerleri

Muameleler	Verim (%)	Çap azalması (%)	L*	a*	b*
Kontrol	81.40±0.62 ^b	8.09±2.22 ^a	19.85±1.58 ^a	-1.87±0.01 ^b	16.47±2.65 ^a
% 30 D	81.90±0.94 ^b	6.55±2.11 ^a	14.41±0.30 ^b	-1.36±0.20 ^{ab}	13.08±0.25 ^{ab}
% 50 D	83.74±0.02 ^a	3.48±1.21 ^a	12.51±0.51 ^{bc}	-0.99±0.15 ^a	10.86±0.30 ^{bc}
% 70 D	82.73±0.56 ^{ab}	6.37±4.68 ^a	11.95±0.25 ^c	-1.11±0.06 ^a	8.67±0.33 ^c
% 100 D	81.32±0.40 ^b	3.44±1.41 ^a	9.35±0.91 ^d	-1.01±0.41 ^a	7.36±1.38 ^c

^{a-c} Aynı sütun için örnekler arasındaki istatistiksel farklılığı göstermektedir ($p < 0.05$), D: deve dikeni tohumu unu.

Tablo 3. Deve dikeni tohumu unu ile hazırlanmış tavuk köftelerin kızartma sonrası nem tutma ve yağ emme oranları

Muameleler	Nem tutma (%)	Yağ emme (%)
Kontrol	67.37±0.15 ^d	14.65±0.04 ^e
% 30 D	69.89±1.08 ^{bc}	32.68±2.40 ^d
% 50 D	72.46±1.60 ^a	21.65±0.19 ^b
% 70 D	71.37±0.35 ^{ab}	146.55±0.31 ^a
% 100 D	68.86±0.57 ^{cd}	225.35±0.59 ^c

^{a-c} Aynı sütun için örnekler arasındaki istatistiksel farklılığı göstermektedir ($p < 0.05$), D: deve dikeni tohumu unu

Tablo 4. Deve dikeni tohumu unu ile hazırlanmış tavuk köftelerin kızartma sonrası duyu analiz sonuçları

Muameleler	Genel görünüş	Renk	Koku	Tat	Tekstür
Kontrol	8.30±0.07 ^a	8.18±0.25 ^a	6.75±0.35 ^a	6.39±0.56 ^a	6.94±0.27 ^a
% 30 D	8.43±0.60 ^a	7.46±0.66 ^a	6.60±1.56 ^a	6.85±1.21 ^a	6.75±0.35 ^a
% 50 D	7.64±0.50 ^a	8.25±0.35 ^a	7.66±0.13 ^a	7.34±0.13 ^a	7.39±0.15 ^a
% 70 D	8.12±0.18 ^a	7.68±0.25 ^a	7.03±1.46 ^a	7.75±0.35 ^a	7.55±0.42 ^a
% 100 D	8.33±0.59 ^a	8.05±0.63 ^a	7.76±0.01 ^a	7.82±0.95 ^a	7.61±0.54 ^a

^{a-a} Aynı sütunda için örnekler arasındaki istatistiksel farklılığı göstermektedir ($p < 0.05$), D: deve dikeni tohumu unu

içermesi ile açıklanabilir [18, 19]. Ayrıca düşük bir L^* değeri ile daha yüksek a^* ve b^* değerlerine sahip olduğu, yani daha koyu ve kırmızimsı-sarı renge sahip olduğu söylenebilir.

Bu tarz fast-food ürünlerde hazırlama ve pişirme işlemlerine bağlı olarak ortaya çıkan önemli fiziksel özellikler verim, çaptaki değişim ve renk özellikleridir. Özellikle kullanılan materyallerin özellikleri ve kızartma prosesi bu özellikler üzerinde önemli etkiye sahiptir. Kızartma sonrası verim miktarı ve çapta meydana gelen değişim, satılabilir ağırlık, ambalajlama ve görsel cazibe üzerinde etkili olup, tüketici tercihini de etkileyebilir. Burada arzu edilen durum verimin yüksek olması ve şekilde bozulmanın veya çapta azalmanın mümkün olduğunca az olmasıdır. Isıl işlem ile oluşan renk özellikle tüketici tercihi üzerinde etkili olup köfte gibi ürünlerde kızartma sonrası parlak kırmızimsı-sarı renk tercih edilmektedir [2, 20].

Çalışmamızda bahsedilen sonuçlara ait veriler Tablo 2'de sunulmuştur. Sonuçlara bakıldığı zaman deve dikeni tohumu unu kullanımı verim, L^* , a^* ve b^* değerlerini etkilerken ($p < 0.05$), çap azalma sonuçlarını etkilememiştir ($p > 0.05$). Kızartma sonrası en yüksek verim miktarları % 50 ve % 70 deve dikeni unu içeren örneklerde sırasıyla % 83.74 ve % 82.73 olarak belirlenirken, çap azalma miktarlarının % 3.44-8.09 aralığında olduğu anlaşılmıştır. L^* ve b^* değerleri deve dikeni unu miktarı arttıkça azalmış, a^* değerleri ise artış göstermiştir. Özellikle en yüksek a^* değerleri -0.99, -1.11 ve -1.01 olarak sırasıyla % 50, % 70 ve % 100 deve dikeni unu ile hazırlanan köftelerde ölçülmüştür. En yüksek b^* değeri ölçümü ise 16.47 ve 13.08 olarak kontrol grubu ve % 30 deve dikeni unu ile hazırlanan örneklerde saptanmıştır. Bizim çalışmamıza benzer olarak; Kılıncçeker ve Karahan [2] tavuk köftelere keçiyoynuzu unu ilavesi ile kızartma sonrası verimin arttığını ve değerlerin % 80'in üzerinde olduğunu rapor etmişlerdir. Araştırmacılar bu durumu keçiyoynuzu ununun protein ve özellikle yüksek lif miktarına bağlamışlardır. Benzer olarak, Talukder ve Sharma [21] ve Cava ve arkadaşları [7]'nin yaptıkları araştırmalarda da tavuk köftelere lif ilavesinin pişirme sonrası verim oranlarını artırdığı gözlemlenmiştir. Bizim araştırmamızdaki verim artışı da deve dikeni ununun yüksek oranda protein ve lif içeriğine bağlanabilir. Hidrofilik özellikteki bu bileşenler muhtemelen kızartma esnasında yapıdaki suyu tutup, kayıpları azaltarak verimi artırmışlardır. Kızartma işlemi ile renk değerlerindeki değişim deve dikeni ununun doğal renk özelliğine bağlanabilir. Özellikle L^* değerindeki düşme ve a^* değerindeki artma deve dikeni ununun daha koyu ve kırmızı olması (Tablo 1) ile açıklanabilir. Ayrıca açıklık (parlaklık) göstergesi olan L^* değeri ile sarı renk indeksi olan b^* değerindeki azalma ısıl işlemle birlikte denatüre olan renk maddelerinin oransal değerinin değişimine bağlanabilir. Deve dikeni tohum unu artışı ile artış gösteren kırmızılık (a^* değeri), kızartma

işlemi ile daha yoğun hale gelmiş ve diğer iki değerde (L^* ve b^*) düşüşe sebep olmuştur. Sonuçlarımıza benzer sonuçları Demirci ve arkadaşları [20] ve Kılıncçeker ve Karahan [2]'da yaptıkları çalışmalarda gözlemlemişlerdir.

Derin yağda kızartılarak hazırlanan gıdalarda en önemli özelliklerden iki tanesi nem içeriği ve yağ oranıdır. Bu iki bileşen hem tekstür kalitesinde hem de kalori değeri üzerinde etkili olmaktadır. Nemin yüksek olması tekstür kalitesi, yani çiğneme kalitesini artırırken, yağın aşırı yüksek olması ise kalori değerini artırmaktadır. Bu nedenle üreticiler tarafından bu tarz ürünlerde kızartma esnasında yapıda nemi tutabilecek, emilen yağ ise azaltabilecek bileşenler tercih edilmektedir [2, 5, 22].

Çalışmamızda bahsedilen iki özelliğe ait sonuçlar Tablo 3'te gösterilmiştir. Yapılan istatistik analizi sonucunda köfte bileşimindeki deve dikeni tohumu unu seviyelerinin tutulan nem ve emilen yağ oranları üzerinde önemli etkiye sahip oldukları ortaya çıkmıştır ($P < 0.05$). Köfte bileşimindeki deve dikeni tohum unu miktarı arttıkça nem tutma oranı dalgalı bir değişim gösterirken, emilen yağ oranının arttığı anlaşılmıştır. En yüksek nem tutma oranları % 72.46 ve % 71.51 olarak sırasıyla % 50 ve % 70 deve dikeni tohumu ile hazırlanan köftelerde, en düşük yağ emme oranları ise % 14.65 ve % 21.65 olarak kontrol ve % 50 deve dikeni tohum unu ile hazırlanıp kızartılan köftelerde bulunmuştur. Benzer şekilde Kılıncçeker ve Karahan [2] keçi yoynuzu unu ile yaptıkları çalışmada tavuk köfte bileşiminde bu unun seviyesi belirli bir orana kadar arttıkça nem tutma oranını arttırdığını bu seviyeden sonra ise azalttığını bulmuşlardır. Bahsedilen çalışmada emilen yağ oranlarının ise, bizim çalışmamıza benzer şekilde, keçi yoynuzu unu seviyesi yükseldikçe arttığını gözlemlemişlerdir. Ortaya çıkan sonuçların unun yapısındaki proteinlerin ve liflerin hidrofilik özelliğine bağlamışlardır. Benzer sonuçlar Demirci ve arkadaşları [20] tarafından da gözlemlenmiştir. Buna karşın bahsedilen çalışmalarda da belirtildiği gibi un seviyesinin artışı ile emilen yağın artması oluşan yumuşak yapıya da bağlanabilir. Tablo 1'deki su tutma kapasitesi değerlerinden de anlaşılacağı üzere deve dikeni ununun bileşenlerinin oluşturduğu yapı suyu tutabilirken, yağın içeriye geçişini azaltmamıştır.

Arge çalışması yapılan yeni gıda ürünlerinde fiziksel ve kimyasal özellikler kadar önemli olan diğer kalite grubu da duyuşal niteliklerdir. Kullanılan materyallere ve işlemlere bağlı olarak son ürünün bu özellikleri değişim gösterebilir ve tüketici tercihi üzerinde önemli etkiye sahip olabilir. Dolayısıyla araştırması yapılan ürünlerde duyuşal kalite puanlarının da belirlenmesi tavsiye edilmektedir [2, 23]. Bizim araştırmamızda deve dikeni tohum unu ile hazırlanan köftelerin duyuşal skorları Tablo 4'te verilmiştir. Tablodaki sonuçlardan da anlaşılacağı üzere bu değerlerde puan olarak değişim olmasına,

hatta deve dikeni tohumunu miktarına bağlı olarak bazı özelliklerin puanlarında artış olmasına rağmen, bu artışlar istatistiksel olarak önemli olmamıştır ($p>0.05$). Ancak bütün puanlara bakıldığında sonuçların 6.39-8.43 aralığında olduğu ve beğeni derecesinin genel olarak yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Çalışmamıza benzer şekilde Bilek ve Turhan [23] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada köfte üretiminde keten tohumu ununun kullanımının duyusal puanları düşürmekle birlikte belirli seviyede kullanımlarının sağlıklı beslenme için avantaj sağlayabileceği vurgulanmıştır. Diğer bir çalışmada, Kılıncçeker [8] balık köftelere değişik bitki unlarını eklediğinde bütün örneklerin kabul edilebilir oranda puanlara sahip olduğunu ancak istatistiksel olarak farklılık göstermediklerini saptamıştır. Yine benzer şekilde; Bortlíková ve arkadaşları [24] buğday ununa deve dikeni tohumu unu katarak hazırladıkları bisküvilerin duyusal puanlarının kontrol örneği ile istatistiksel olarak farksız olduğunu bulmuşlardır. Bahsedilen çalışmada da bu sonuçlara rağmen unların yapısındaki lif ve proteinler gibi bileşenlerden dolayı kullanımlarının tüketici için yararlı olabileceği belirtilmiş ve tavsiye edilmiştir. Bizim çalışmamızdaki sonuçlarda belirtilen bu çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.

Sonuç olarak; yapılan bu araştırma ile deve dikeni tohumu ununun tavuk köftelerde bazı kalite kriterlerini etkileyebileceği anlaşılmıştır. Özellikle buğday ununa % 50 ve % 70 oranında ilave edilerek kullanıldığında kızartma sonrası verimi artırdığı, kullanıldığı bütün seviyelerde renk kriteri olan a^* değerini yükselttiği, b^* değeri üzerinde ise % 30 kullanıldığında kontrole en yakın değer olarak etkili olduğu gözlemlenmiştir. Yani kırmızımsı-sarı rengi artırmada kullanılabileceği anlaşılmıştır. Yine % 50 ve % 70 oranında deve dikeni tohumu ununun kullanımında, tekstür üzerinde olumlu etkisi olan, ürün içerisinde tutulan nemi artırırken, % 50 seviyesinde kullanımda da yağ emilim oranı kontrol örneğine en yakın olmaktadır. Duyusal kriterlerde ise bütün deve dikeni tohumu unu seviyelerinin kontrol örneği kadar yüksek puanlara sahip oldukları anlaşılmıştır. Sonuçta bütün bahsedilenler göz önünde bulundurulduğunda deve dikeni tohumu ununu buğday ununa % 50 ve % 70 oranında karıştırarak tavuk köfte yapımında kullanımının tüketiciler için tavsiye edilebileceği, gluten içermeyen ve yüksek oranda lif içeren bu bitki tohumu ile gıda sektöründe daha fazla araştırmalar yapmanın özellikle çölyak ve benzeri kronik hastalıkları olanlar için yararlı olabileceği belirlenmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine

Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Deepak, S. J., Chandre Gowda, C. T., Ravikumar, P., Roopa, K. 2018. Effect of flaxseed flour on physico-chemical and sensory acceptability of chicken nuggets. *Journal of Animal Research*, 8(1), 67-72.
- [2] Kılıncçeker, O., Karahan, A. M. 2019. Keten (*Linum usitatissimum* L.) Tohumunun Bazı Özellikleri ve Et Ürünlerinde Kullanımı. I. Uluslararası Gap Gıda, Tarım ve Veteriner Bilimleri Kongresi, 29 Kasım-1 Aralık, Şanlıurfa, 213-220.
- [3] Krystyjan, M., Gumul, D., Adamczyk, G. 2022. The effect of milk thistle (*Silybum marianum* L.) fortification, rich in dietary fibre and antioxidants, on structure and physicochemical properties of biscuits. *Applied Sciences*, 12(23), 1-8.
- [4] Ergene, E., Bingöl, E. B. 2019. Diyet lif içeriği yüksek bazı gıdalar ve beslenme üzerindeki etkileri. *Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Dergisi*, 3(1), 70-78.
- [5] Mellema, M. 2003. Mechanism and reduction of fat uptake in deep-fat fried foods. *Trends in Food Science & Technology*, 14(9), 364-373.
- [6] Modi, V. K., Yashoda, K. P., Naveen, S. K. 2009. Effect of carrageenan and oat flour on quality characteristics of meat kofta. *International Journal of Food Properties*, 12(1), 228-242.
- [7] Cava, R., Ladero, L., Cantero, V., Rosario Ramirez, M. 2012. Assessment of different dietary fibers (tomato fiber, beet root fiber, and inulin) for the manufacture of chopped cooked chicken products. *Journal of Food Science*, 77(4), 346-352.
- [8] Kılıncçeker, O. 2015. Some quality characteristics of fish meatballs manufactured with different vegetable-based flours. *Gıda*, 4(2), 61-67.
- [9] Khalil, J. A. 2008. Biochemical studies on milk thistle (*Silybum marianum*). *Egyptian Cairo University Faculty of Agriculture, MSc. Thesis, Cairo*.
- [10] El-haak, M. A., Atta, B. M., Abd Rabo, F. F. 2015. Seed yield and important seed constituents for naturally and cultivated milk thistle plants. *The Egyptian Journal of Experimental Biology (Botany)*, 11(2), 141-146.
- [11] Apostol, L., Iorga, S., Mosoiu, C., Racovita, R. C., Niculae, O. M. 2017. The effects of partially defatted milk thistle (*Silybum marianum*) seed flour on wheat flour. *Agriculture and Food*, 5, 74-84.

- [12] Anonim, 2002. Official methods of analysis (17th ed.). Association of official analytical chemists, Washington, DC.
- [13] Doğan, İ. S., Ünal, S. 1990. Un fabrikalarında değişik pasajlardan alınan unların zedelenmiş nişasta miktarının enzimatik olmayan yöntemle belirlenmesi. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri: B Gıda Mühendisliği, 8, 7-35.
- [14] Kurt, Ş., Kılınççeker, O. 2012. The effects of cereal and legume flours on the quality characteristics of beef patties. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 18(5), 725-730.
- [15] Gökalp, H. Y., Kaya, M., Tülek, Y., Zorba, Ö. 2015. Et ve ürünlerinde kalite kontrolü ve laboratuvar uygulama kılavuzu. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Yayın No: 318, Erzurum, Türkiye.
- [16] Anonymous, 2007. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 16.0. IBM Corp, Inc., Chicago, Illinois, USA.
- [17] Kılınççeker, O., Karahan, A. M. 2020. The effect of buckwheat flour on some quality properties of chicken meatballs as an alternative to wheat flour. Carpathian Journal of Food Sciences and Technology, 12(4), 155-164.
- [18] Ananey-Obiri, D., Matthews, L., Tahergorabi, R. 2020. Chicken processing by-product: A source of protein for fat uptake reduction in deep-fried chicken. Food Hydrocolloids, 101, 105500: 1-8.
- [19] Aziz, M., Saeed, F., Ahmad, N., Ahmad, A., Afzaal, M., Hussain, S., Mohamed, A. A., Alamri, M. S., Anjum, F. M. 2021. Biochemical profile of milk thistle (*Silybum marianum* L.) with special reference to silymarin content. Food Science & Nutrition, 9(1), 244-250.
- [20] Demirci, Z. O., Yılmaz, I., Demirci, A. Ş. 2014. Effects of xanthan, guar, carrageenan, and locust bean gum addition on physical, chemical, and sensory properties of meatballs. Journal of Food Sciences and Technology, 51(1), 936-942.
- [21] Talukder, S., Sharma, D. P. 2010. Development of dietary fiber rich chicken meat patties using wheat and oat bran, Journal of Food Science and Technology, 47(2), 224-229.
- [22] Pinero, M. P., Parra, K., Huerta-Leidenz, N., Moreno, L. A., Ferrer, M., Araujo, S., Barboza, Y. 2008. Effect of oat's soluble (β -glucan) as a fat replacer on physical, chemical, microbiological and sensory properties of low-fat beef patties. Meat Science, 80(3), 675-680.
- [23] Bilek, A. E., Turhan, S. 2009. Enhancement of the nutritional status of beef patties by adding flaxseed flour. Meat Sciences, 82, 472-477.
- [24] Bortlíková, V., Kolarič, L., Šimko, P., 2019. Application of milk thistle (*Silybum marianum*) in functional biscuits formulation. Acta Chimica Slovaca, 12(2), 192-199.

An Investigation on the Removal of High Concentrations of PAHs Using Two-Liquid Phase System

Caner VURAL*¹ 

¹Pamukkale University, Faculty of Science, Department of Biology, 20160, Denizli, Türkiye

(Alınış / Received: 11.10.2022, Kabul / Accepted: 15.03.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

Two-liquid phase systems,
PAH biodegradation,
Removal of hydrocarbons,
Oily sludge

Abstract: Two-liquid phase systems consisting of two insoluble liquids can be effective in removing high concentrations of hydrocarbons from aqueous environments. In this study, the removal efficiencies of Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Acn), Fluorene (Flu), Fluoranthene (Flr), Anthracene (Ant), and Pyrene (Pyr) at high concentrations in the two-liquid phase system were investigated. Two-liquid phase systems were constituted using Bis (2-Ethylhexyl) sebacate (BES) and aqueous fermentation media. Nutrient Broth (NB) and Bushnell Haas Yeast (BHY) medium were used as aqueous fermentation media. Acn, Flu, Flr, Ant, Pyr, and Nap were degraded at a rate of 93.1%, 80.8%, 57.6%, 68.5%, 63.8%, and 100%, respectively with BES/NB system. In the BES/BHY system, Acn, Flu, Flr, Ant, Pyr, and Nap, were degraded at a rate of 29.6%, 44.3%, 22.8%, 68.1%, and 19.7%, 45.4%, respectively. When both systems are compared, it has been shown that the BES/NB system can be effective under specified conditions.

İki-Sıvı Fazlı Sistem Kullanılarak Yüksek Konsantrasyonlardaki PAH'ların Giderilmesi Üzerine Bir Araştırma

Anahtar Kelimeler

İki-sıvı fazlı sistemler,
PAH bioparçalanması,
Hidrokarbon giderimi,
Yağlı çamur

Öz: Birbirinde çözünmeyen iki sıvıdan oluşan iki-sıvı fazlı sistemler, sulu ortamlardan yüksek konsantrasyonlarda hidrokarbonların uzaklaştırılmasında etkili olabilir. Bu çalışmada yüksek konsantrasyonlardaki Naftalen (Nap), Asenaften (Acn), Floren (Flu), Floranten (Flr) Antrasen (Ant) ve Piren'in (Pyr) iki-sıvı fazlı sistemde giderim verimleri incelenmiştir. İki-sıvı fazlı sistemler Bis (2-Etilheksil) sebakat (BES) ve sulu fermentasyon ortamları kullanılarak oluşturulmuştur. Sulu fermentasyon ortamları olarak Nutrient Broth (NB) ve Bushnell Haas Yeast (BHY) besiyerleri kullanılmıştır. BES/NB sistemiyle Acn, Flu, Flr, Ant, Pyr ve Nap sırasıyla %93,1, %80,8, %57,6, %68,5, %63,8, %100 oranında parçalanmıştır. BES/BHY sisteminde Acn, Flu, Flr, Ant, Pyr ve Nap'nin sırasıyla %29,6, %44,3, %22,8, %68,1, %19,7 ve %45,4 oranında parçalanmıştır. Her iki sistem karşılaştırıldığında, BES/NB sisteminin belirlenen koşullar altında etkili bir sistem olabileceği gösterilmiştir.

1. Introduction

PAHs are organic molecules that contain carbon and hydrogen atoms in their structure. They are typically characterized by the formation of two or more benzene rings, which may be linked together by linear, cluster, and angular arrangements [1, 2]. While these compounds can occur naturally, they are also produced by some industries. PAHs enter the environmental systems as a result of pyrogenic, petrogenic, and biological activities. Thus, they cause environmental pollution such as air, soil, and sediment [1, 2]. Besides, many aromatic hydrocarbons are

resistant to degradation and can be stable in nature for many years [3]. It is known that the hydrophobicity of PAHs increases with the increase in the number of aromatic rings; accordingly, their solubility in water decreases. In this case, the bioavailability is reduced [4]. Moreover, aromatic compounds can be teratogens, mutagens, carcinogens, and powerful immunosuppressants for living beings [2, 5-10]. Because of all these negative properties, the fate of PAHs in nature creates a great environmental concern [1]. It has been given priority for 16 PAHs listed by the US Environmental Protection Agency (EPA) to remove them from environmental systems [11-15].

* Corresponding author: canerv@pau.edu.tr

Abiotic and biotic methods are used to eliminate pollutants from the environment. Chemical oxidation, evaporation, combustion, photocatalytic oxidation, and applications with immobilized enzymes are classified as abiotic methods, whereas microorganisms are mostly used in biotic methods [2, 10]. Thanks to the natural process called biodegradation in biotic methods, in which microorganisms mostly work, it is possible to remove pollutants from the environment and restore contaminated areas by rehabilitating them. With the studies in the field of biodegradation, many bacteria, fungi, and algae strains that can decompose various petroleum hydrocarbons have been reported so far [15-17]. The ability and stability of a microbial community to break down or mineralize pollutants are closely related to the resident microorganisms present in that environment. It is known that microbial consortia can achieve efficient hydrocarbon degradation in industrial wastewater [18].

Two-liquid phase systems are being developed for the biodegradation of a variety of poorly soluble and/or toxic chemicals [4]. Two-liquid phase systems are systems based on using an organic solvent phase with a lower molecular weight and biocompatible properties on an aqueous phase. While the microorganisms are located in the lower aqueous phase, a high concentration of xenobiotic substrates (toxic organic compounds) is found in the upper organic phase [19, 20]. Applying the high-speed agitation forms small-sized organic phase droplets containing the substrate and dispersed in the aqueous phase with a large surface area. Thus, the substrate in small droplets becomes usable by microorganisms in the aqueous phase [20]. Although the bioreactor is loaded with a high concentration of toxic organic matter, microorganisms in the underlying aqueous phase only encounter toxic substances at very low concentrations in this way [19]. The system provides appropriate concentrations of the xenobiotic substrate to microorganisms, while the substrate distribution into the aqueous phase continues until the overlying organic phase is completely depleted [19]. The rate of bioavailability from the substrate in the upper phase is closely related to the metabolic activity of the microbial cells in the system [19, 21]. Bioreactor systems constructed with liquid solvents have been successfully used for the degradation of different xenobiotics such as PAHs, phenol, benzene, toluene, and xylene. These were achieved by enrichment with either known bacterial cultures or unidentified microbial cultures [4, 20, 22].

In this study, the degradation capacity of PAHs at high concentrations was investigated using the two-liquid phase systems with microorganisms isolated from oily sludge and wastewater samples of the petrochemical industry.

2. Material and Method

2.1. Chemicals and media

Naphthalene (Nap), Acenaphthene (Ace), Fluorene (Flu), Fluoranthene (Flr), Anthracene (Ant), Pyrene (Pyr), Dimethyl sulfoxide (DMSO), and Acetonitrile (ACN), Bis(2-Ethylhexyl) sebacate (BES), Acetone, Bushnell Haas (BH) Medium, Luria-Bertani (LB) Broth, and Yeast Extract were provided from Sigma-Aldrich. PAH stock solution was prepared in DMSO. Bushnell Haas Yeast (BHY) medium was prepared by adding 0.025 g/L Yeast Extract to the BH medium.

2.2. Analytical measurements

Analytical measurements were made by HPLC (Agilent 1100, USA), equipped with a vacuum degasser, a quaternary pump, an autosampler, and a diode array detector system. ZORBAX Eclipse PAH column (4.6mm × 150 mm, 3.5 μm) (Agilent, USA) was used. The mobile phase consisted of ACN (A) and H₂O (B). The optimized gradient elution was performed at a flow rate of 1 μL/min with 1 μL injection volume using the following linear gradient: 0–16 min: 50–50% to 50–100% of A. The column temperature was set to 25°C before starting the analysis. Detection was carried out at 220 nm, 240 nm, and 254 nm using a UV-visible detector. Data were collected using Chem-Station (Agilent, USA).

2.2.1. Analysis of PAHs in oily sludge

The oily sludge sample was taken from a sludge pile in a wastewater treatment plant in a petrochemical industry. The amounts of PAHs to be used in the study in oily sludge were determined by HPLC. 5 g of oily sludge was taken into 20 mL of hexane and mixed by vortexing at full speed for 5 min. Subsequently, the hexane phase was transferred into HPLC vials. PAH contents of oily sludge were determined according to the retention times of the selected PAHs. Concentrations were calculated using standard graphs for each PAH.

2.3. Acclimation of microorganisms

2.5 g of analyzed oily sludge samples and 2.5 mL of wastewater samples were transferred into sterile 50 ml BHY media in 250 ml flasks. The acclimation was started at 200 rpm, at 25°C for 7 days under dark conditions. At the end of the incubation, inoculations were repeated into new sterile BHY media, and acclimation was continued for 21 days by making a total of three passages. On the 21st day, 2 mL of the 14000 mg/L PAH stock solution (contains Nap, Ace, Flu, Flr, Ant, and Pyr) was transferred into new sterile 50 mL BHY media and mixed homogeneously. Then 2.5 mL of sample from the previous flasks was added. The flasks were incubated at the same conditions.

From the 3rd day of the incubation period, PAH analyzes were performed by HPLC from the samples.

To control microbial viability in the flasks, 1 mL of media contents were transferred into 1.5 mL sterile microcentrifuge tubes, and microbial cell pellets were obtained by centrifuging the microcentrifuge tubes at 6000 rpm for 10 min. Pellets were inoculated on LB (Luria Bertani) Agar and PC (Plate Count) Agar by streaking method and incubated for 24-48 hours at 27°C.

2.4. Constitution of two-liquid phase systems and degradation of PAHs

BES was used for the upper organic phase to form a two-liquid phase system. The upper phase was prepared as a constitution of 10 mL BES, 20 mL PAH stock solution, and 10 mL acetone in a 40 mL total volume for each reactor. An equal volume of the mixture was added to each 250 mL screw cap bottle. The bottles were shaken at 200 rpm for 24 hours under dark conditions in a fume hood to allow the stock solution to pass into BES and evaporation of acetone. Two different fermentation liquids (BHY and NB) were selected to observe the effect of the medium in the two-liquid phase systems.

Acclimated microorganisms were combined to prepare a microbial consortium. For this, microorganisms were adjusted to 0.5 OD at 540 nm wavelength by a densitometer. Subsequently, a microbial consortium was constituted and inoculated as 5% (v/v) into 50 mL sterile BHY and 50 mL sterile NB in 250 mL screw cap bottles. The aforementioned upper organic phase mixture was added as 40 mL to each culture media. 90 ml total working volume two-liquid phase system in each bottle was incubated at 25°C at 200 rpm under dark conditions. PAH removal rates in both systems were observed for 33 days.

3. Results

According to HPLC analysis, the amounts of Ace, Flu, Flr, Ant, and Pyr, in oily sludge were calculated as 59.66 mg/L, 87.83 mg/L, 38.92 mg/L, 34.65 mg/L, and 92.79 mg/L, respectively. Nap was not detected in oily sludge. These values provided insight regarding PAH concentrations for degradation experiments. Initial concentrations of PAHs, the amount of PAHs in the flask after 7 days, and the PAH removal rates are shown in Table 1. Accordingly, the degradative activities of microorganisms in oily sludge and wastewater on PAHs were determined at the end of the 4-week acclimation period.

The effect of two different fermentation liquids was observed. The amounts of PAH in two-liquid phase systems were determined every two days for 33 days. The degradation kinetics in both two-liquid phase systems are shown in Figure 1 and Figure 2.

Table 1. Degradation of PAHs and removal rates in the flasks after acclimation with oily sludge and wastewater samples (OS: Oily sludge, WW: Wastewater).

	Initial Concentration (mg/L)		Final Concentration (mg/L)		Removal Rate (%)	
	OS	WW	OS	WW	OS	WW
	Ace	44.0	44.0	17.14	24.49	61.0
Flu	47.0	47.0	29.17	36.06	37.9	23.3
Flr	11.01	11.01	7.5	10.29	31.9	6.5
Ant	77.14	77.14	52.82	69.59	31.5	9.8
Pyr	42.12	42.12	28.78	41.29	31.7	2.0
Nap	12.13	12.13	0.74	1.19	93.9	90.2

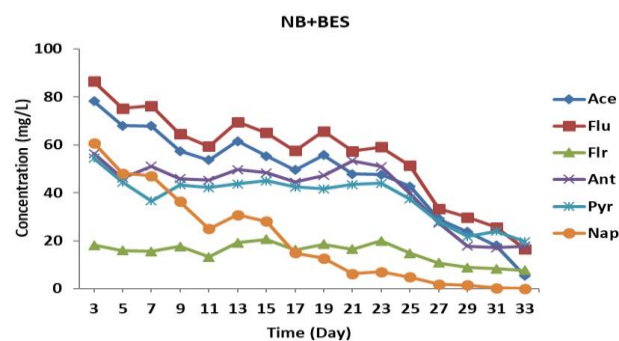


Figure 1. The graph shows the degradation behavior of the microbial consortium in the BES/NB.

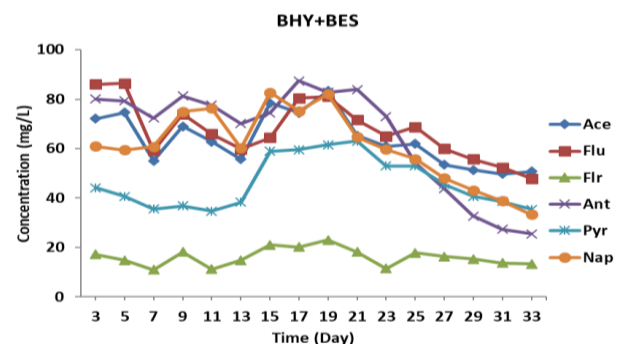


Figure 2. The graph shows the degradation behavior of the microbial consortium in the BES/BHY.

At the end of 33 days, the PAH removal rates of both systems were calculated. Accordingly, the removal rates of Ace, Flu, Flr, Ant, Pyr, and Nap in the BES/NB system are 93.1%, 80.8%, 57.6%, 68.5%, 63.8%, and 100%, respectively (Figure 3). In the BES/BHY system, the removal rates of Ace, Flu, Flr, Ant, Pyr, and Nap were calculated as 29.6 mg/L, 44.3 mg/L, 22.8 mg/L, 68.1 mg/L, 19.7, and 45.4 mg/L, respectively (Figure 3).

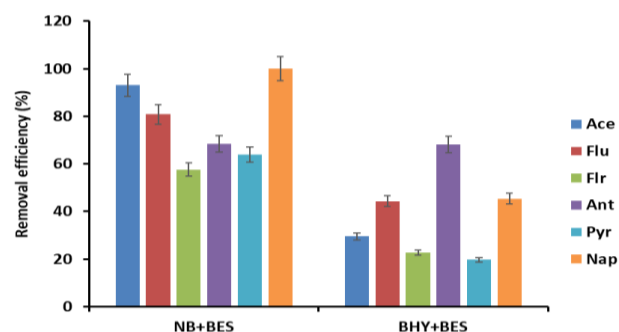


Figure 3. Removal efficiencies of two different two-liquid phase systems.

4. Discussion and Conclusion

Researchers have mentioned that it may not be possible with a single isolate to degrade all PAHs in contaminated soil, and better results can be obtained with a microbial consortium with different metabolic properties [4]. Active microbial consortia can be used to effectively degrade mixed PAHs [18]. Additional carbon sources in complex media can assist in enhancing the degradative activity of a microbial consortium. BES/NB system indicates that the composition of NB regulates the hydrocarbon utilization by microorganisms in a two-liquid phase system.

The organic phase should generally meet several criteria such as being biocompatible, resistant to biodegradation, inexpensive, high affinity for the target compound, and low emulsification. Also, various organic phases used in this field were mentioned in the literature [23]. Wang et al. [24] reported that the naphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, and pyrene at low concentrations were completely biodegraded by two-liquid phase systems using silicone oil in 4-50 days. Mahanty et al. [25] used a two-phase partitioning bioreactor using silicone oil for the degradation of pyrene by *Mycobacterium frederiksbergense*, and they observed the effective degradation at high concentrations. Also, it was shown that a high concentration of pentachlorophenol (PCP) was effectively removed by *Sphingobium chlorophenolicum* DSM 8671 using Dioctyl sebacate (synonym BES) [26]. MacLeod and Daugulis [27] stated that BES has superior chemical properties and low cost compared to other solvents examined for the study. They reported that using a two-liquid phase system with BES, 1 g of phenanthrene and 1 g of pyrene were completely degraded by *Mycobacterium* PYR-1a within 4 days at rates of 168 mg/L and 138 mg/L per day, respectively.

It was mentioned in a study that two-liquid phase systems are a promising approach for the removal of phenolic compounds and other xenobiotics, and they mainly facilitate substrate biodegradation by reducing substrate toxicity [28]. The data from this study show that the organic phase can reduce the long-term toxic effects of high hydrocarbon concentrations, and support the maintenance of the degradation process. On the other hand, it was mostly studied with high agitation values in the literature. Results indicate that the reason for prolonged degradation time may be the application of lower agitation rates and high levels of mixed PAHs.

In conclusion, metabolic interactions among consortium members may result in further degradation. Besides, an additional organic phase can boost the degradation rates. Nutrient contents of fermentation liquid may affect the stability of

hydrocarbon solubility by regulating the behavior of microorganisms in harsh environments. From the findings of this study, it can be stated that two-liquid phase systems are promising approaches for the efficient removal of toxic chemicals. Also, these systems can be developed with diverse chemical and bioreactor technologies.

Acknowledgment

I would like to thank Tuğba Topbaş who helped with the study at some stages, and Prof. Dr. Güven Özdemir for providing the laboratory facilities.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., Łabużek, S. 2003. Bacterial degradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(1), 15-25.
- [2] Abdel-Shafy, H. I., Mansour, M. S. M. 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, 107-123.
- [3] Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z. 2010. Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. *Microbiological Research*, 165, 363-375.
- [4] Lafortune, I., Juteau, P., Déziel, E., Lépine, F., Beaudet, R., Villemur, R. 2009. Bacterial diversity of a consortium degrading high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in a two-liquid phase biosystem. *Microbial Ecology*, 57, 455-468.
- [5] Alegbeleye, O. O., Opeolu, B. O., Jackson, V. 2017. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds: (acenaphthene and fluorene) in water using indigenous bacterial species isolated from the Diep and Plankenburg rivers, Western Cape, South Africa. *Brazilian Journal of Microbiology*, 48, 314-325.
- [6] Biache, C., Ouali, S., Cébron, A., Lorgeoux, C., Colombano, S., Faure, P. 2017. Bioremediation of PAH-contaminated soils: consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. *Journal of Hazardous Materials*, 329, 1-10.

- [7] Boonchan, S., Britz, M. L., Stanley, G. A. 2000. Degradation and mineralization of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined fungal bacterial cocultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 1007–1019.
- [8] Chen B, Huang J, Yuan K, Lin L, Wang X, Yang L., Luan, T. 2016. Direct evidences on bacterial growth pattern regulating pyrene degradation pathway and genotypic dioxygenase expression. *Marine Pollution Bulletin*, 105, 73–80.
- [9] Festa, S., Coppotelli, B. M., Morelli, I. S. 2016. Comparative bioaugmentation with a consortium and a single strain in a phenanthrene-contaminated soil: impact on the bacterial community and biodegradation. *Applied Soil Ecology*, 98, 8–19.
- [10] Singh, R., Karandikar, R., Phale, P. S. 2015. Microbial degradation of aromatic compounds and pesticides: challenges and solutions. pp 67–95. Chandra, R., ed. 2015. *Advances in Biodegradation and Bioremediation of Industrial Waste*, CRC Press, Boca Raton, FL, 479p.
- [11] Bojes, H. K., Pope, P. G. 2007. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47(3), 288–295.
- [12] Keith, L. H. 2015, The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 147-160.
- [13] Mezzanotte, V., Anzano, M., Collina, E., Marazzi, F. A., Lasagni, M. 2016. Distribution and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in two Italian municipal wastewater treatment plants in 2011–2013. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 36(3), 213-228.
- [14] Muangchinda, C., Yamazoe, A., Polrit, D., Thoetkiattikul, H., Mhuantong, W., Champreda, V., Pinyakong, O. 2017. Biodegradation of high concentrations of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons by indigenous bacteria from a river sediment: a microcosm study and bacterial community analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 4591–4602.
- [15] Ntougias, S., Melidis, P., Navrozidou, E., Tzegkas, F. 2015. Diversity and efficiency of anthracene-degrading bacteria isolated from a denitrifying activated sludge system treating municipal wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 97, 151–158.
- [16] Obi, L. U., Atagana, H. I., Adeleke, R. A. 2016. Isolation and characterisation of crude oil sludge degrading bacteria. *SpringerPlus*, 5(1), 1946.
- [17] Van Hamme, J. D., Singh, A., Ward, O. P. 2003. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 67(4), 503–549.
- [18] Vural, C., Vural, C., Ozdemir G. 2020. Monitoring of the degradation of aromatic hydrocarbons by bioaugmented activated sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(1), 52-62.
- [19] Daugulis A. J. 2001. Two-phase partitioning bioreactors: a new technology platform for destroying xenobiotics. *Trends in Biotechnology*, 19(11), 457–462.
- [20] Kanaujiya, D. K., Paul, T., Sinharoy, A., Pakshirajan, K. 2019. Biological treatment processes for the removal of organic micropollutants from wastewater: a review. *Current Pollution Reports*, 5, 112–128.
- [21] Annesini, M. C., Tomei, M. C., Piemonte, V., Daugulis, A. J. 2016. Xenobiotic removal from wastewater in a two-phase partitioning bioreactor: Process modelling and identification of operational strategies. *Chemical Engineering Journal*, 296, 428-436.
- [22] Tomei, M. C., Annesini, M. C., Daugulis, A. J. Removal of Xenobiotics from Wastewater in Sequencing Batch Reactors: Conventional and Two-Phase Configurations. pp 355-374. Fatta-Kassinos, D., Bester, K., Kümmerer, K., ed. 2010. *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies*, Environmental Pollution, Vol. 16, Springer Science+Business Media B.V., 507p.
- [23] Quijano, G., Hernandez, M., Thalasso, F., Muñoz, R., Villaverde, S. 2009. Two-phase partitioning bioreactors in environmental biotechnology. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 84(5), 829–846.
- [24] Wang, C., Wang, F., Wang, T., Bian, Y., Yang, X., Jiang, X. 2010. PAHs biodegradation potential of indigenous consortia from agricultural soil and contaminated soil in two-liquid-phase bioreactor (TLPB). *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 41–47.
- [25] Mahanty, B., Pakshirajan, K., Venkata Dasu, V. 2008. Biodegradation of pyrene by *Mycobacterium frederiksbergense* in a two-phase partitioning bioreactor system. *Bioresource Technology*, 99(7), 2694–2698.
- [26] Zilouei, H., Guieysse, B., Mattiasson, B. 2008. Two-phase partitioning bioreactor for the biodegradation of high concentrations of pentachlorophenol using *Sphingobium chlorophenolicum* DSM 8671. *Chemosphere*, 72(11), 1788–1794.
- [27] MacLeod, C. T., Daugulis, A. J. 2003. Biodegradation of polycyclic aromatic

hydrocarbons in a two-phase partitioning bioreactor in the presence of a bioavailable solvent. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62(2-3), 291-296.

[28] Tomei, M. C., Annesini, M. C., Piemonte, V., Prpich,

G. P., Daugulis, A. J. 2010. Two-phase reactors applied to the removal of substituted phenols: comparison between liquid-liquid and liquid-solid systems. *Water Science & Technology*, 62(4), 776-782.

Evaluation of Tractor-Trailer Combination Braking Performance in Different Operating Conditions

Hakan AYKAN¹, Kazım ÇARMAN², Eyüb CANLI³, Şerafettin EKİNCİ³

¹Selcuk University, Natural and Applied Sciences Institution, Agricultural Machinery, 42130, Konya, Türkiye

²Selcuk University, Agriculture Faculty, Agricultural Machineries and Technologies Engineering Department, 42130, Konya, Türkiye

³Selcuk University, Technology Faculty, Mechanical Engineering Department, 42130, Konya, Türkiye

(Alınış / Received: 18.10.2022, Kabul / Accepted: 07.12.2022, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

Agricultural tractor,
Braking,
Deceleration,
Trailer

Abstract: In the trials of the present work, a double-axle trailer with a carrying capacity of 6 tons and a hydraulically effective mechanical brake were used as a tractor towed car. There is a hydraulic brake system on each axle of the agricultural trailer. In order to separate the brake system on the axles from each other, a hydraulic mechanically controlled 2/2 directional control valve was mounted on both hydraulic brake system inlets. The study was carried out at constant speed (25 km h⁻¹), on stabilized road conditions, with 4 different braking modes and 4 different trailer loads. On stabilized ground, the braking acceleration (deceleration) of the tractor (without trailer) is 5.51 m s⁻². The braking acceleration of the combination is 2.15 m s⁻² under the condition that the trailer's carrying capacity was 30% more loaded and without brakes, and the braking acceleration of the combination was 3.26 m s⁻² when braking on both axles (4 wheels). The deceleration of the combination was above 3.5 m s⁻² under the condition of braking on both axles at the rated load of the agricultural trailer, while it was below the standard value in other braking approaches.

Traktör-Römork Kombinasyonunun Farklı Çalışma Koşullarında Frenleme Performansının Değerlendirmesi

Anahtar Kelimeler

Tarımsal traktör,
Frenleme,
Yavaşlama,
Treyler

Öz: Bu çalışmadaki denemelerde 6 ton taşıma kapasiteli çift dingilli, hidrolik etkili mekanik frenli ve traktörle çekilir römork kullanılmıştır. Tarım römorkunun her iki dingiline de hidrolik fren sistemi bağlanmıştır. Dingillerdeki fren sistemini birbirinden ayırmak amacıyla, her iki hidrolik fren sistemi girişine birer adet hidrolik mekanik kumandalı 2/2 yön kontrol valfi monte edilmiştir. Çalışma sabit hızda (25 kmh⁻¹), stabilize yol koşullarında, 4 farklı frenleme şekli ve 4 farklı römork yükünde yürütülmüştür. Stabilize zeminde sadece traktörün (römorksuz) frenleme ivmesi 5.51 ms⁻² olarak bulunmuştur. Römorkun taşıma kapasitesinin %30 daha fazla yüklü olduğu ve frensiz olduğu koşulda kombinasyonun frenleme ivmesi 2.15 ms⁻², her iki dingilde (4 tekerlekte) frenleme yapıldığı koşulda ise kombinasyonun frenleme ivmesi 3.26 ms⁻² olmuştur. Kombinasyonun frenleme ivmesi, tarım römorkunun anma yükünde her iki dingilde frenleme yapılması koşulunda 3.5 ms⁻² üzerinde iken diğer frenleme uygulamalarında standartlardaki referans değerinin altında kalmıştır.

1. Introduction

Fundamental power source of the agricultural mechanization is agricultural tractor with no doubt. Tractor in etymological manner means a machine that

pulls something. However, agricultural tractors are special vehicles that are adapted to special conditions of connections between agricultural fields and civilized areas, unlike commercial tractors such as trucks. One of the equipment/machineries that is used

together with agricultural tractors is agricultural trailers. Agricultural trailers are intensively used in transportation of agricultural goods from farms and fields to storages, depots, or process facilities while about 50% of annual tractor usage is spent for transportation [1]. Considering present tractor and trailer numbers in Turkey, one trailer exists for each tractor in the country [2,3].

Recently, changes have been realized in type approval regulations of agricultural tractors in our country and European Union countries, parallel to the increase in travel speeds of agricultural tractors. Modifications are done on numerous and variable components and systems of the agricultural tractors due to the and depending to the increasing travel speed capacities of the agricultural tractors. One of those components, and arguably the most important one, is the braking systems. The braking acceleration (deceleration) value of 2.5 m s^{-2} according to the outdated version of standard for agricultural trailers in our country [4], was increased to 3.5 m s^{-2} .

Brakes are one of the most important systems in a vehicle for a safe travel. The drive control system that lowers the vehicle travel speed and stops when desired is named as brake system. Therefore, high reliability and durability are sought from brake system of a vehicle. A vehicle should have the ability to decelerate and stop at every road and weather condition, in a rapid and safe manner. In our country, separate brake system of trailers from agricultural tractors, and manual braking necessity are serious problems relating to the braking safety of agricultural tractor trailer combinations. Most of the times, all braking task is borne by the agricultural tractor, reducing the braking effectiveness. In an emergency situation, simultaneous braking of the combination by the operator of agricultural tractor, using the brake pedal of the tractor and the brake lever of the trailer is unlikely. The braking system of the trailers are mainly activated by a hand lever. This mentioned circumstance necessitates a combined brake system for the agricultural tractor and trailer combination, which trailer brakes and tractor brakes can be activated from a single activation center in an emergency situation, while enabling separate braking for parking purposes [5,6].

When a vehicle is desired to be slowed down or stopped, vehicle inertia acts against those decision due to the conservation of momentum. Therefore, a force is needed to achieve braking action. This force can only be attained by the friction between the wheel of the vehicle and the road surface. In order to create a friction force, the relative motion of the wheels to the road surface should be lower than the vehicle speed. The brake systems, therefore, tries to lower the rotational speed of the vehicle wheels. In terms of conservation of energy, this process can be explained by energy conversion. Brake systems convert vehicle

kinetic energy to heat, and eventually stop vehicles. Kinetic energy of the vehicle, is on the other hand, depends on vehicle mass and speed. The mass of the vehicle is directly and linearly proportional with the vehicle kinetic energy while the kinetic energy is proportional to the square of vehicle speed. In case of a twofold increase in vehicle speed leads to four times higher vehicle kinetic energy. Brake system is desired to overcome the vehicle inertia and consume the momentum. Accordingly, brake power should be much higher than the engine power. One rule of thumb is that brake power should be at least 8 times higher than the engine power of a vehicle [2,3].

At the instance of an emergency braking, time periods until stopping instance of the vehicle are listed as [7]:

- Instance of perceiving the danger
- Time period for driver decision making
- Time period for driver action initiation
- Time period for driver foot to reach the brake pedal
- Time period for brake mechanism to initiate
- Time period of brake force to act
- Time period for brake force to process
- Time period for brake force to reach its maximum

The vehicle continues to travel during braking, for all above mentioned time periods, depending on road and tire conditions, vehicle type, and brake system effectiveness (Figure 1).

Ahokas and Kosonen [8] investigated braking behavior of agricultural tractor and unbalanced (single or double axel without the ability of stand still at unconnected state) trailer in theoretical and experimental manners. The authors state that using ratio between the axle load and acceleration ratio for brake performance in terms of brake torque is more appropriate, and they favor this term for using as a performance indicator. In the mentioned work, the authors determine that engine speed and size of hydraulic cylinder have only 0.05 s portion in the total brake latency, latency time appears to be around 0.2 to 0.3 s, and the real problem is the trapped air in the hydraulic cylinder that may lead to latencies as much as 1 s. Hardness of determining braking distance and measurement of braking forces directly are mentioned in the paper of Bayrakçeken and Düzgün [9], while the authors calculate braking distances and deceleration values of vehicles with different travel speeds by using various mathematical expressions in the literature. Additionally, the authors state that friction relationship between the tire and the road is more effective in terms of mathematical modelling instead of friction coefficient and force between the brake linings and discs. Static and dynamic braking effectiveness values are examined for combination of an agricultural tractor and trailer with impact type mechanical brake system, double axel, and a capacity of 3 t by Örnek and Demir [10]. The distance for

stopping slightly increases as braking deceleration slightly decreases depending on the carried load value. The authors state that travel speed of the tractor-trailer combination has the major effect on the braking effectiveness.

According to the surveyed national and international related scientific literature, no significant and similar reports has been encountered. Therefore, this work publishes new and original experimental data that can be utilized by scholars and industry members. The main aim of the present paper is to produce and evaluate scientific data on operational effectiveness of two axle agricultural trailer braking systems, which have hydraulic braking systems, and contribute reduction of traffic accidents that are attributed to the braking performance, considering the increase in travel speeds of agricultural tractor trailer combinations.

2. Material and Method

During the experiments, NewHolland TD 110D branded agricultural tractor was used, which is located in Faculty of Agriculture, Selcuk University. There is effective operation opportunity with the equipment that are tied by hydraulics thanks to the six-outlet hydraulic power supply. Five unit of oil bath discs that are mounted to the axle bar of differential gear box exist in that tractor that uses disc-hydraulic type brake system. Commanding each disc type brake can be done by separate pedals or mechanical steers. The pedals can be connected to each other when it is necessary for on-road conditions. Park brake is controlled by a mechanical lever and acts by the service brake. Technical specifications of the agricultural tractor for the experiments are given in Table 1.

On the trailer side, an agricultural trailer that is pulled with tractor and that has 6 t carriage capacity, tire wheels, double axles, leaf springs, sheet metal case, hydraulic effective mechanical brakes, damper operation towards rearwards was used during the experiments. Each axle of the agricultural trailer has hydraulic brake system. Wheel hubs and drums of the brake systems were made of different casting irons, and their internal surfaces were processed with turning in lathe. Technical specifications of the agricultural trailer are provided in Table 2.

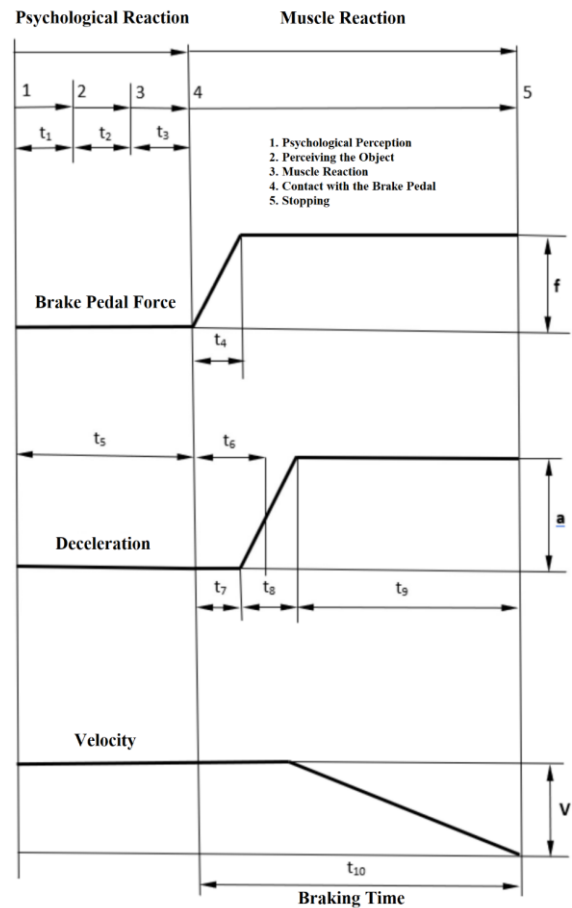


Figure 1. Decomposition of the braking [7]

Table 1. Technical specifications of the agricultural tractor for the experiments (TD 110 D NewHolland)

Fuel Type	Diesel
Number of Cylinders	4
Power	110 hp at 2300 rev min ⁻¹
Torque	430 Nm 1400 rev min ⁻¹
Cylinder Volume	3908 cm ³
Clutching	Dry type, double plate
Transmission	12 forward 12 rear
Brake System	Oil bath and 5 discs
Front Tire Inflation Pressure	1.7 bar
Rear Tire Inflation Pressure	1.6 bar
Weight	3900 kg
Axle Distance	2422 mm
Width of the Frontal Axle	1787-2180 mm
Width of the Rear Axle	1628-2028 mm
Length	4115 mm
Height	2657 mm
Weight on the Frontal Axle	1560 kg
Weight on the Rear Axle	2340 kg
Size of the Frontal Tire	13.6.R28
Size of the Rear Tire	16.9.R38

There are two hydraulic piston-cylinder mechanisms that are connected to braking cranks at front and rear axles of the agricultural trailers. Those mechanisms are simultaneously operated for the brake systems on the two axles by the hydraulic oil supply from the tractor hydraulic fluid pump.

Table 2. Technical specifications of the agricultural trailer

Total Length	5800 mm
Total Width	2100 mm
Total Height	2180 mm
Soil Space	390 mm
Distance of the Case Bottom from the Ground	1180 mm
Trace Width	1550 mm
Case Dimensions without Additions	4220×1920×60 mm
Axle Distance	2500 mm
Radius of the Minimum Trace Circle	3275 mm
Radius of the Minimum Turning Circle	3450 mm
Self-Weight	1950 daN
Empty Weight on the front axle	1000 daN
Empty Weight on the rear axle	950 daN
Useful Load	6000 daN
Lining Length	320 mm
Lining Width	50×6 mm
Lining Thickness	6 mm

Hydraulic mechanic commanded 2/2 direction control valve was used for each brake system on each axle of the agricultural trailer that was used during the experiments, in order to arrange braking options as trailer front axle braking, trailer rear axle braking, trailer double axel braking, and no trailer braking, by splitting the brake systems from each other. By this way, independent braking at the front or rear brakes can be done for a braking in desired time.

In order to determine the braking effectiveness of the agricultural trailer for steady static conditions, a special test bench was prepared. This mentioned test is actually examining the brake equipment of the trailer for resting on slopes. Since regulations impose a limit for road slopes, a maximum 70% of the weight per wheel with a brake equipment acts as a force that creates torque to rotate the wheels. This kind of scale was proposed by [10,11]. The scale is an approximation that enable evaluation of the static brake torque of a brake equipment. The mentioned test bench consists of a moment arm of 1000 mm length, a digital scale that is arranged to show the force, a workshop hoist, and a hydraulic jack. The calculation of static braking moment is done according to equation (1) [10,11].

$$M_d = 0.7m \times R_{et} \quad (1)$$

In equation (1), M_d is the minimum required braking moment or torque for the wheel to initiate turning in (Nm), m is the weight that is distributed to each wheel in (N), and R_{et} is the effective tire radius in (m). Figure 2 shows the test bench for determining static brake torque.

Resolution of the scale that was used for determining the static brake torque is 100 g while percentage systematic error of the scale is rated as 1%. The braking period time during experiments was detected by means of a digital stopwatch, and a speed radar branded as Dickey John DJCMS200 and mounted on

the tractor was used during experiments to actual travel speeds for all tested conditions. Resolution of the stopwatch was 10^{-2} s while it's error ratio is ignored in respect of engineering scale of the investigation. Speed indicator has a resolution of 10^{-1} m·s⁻¹ and its rated error is 0.5% in the measurement range.

**Figure 2.** The test bench for measurement of the static brake torque

Correlation between travel speed (velocity), travelled distance and acceleration (or deceleration) can be expressed as in equation (2) and (3).

$$a = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (2)$$

$$V = \frac{\Delta S}{\Delta t} \quad (3)$$

In equation (2) and (3), a stands for acceleration or deceleration of the travelling object, while ΔV is the difference in travel speed and Δt is the passed time during the event. In a similar manner, ΔS indicates the distance between the measurement points. Unit homogeneity is essential for all mathematical expressions and SI units are used in the present work.

The work was carried in two phases: In the first phase, static braking effectiveness was theoretically calculated, and in the second phase, static and dynamic braking effectiveness values were determined experimentally. Braking deceleration was tested for unloaded, 4200 kg, 6000 kg, and 7800 kg loaded conditions of the agricultural trailer. Prior to the experiments, 30 km·h⁻¹ travel speed for the initiation point of the braking was planned. However, extreme jack-knifing was observed in the preliminary tests and therefore, the travel speed was reduced to 25 km h⁻¹ for the initiation of the braking. Totally 16 different braking scenarios were assessed by the combination of four different braking strategy and four different agricultural trailer loads. Variance analyses were also conducted in order to determine the level of effects for dependent parameters of braking type and trailer loads on independent parameters such as braking deceleration, time, and distance.

3. Results

The comparison of calculated static braking moment and experimentally determined static braking moment, in the context of the present work, is introduced in Figure 3. The experimental static braking moment is above the theoretical one, as expected, since the theoretical one marks the minimum required value while the experimental one shows much higher capacities due to safety factor. The measured braking moment is 1920 Nm while the theoretical limit is changing between 309 to 1459 Nm. On the other hand, Demir and Çarman [11] calculated braking moment between 824-1063 Nm for an impact brake type system in agricultural trailers with impact brakes, and 20 to 30 mm impact stroke. Therefore, the calculated values as well as the measured one are deemed as valid and logical. As a conclusion for the static braking test, it is seen that trailer brakes have a static effectiveness greater than required minimum value with a significant safety factor.

For the second phase of the investigation, different braking scenarios by the combination of different braking strategies and loading decisions are compared by graphical presentation and qualitative evaluations. The braking deceleration values change between 2.15 and 4.76 $m \cdot s^{-2}$ for the different combinations. The agricultural tractor without a trailer gave a braking deceleration value of as 5.51 $m \cdot s^{-2}$ by the measurement during the tests. The lowest deceleration values are realized for the no-brake trailer scenario (Figure 4). Also, the loading amount of the agricultural trailer and the reduction in the braking deceleration of the agricultural tractor-trailer couple seem correlated to each other in a directly proportional manner. For the case of rear axle braking of the trailer, the correlation between the trailer loads and the reduction in deceleration values persist. Although the deceleration values of rear axle braking are higher than the no trailer braking scenario, the trend of decrease of the deceleration with the increasing load value is similar. Also, the braking deceleration by braking without the trailer brakes or trailer rear braking was less than the single agricultural tractor braking at a rate of 30 to 50% on stabilized ground. There is a significant improvement in braking deceleration when trailer front braking is adopted comparing to no trailer braking and trailer rear braking scenarios. However, the improvement become less significant after 6 t load value. On the other hand, by the double axel trailer braking, not only the braking deceleration values of the agricultural tractor-trailer couple become closer to the single agricultural tractor braking (without the trailer) but also the improvement is still significant for all load values of the trailer. The variance analysis indicate that both the load of the agricultural trailer and the braking strategies have a significant impact on the braking effectiveness of the couple ($P < 0.05$). Experimentally attained results and data are low at a

rate of 25 to 50% comparing to the theoretically calculated data of Nastasoiu and Ispas [12]. The cited work is a theoretical one and does not include factors such as slippage, irregularities that may emerge due to the real-world road conditions and experimental uncertainties. Also, load is not considered in the mentioned reference. Koyuncu [13] found average 3.01 $m \cdot s^{-2}$ braking deceleration depending on the increasing load on the tractor tow hook, in the study that the author used a single axle three tones agricultural trailer. Braking deceleration of the agricultural tractor-trailer couple decreases as nominal load amount of the trailer increases as stated in the paper of Örnek and Demir [10] who used a double axel balanced agricultural trailer. This means that the couple needs more time and more distance to stop. The braking deceleration of the agricultural tractor-trailer combination/couple is stated as about 2 $m \cdot s^{-2}$ for difference operational conditions.

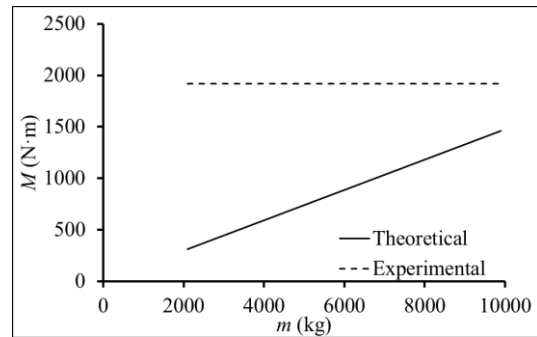


Figure 3. Comparison of theoretical and experimental static brake moment values.

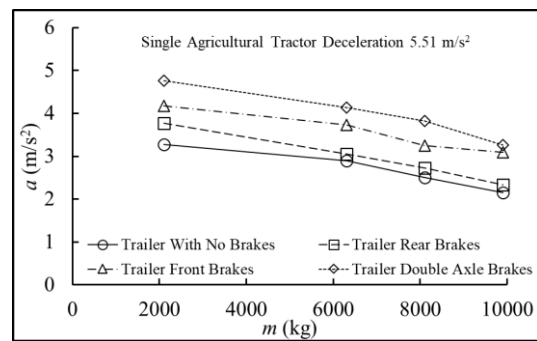


Figure 4. Deceleration values of the combination for different braking strategies.

The time for stopping the tractor-trailer couple changes between 1.46 to 3.23 s for different braking scenarios and loads (Figure 5). In accordance with the deceleration results, best to worst performing braking scenarios are trailer double axel braking, trailer front axle braking, trailer rear axle braking, and no trailer braking, respectively. As expected, carried load on the trailer increases stopping time. The single agricultural tractor can stop in 1.26 s where the couple with no trailer brakes able to stop in 3.23 s, which is not acceptable in terms of work safety, regulations, and standards. About 150% longer stopping time with no trailer brakes becomes lower and close to the single agricultural tractor stopping time as trailer double

axle braking strategy is adapted. It is thought that mentioned facts justify the cost of trailer double axle braking.

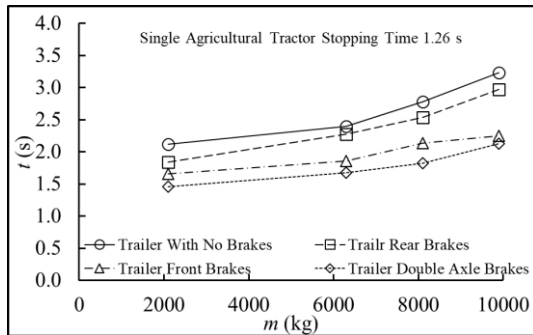


Figure 5. Stopping time of the combination for different braking strategies.

Figure 6 quantifies the stopping distance for all braking strategies and carried loads by the trailer. The stopping distance of the couple changes between 5.1 and 11.22 m for different braking strategies and carried loads. The single agricultural tractor is able to stop at 4.38 m distance. The distance for stopping reduces about 35% by trailer double axle braking comparing with the no trailer braking scenario. Braking scenarios changes the stopping distance at a rate of 30% while the carried load changes stopping distance at a rate of 50%. This also shows the importance of regulations for the carried load.

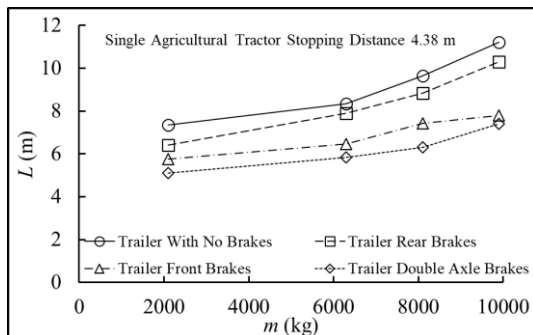


Figure 6. Braking distance of the combination for different braking strategies.

4. Discussion and Conclusion

In this work, the agricultural tractor-trailer couple/combination braking effectiveness is investigated for transportation issue, considering different braking scenarios, and carried loads by the trailer. Different trailer hydraulic braking strategies are introduced and evaluated for the first time.

The main features of the work are; emphasizing braking safety risks associated with agricultural tractor trailer couple during transport of agricultural goods or any other mass with relatively high speeds; utilizing existing technology and exhibiting an example of brake system adaptation to the trailer; and quantifying the proposed brake system performances.

Following essential conclusions can be asserted, considering the standards and regulations:

1. The results justify the cost of trailer double axle hydraulic braking strategy due to the work safety.
2. Carried load on the trailer has more impact on braking effectiveness than the braking strategy and therefore, regulations on the permissible carried loads is stressed out.
3. Trailer double axle hydraulic braking assures deceleration values of agricultural tractor-trailer couple is being compatible with the standards.
4. As an alternative, trailer front axle braking should be preferred over rear axle braking.
5. Presently, the trailer brakes are operated by parking lever manually. However, for convenience and safety, trailer brakes should be activated from a single center with the tractor brakes.
6. In the context of the work, interviews with related technical agricultural tractor maintenance services reveal that tractor brake systems degrade earlier than expected due to insufficient or no trailer brakes.
7. The role of insufficient braking strategies attributed to the agricultural tractor-trailer couple is uncertain, referring to the readings and interviews on work safety and work accidents, in the context of the present work. Farmers seem not to care importance of trailer brakes due to relatively low travel speeds of the couple ($40 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$).

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Altintas, N. 2015. Economic analysis of agricultural tractor usage in Eskisehir city agriculture businesses. Ankara University, Ph.D., Ankara, Turkiye. (in Turkish - Original Title: Eskisehir ili tarim isletmelerinde traktor kullaniminin ekonomik analizi)
- [2] Aykan, H. 2021. Evaluation of braking effectiveness in combination of tractor and two axle trailer, Selcuk University. Selcuk University, M.Sc., 75 pages, Konya, Turkiye. (in Turkish - Original Title: Iki dingilli tarim arabasinin traktorle kombinasyonunda frenleme etkinliginin degerlendirilmesi)

- [3] Aykan, H., Ekinci, S., Carman, K. 2021. A test scheme for braking performance assessment of tractor trailer combination regarding current regulations. International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'21), November 18-20, Konya, Turkiye, 432-436. <https://icente.selcuk.edu.tr/past-conferences>
- [4] Anonymous, 2015. Agricultural Trailers. TSE 585 (Standard), Ankara, Türkiye. (in Turkish - Original Title: Tarım romorklari)
- [5] Dwyer, M. 1970. The braking performance of tractor-trailer combinations. Journal of Agricultural Engineering Research, 15(2), 148-162. [https://doi.org/10.1016/0021-8634\(70\)90086-7](https://doi.org/10.1016/0021-8634(70)90086-7)
- [6] Bayrak, E., Karabulut, A. 2001. An investigation on increasing single axle agricultural trailer brake effectiveness. Afyon Kocatepe University Natural and Engineering Sciences Journal, 1(2), 109-118. (in Turkish - Original Title: Bir dingilli tarım arabalari fren etkinlik derecesinin artırılması üzerine bir araştırma)
- [7] Hoffmann, H. 1986. *Über die Bremssicherheit landwirtschaftlicher züge auf der strasse und im gelände: Bericht aus dem Fachgebiet Fahrzeugtechnik der TH Darmstadt*, VDI-Verlag.
- [8] Ahokas, J., Kosonen, S. 2003. Dynamic behaviour of a tractor-trailer combination during braking. Biosystems Engineering, 85(1), 29-39. [https://doi.org/10.1016/S1537-110\(03\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S1537-110(03)00035-7)
- [9] Bayrakceken, H., Düzgün, M. 2005. Analysis of braking efficiency and braking distance for vehicles. Polytechnic Journal, 8(2), 153-160. (in Turkish - Original Title: Tasitlarda fren verimi ve frenleme mesafesi analizi)
- [10] Ornek, M. N., Demir, F. 2011. Determination of static and dynamic braking effectiveness of double axel agricultural trailer. Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences, 25(3), 104-109. (in Turkish - Original Title: İki dingilli tarım arabasının statik ve dinamik durumda frenleme etkinliğinin belirlenmesi)
- [11] Demir, F., Carman, K. 1996. Calculation of braking effectiveness of domestically manufactured double axel agricultural trailers for static state. Selcuk University Faculty of Agriculture Journal, 10(12), 106-113. (in Turkish - Original Title: Yerli yapım çift dingilli tarım arabalarının statik durumda frenleme etkinliğinin saptanması)
- [12] Nastasoiu, M., Ispas, N. 2014. Comparative analysis into the tractor-trailer braking dynamics: tractor with single axle brakes, tractor with all wheel brakes. Central European Journal of Engineering, 4(2), 142-147. <https://doi.org/10.2478/s13531-013-0155-0>
- [13] Koyuncu, T. 1992. *An investigation on increasing effectiveness of impact brakes in single axle agricultural trailers*. Ankara University, M.Sc., Ankara, Turkiye. (in Turkish - Original Title: Bir dingilli tarım arabalarında carpma fren etkinliğinin artırılması üzerinde bir araştırma)

KÜTÜPHANE YAPILARINDA MİMARİ ESNEKLİK GEREKSİNİMİNİN DICLE ÜNİVERSİTESİ ALİ EMİRİ MERKEZ KÜTÜPHANESİ'NDE ANALİZİ

Gül Şebnem TUTAL^{*1}, Fatma Demet AYKAL¹

¹ Dicle Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 21200, Diyarbakır, Türkiye

(Alınış / Received: 27.10.2022, Kabul / Accepted: 16.01.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Mimari,
Esneklik,
Tasarım,
Kütüphane,
Üniversite

Öz: Yapılardaki değişim ihtiyacının hiç bitmemesi sonucu esneklik kavramı ortaya çıkmıştır. Yapıların aktif olarak kullanılabilmesi için uygun düzenlemelerle değişen koşullara uyum sağlayabilmesi gerekmektedir. Yaşam boyu devam eden eğitimin önemli bir parçası olan kütüphanelerde değişen teknoloji ve eğitim sistemi sonucu mimari açıdan yetersizlikler ortaya çıkmıştır. Yetersizliklerin mevcut yapı korunarak giderilebilmesi için esnekliğin sağlanması gerekmektedir. Bu bağlamda çalışma alanı olarak seçilen Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'nin güncel gereksinimler doğrultusunda kullanıcının isteklerini ne ölçüde karşıladığı araştırılmıştır. Çalışmada literatür araştırması, yerinde inceleme ve fotoğraflama yöntemlerinden yararlanılmıştır. Yapıda esneklik gerektiren alanların tespit edilmesi için kullanıcı ölçeğinde değerlendirme yapılmıştır. Bu doğrultuda elektronik ortamda Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'nin kullanıcılarına, Likert ölçek türüne göre hazırlanan anket uygulanmıştır. Anketten elde edilen veriler istatistik programı "IBM SPSS 26" ile analiz edilip değerlendirilmiştir. Araştırmanın bulgularında, az kullanılan alanların esnek tasarım yaklaşımıyla yapıya yeniden kazandırılması gerektiği, sık kullanılan alanların da kullanıcı ihtiyaç ve isteklerine göre düzenlenip genişletilmesi gerektiği görülmüş ve önerilerde bulunulmuştur.

ANALYSIS OF THE NEED FOR ARCHITECTURAL FLEXIBILITY IN LIBRARY BUILDINGS: DICLE UNIVERSITY ALİ EMİRİ CENTRAL LIBRARY

Keywords

Architecture,
Flexibility,
Design,
Library,
University

Abstract: The concept of flexibility has emerged as a result of the fact that the need for change in structures never ends. In order for the structures to be actively used, they must be able to adapt to changing conditions with appropriate arrangements. Architectural inadequacies have emerged as a result of changing technology and education system in libraries, which are an important part of lifelong learning. Flexibility must be provided in order to eliminate inadequacies by preserving the existing structure. In this context, the extent to which Dicle University Ali Emiri Central Library, which was selected as a study area, meets the user's requests in line with current requirements was investigated. In the study, literature research, on-site examination and photographing methods were used. In order to identify the areas requiring flexibility in the structure, an evaluation was made at the user scale. In this direction, an electronic questionnaire prepared according to the Likert scale type was applied to the users of Dicle University Ali Emiri Central Library. The data obtained from the questionnaire were analyzed and evaluated with the "IBM SPSS 26" statistical program. In the findings of the study, it was seen that the underused areas should be reintroduced to the structure with a flexible design approach, and the frequently used areas should be arranged according to the needs of the user.

*İlgili yazar: sebnemtutal@gmail.com

1. Giriş

Geçmişten günümüze kadar kullanıcı gereksinimleri ve istekleri değişim göstermiştir. Mekân kullanımı da bu ihtiyaç ve isteklere göre şekillenmiştir. Değişiklik ihtiyacının hiç bitmemesi sonucu esneklik kavramı ortaya çıkmıştır. İhtiyaçlar kullanıcı kaynaklı olabildiği gibi yapı kaynaklı da olabilmektedir. Değişen koşullar ve yeni işlevlere bağlı ihtiyaçlara cevap vermeyen yapılar aktif olarak kullanılamasalar da yapısal ömürlerini doldurmadıkları için fiziksel olarak varlıklarını devam ettirirler. Fiziksel varlığını devam ettiren yapının değişikliklere açık olması önem taşımaktadır. Böylece uygun düzenlemelerin yapılmasıyla işlevini kaybetmiş yapılar tekrar kullanılabilir hale getirilerek hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik sağlanır. Esnek tasarım yaklaşımıyla tasarlanmış yapılar bu sürdürülebilirliğin sağlanmasında önemli rol oynar. Esneklik, kullanıcıyı tasarıma dahil eden, ihtiyaçların ve isteklerin ileride değişebilme olasılıklarının ele alındığı bir tasarım anlayışıdır. Bu kavram göz önünde bulundurularak değişebilir ve dönüşebilir tasarımların yapılmasının, ileride yaşanabilecek problemleri çözmek için bir yol gösterici olacağı düşünülmektedir [1].

Tasarım süreci genellikle ihtiyaç programının belirlenmesiyle başlamaktadır. İlerleyen yıllarda bu ihtiyaçların değişebilme ihtimalinin göz önünde bulundurulmasıyla esnek tasarım anlayışı devreye girmektedir. Mekânın esnek olması, tasarımda ve kullanımda kolaylık sağlayacağı gibi tasarımın kalitesini de arttıracaktır. Yapı elemanları, donatı elemanları ve mobilyaların değişime uyumlu şekilde tasarlanması kullanıcının mekân içerisinde ihtiyaçlarına göre alternatif çözümler üretebilmesini sağlamaktadır. Bu elemanların sürdürülebilirliği, işlevini uzun süre boyunca kaybetmeyeceği fakat teknolojinin gelişmesiyle birtakım değişikliklere uğrayabileceği düşünülen birçok yapı için önemlidir. Bunların içinde eğitim yapıları da ayrı bir öneme sahiptir.

İnsan yaşamında sürekliliği olan eğitim sürecine katkıda bulunan kurumlardan biri de kütüphanelerdir. Kütüphaneler, halk kütüphaneleri, araştırma kütüphaneleri, eyalet kütüphaneleri, üniversite ve okul kütüphaneleri gibi birçok çeşidi olan kurumlardır. Bunların arasında üniversite kütüphaneleri eğitime ve bilime katkı sağlayan en önemli kurumlardan biridir [2].

Teknolojinin gelişimiyle beraber kütüphane yapılarındaki mimari esneklik gereksinimi de artmıştır. Kütüphanelerin temel fonksiyonu aynı kalsa da kullanıcı profili ve kullanıcı isteklerinde birçok değişim olmuştur.

1.1. Problem

Günümüzde kullanıcıların isteklerinin değişim hızı giderek artmaktadır. Kütüphane yapıları tasarımında yalnızca güncel ihtiyaç programına uygun tasarım yapılması yeterli olmamaktadır. İlerleyen senelerde nüfusun, kullanıcı profiline ve mekân gereksinimlerin farklılaşabileceği buna bağlı olarak farklı ihtiyaçların ortaya çıkabileceği de düşünülüp buna göre tasarım yapılması gerekmektedir. Bu gereklilikler var olan kütüphane yapılarının adaptasyonu için de geçerlidir. Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi de bu tür yapılardan biridir. Yapımına 2008 yılında başlanmış 2011 yılında tamamlanmıştır. Günümüzde aktif olarak kullanılmaya devam edilen kütüphanede tasarlandığı günden bugüne kadar birçok yeni ihtiyaç ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda kütüphanenin bazı bölümleri de işlevsiz hale gelmiştir. Çalışmada, Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'nin güncel gereksinimler doğrultusunda değişebilir kullanıcının isteklerini karşılayıp karşılayamadığı araştırılmıştır. Böylece yeni kütüphane tasarımlarında hangi alanlarda daha çok değişim olduğu ve hangi kısımlarda esnekliğin gerekli olacağı vurgulanmıştır.

1.2. Amaç ve önem

Esneklik, yapıların kullanımında meydana çıkan dönüşümlerde önemli bir konudur. Yalnızca dönüşüm esnasında değil kullanım esnasında da esnek çözümler kullanıcının performansını ve verimliliğini etkilemektedir. Teknolojinin gelişimiyle birlikte kütüphane yapılarında mimari açıdan olması gereken fiziksel ve psikolojik ortam düzenlemelerinin esnek kullanım açısından yetersiz olduğu görülmektedir. Çalışmanın amacı, fiziksel varlıklarını devam ettiren ama işlevsel olarak kullanıcı ihtiyaçlarının hepsine yanıt veremeyen kütüphane yapılarında esneklik gerektiren alanların tespit edilip, bu alanların tasarımında esnekliğin sağlanması için yapılması gerekenlerin belirlenmesidir. Bu çalışmayla kullanıcının zaman içinde ihtiyaç duyacağı yeni fonksiyonlara yanıt verebilecek esneklik özelliği olan kütüphane yapılarının tasarımına katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada, literatür araştırması, yerinde inceleme ve fotoğraflama yöntemlerinden yararlanılmıştır. İncelenen yapının vaziyet planları, kat planları ve görünüşleri Elektronik Kamu Alımları Platformu'ndan alınmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında gerekli tanımlamalar ve açıklamalar yapılmış, mimari esneklik gereksinimi detaylı anlatılmıştır. Daha sonra seçilen kütüphane yapısı esneklik bağlamında analiz edilip öneriler sunulmuştur. Alan çalışması bölümünde Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesinin mimari projelerine ulaşıp yerinde gözlem yapılarak kullanım esnekliği incelenmiştir. Kullanıcı ölçeğinde değerlendirme, etik kurul onayı

alındıktan sonra, elektronik ortamda kütüphane kullanıcılarına yönelik oluşturulan anket ile yapılmıştır. Anket formu, kullanıcıların demografik özelliklerini, kütüphane birimlerinin kullanım yoğunluğunu ve kullanıcıların görüşlerini tespit etmeye yönelik üç bölümden oluşmuştur. İlk bölüm kullanıcıların demografik özellikleri belirlemeye yöneliktir. İkinci ve üçüncü bölüm ise kütüphane birimlerinin kullanım yoğunluğunu ve kullanıcıların görüşlerini/beklentilerini tespit etmeye yönelik hazırlanmıştır. Anketten elde edilen veriler istatistik programı "IBM SPSS 26" ile frekans, yüzde ve aritmetik ortalama analizi yapılarak değerlendirilmiştir. Anketin ikinci ve üçüncü bölümünde 5'li Likert ölçek kullanılmıştır. 5'li Likert ölçekte "1-Kesinlikle Katılmıyorum, 2-Katılmıyorum, 3-Kararsızım, 4-Katılıyorum, 5-Kesinlikle Katılıyorum" ve "1-Hiçbir Zaman, 2-Nadiren, 3-Bazen, 4-Çoğu Zaman, 5-Her Zaman" olmak üzere 5'er seçenek kullanılmıştır. Cevapların değerlendirilmesi için puan aralığı hesaplanmıştır. Puan aralıkları ve karşılık gelen seçenekler Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. 5'li Likert ölçeğe göre değerlendirme aralıkları

Puan Aralığı	Seçenek
1,00-1,80	Kesinlikle Katılmıyorum / Hiçbir Zaman
1,81-2,60	Katılmıyorum / Nadiren
2,61-3,40	Kararsızım / Bazen
3,41-4,20	Katılıyorum / Çoğu Zaman
4,21-5,00	Kesinlikle Katılıyorum/ Her Zaman

2.1. Etik beyanı

Bu bilimsel çalışmada anket sorularının uygulanması öncesinde Dicle Üniversitesi Sosyal ve Beşeri Bilimler Etik Kurulunun 17.06.2022 tarihli ve 164 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır.

2.2. Esnekliğin Tanımı

Mimaride esneklik kavramı 1950'lerden itibaren literatüre girmiştir. Bu yıllardan itibaren yapılarda kalite kriterleri arasına esneklik kavramı da dahil edilmeye başlanmıştır. Değişime ve modern yaşama uyum sağlayabilecek yapıların tasarlanması teknolojinin gelişim hızına paralel olarak önemini arttırmıştır.

Kullanıcı ihtiyaçlarıyla mekân arasındaki ilişkinin doğru sağlanabilmesi, mekân düzenlemesinin değişen koşullara ve işleve teknik açıdan uyumu amacıyla ortaya çıkan en önemli kavram "esneklik" kavramıdır [1].

Tanım olarak esneklik kavramı, kolaylıkla ayarlanabilme veya değiştirilebilme özelliklerine sahip, sonradan meydana gelen farklı durumlara uyum sağlayabilme olarak ifade edilebilir. Başka bir tanımda esneklik, değişik durum ve koşullara uyum sağlayabilme yeteneği ya da kapasitesi olarak nitelendirilebilir [3].

Mimari esneklikte en önemli nokta mimari ürün ve kullanıcı gereksinimleri arasındaki karşılıklı ilişkinin zamanla bozulmasının önüne geçmektir. Bu konuda çeşitli tanımlamalarda bulunulmuştur (Tablo 2).

Tablo 2. Esneklik tanımları

Tapan [4]	Aynı tasarım biriminin yapı sisteminde değişikliğe sebep olmadan kullanıcı ihtiyaçlarına cevap verebilmesi ve aynı mekânın birçok işlev için kullanılabilmesi olarak tanımlamıştır
Turan [5]	Turan esneklik kavramını, taşıyıcı elemanların genel düzenini bozmadan, yeniden düzenleme, yeni organizasyonlara elverişli olma kapasitesi olarak tanımlamaktadır.
Dluhosch [6]	Dluhosch esnekliği, sistemin temelini değiştirmeden şartları değiştirme becerisi olarak tanımlamaktadır.
Maccreeanor [7]	Esnekliğin bitmeyen bir değişiklik anlamına gelmediğini ve en başından esneklik göz önünde bulundurularak tasarlanmış yapıların, en fazla değişiklik ve adaptasyon yeteneği olan yapılar olabileceğini söylemektedir
Habraken [8]	Habraken esnekliği farklı mekânsal düzenlemelere uyum ve kullanım çeşitliği özgürlüğü olarak tanımlamıştır
Groak [9]	Mekâna fiziksel müdahalelerde bulunarak şeklini değiştirebilme (mekanları bölme, birleştirme, genişletme) kapasitesi olarak tanımlanmıştır
Weeks [10]	Weeks, esneklik kavramını büyüme ve değişme kavramlarına ek olarak belirsiz mimarlık ve herhangi bir fonksiyon veya kapasiteye bağlanmamasıyla ilişkilendirmektedir
Forty [11]	Forty esnekliğin mimarların yapının geleceğini de kontrol etmesini sağladığını, tasarım yaparken uzun vadeli düşünmeyi sağlayan bir kavram olduğunu belirtmiştir
Oxman [12]	Oxman, esnekliği değişebilirlik, genişleme, değişen şartlara uyabilmek olarak tanımlamıştır
Kronenburg [13]	Kronenburg, esneklik kavramını değişiklik ihtimalleri ile var olan ihtiyaçların bütünleşmesi ve kullanım özgürlüğü olarak tanımlamıştır
Upton [14]	Projedeki değişikliklerle başa çıkma ve bunları zaman, maliyet ve kalite açısından uygun bir şekilde yöneterek çok az etki ile telafi etme yeteneği olarak tanımlar
Saari ve Heikkila [15]	Yapıyı belirli çözümlerle "bilinmeyen geleceğe" hazırlamak olarak tanımlamıştır. Bir binanın; kullanım esnekliği, değiştirilebilirlik ve uzun vadeli uyum olmak üzere 3 çeşit esnekliğe sahip olması gerektiğini belirtmiştir.

Esneklik bilim insanları tarafından farklı şekillerde değerlendirilmiştir. Bu değerlendirilmelerde en çok kullanıcı, değişim ve fonksiyon kavramlarından söz edilmiştir. Esneklik, genel anlamıyla yapının zaman içinde değişen kullanıcı ihtiyaçları ve fonksiyonuna uyum sağlayabilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Mimari tasarımlarda esneklik farklı tasarım yöntemleri ve sistemlerle sağlanabilmektedir. Mimaride esneklik tanımı tasarım, yapım ve kullanım esnekliği olmak üzere üç alt başlıkta detaylı olarak incelenmiştir.

2.2.1. Tasarım esnekliği

Tasarım esnekliği yapıdaki taşıyıcı olmayan düşey bölücülerle yapının merkezi kullanım alanını ve strüktürünü değiştirmeden kullanıcı ihtiyaçları doğrultusunda plan kurgusunun değiştirilebilmesi olarak tanımlanmaktadır [16].

Tasarım esnekliği hem mimara hem de kullanıcıya tasarım alternatifleri sunar. Bir yapıda tasarım esnekliği varsa kullanıcı aynı alan içerisinde farklı mekânsal organizasyonlar yapabilir. Bununla beraber ihtiyaç doğrultusunda alanın boyutlarında da değişikliklerde bulunabilir. Mekânın bütünlüğü bozulmadan alanda büyüme küçültme yapılabilir. Tasarım esnekliği bu noktada kullanıcı sayısındaki değişimlere yapının adapte olabildiğini sağlar.

Tasarım esnekliği hem günümüzü hem de geleceği ilgilendirir. Bu doğrultuda esnekliğin sağlanabilmesi için tasarımcıların uzun vadeli kullanımlarda oluşacak kullanıcı ihtiyaçlarını göz önünde bulundurması gerekmektedir [17].

Esnek tasarımla inşa edilen yapılar için bölücü elemanların tasarımı çok önemlidir. Çünkü mekanların değişimi ve dönüşümü, yani esneklik sağlama yaklaşımları bölücü elemanlar yardımıyla sağlanmaktadır [18].

Kullanıcı esnek tasarım yaklaşımıyla tasarlanmış bir yapıyı bölücü elemanlar yardımıyla kendi yaşam biçimine uygun hale getirebilir. Kullanıcı ve yaşam biçimlerinin değişmesi halinde yapının ana elemanlarının değişmesine ihtiyaç duymadan esneklik sağlanabilir. Tasarım esnekliğinin yapı kullanılmaya başlamadan sağlanması gerekir fakat tasarım esnekliğinde alınan kararlar kullanım esnekliğini etkiler.

2.2.2. Yapım esnekliği

Esnek yapı tasarımında taşıyıcı sistem tasarımının en önemli adımlardan biri olduğu düşünülmektedir. Yapım esnekliğinde hangi tür taşıyıcı sistemin, yatayda ve düşeyde hangi taşıyıcı elemanların kullanılacağına karar verilir. Bu esneklik türünde ilk strüktür ızgara sistemi ile oluşturulur. Yapı elemanlarının birbiriyle ilişkisi azaltılıp harekete izin

verebilecek şekilde tasarlanır. Destek strüktürü mimar tarafından tasarlandıktan sonrası kullanıcı inisiyatifine bırakılır.

Yapım esnekliği, birtakım elemanların eklenmesi veya çıkarılmasıyla, yapının bütünlüğünü bozmadan büyüyüp küçülebilmesidir. Yapım esnekliğinde yapı elemanlarının birbiriyle ilişkisinin zamanla değişebildiği göz önünde bulundurularak projelendirme yapılır [19].

Taşıyıcı sistem esnekliği yapının inşa sürecinde, temel strüktür sistemine veya strüktüründe kullanılan elemanlara bağlı olarak, değişik bir tasarım ya da mekân kurgusu oluşturmayı sağlayan esneklik çeşididir. Yapım esnekliği şöyle açıklanabilir; temel strüktür sistemi prefabrike elemanlardan oluşan bir mekânın strüktür sistemi sabit tutularak yapının farklı alan, biçim ve mekân organizasyonu oluşturmasıdır [20].

Esnekliği sağlamak için projenin tasarım safhasında tesisatların, düşey bileşenlerin, mekanik elemanların doğru kurgulanması gerekir. Mekân, farklı tefris organizasyonlarına elverişli olmalıdır [21].

Yapım esnekliğinde taşıyıcı sistem türü ve kullanılan malzemeler önem taşımaktadır. Bu malzemelerin sonradan değiştirilebilir ya da değişikliklere uyum sağlayabilir olması gerekmektedir. Kolay birleştirilip sökülebilen malzemelerin kullanımı yapıyı daha bağımsız hale getirir. Izgara sistem sayesinde aynı modüller ile farklı düzen ve büyüklükler oluşturulabilmesi yapım esnekliği olduğunu gösterir. Böylelikle yapı farklı mimari tasarımlara uyum sağlar. Bu yöntemle değişik mekân organizasyonları rahatlıkla oluşturulabilir.

2.2.3. Kullanım esnekliği

Bir yapının kullanımı esnasında strüktürü sabit kalacak şekilde hareketli yapı elemanları ve iç mekân donatıları yardımıyla mekân organizasyonunun yeniden düzenlenebilmesine olanak sağlayan esneklik çeşidi kullanım esnekliği olarak tanımlanmaktadır. Yapıda kullanım esnekliği daha önce bahsedilen tasarım ve yapım aşamaları doğru yapılırsa kullanıcıda karşılığını bulabilmektedir. Bir yapının birden çok fonksiyonun gerekliliklerini sağlayabilmesi ve kullanıcı ihtiyaçlarını giderilebilmesi kullanım esnekliğiyle mümkün olabilmektedir.

Kullanım esnekliği, kullanıcı ile etkileşimli bir tasarım sunar. Yapıların değişen kullanımına uyum sağlayabilen dönüşümlen uzun vadeli kullanım sağlar. Kullanım esnekliği ile kullanıcının tüm ihtiyaçları otomatik olarak giderilebilir [13].

Kullanıcı gereksinimleri zamana, iklime, bölgeye, sosyo-kültürel yapıya göre farklılık göstermektedir. Kullanıcının değişen gereksinimlerini karşılaması için

esnek tasarımlı yapılarda farklı mekân organizasyonu yapılabilmelidir. Bu değişiklikler yapının planlaması, strüktürel sistemi gibi özelliklerine uygun şekilde yapılabilmektedir [16].

Kullanım esnekliğinin olduğu yapılarda kullanıcı yapının taşıyıcı elemanlarını değiştirmeden mobilya, iç duvar ve bölücü elemanlar yardımıyla değişiklikler yapılabilmektedir. Kullanım esnekliğinin etkili ve uygulanabilir olması için tasarım esnasında kullanıcının değişiklik yapmasını kolaylaştıracak kararlar alınmış olmalıdır.

2.3. Kütüphane Yapılarında Esneklik Gereksinimi

Kütüphane, kitap, film ve plak gibi birçok görsel ve işitsel sanat ürününü bir araya getiren, düzenleyen ve kullanıcıya sunan kuruluştur. Kütüphane, kitaplık ile eş anlamlıdır ve kitaplık, "kitap okumaya ayrılmış oda veya bina, kütüphane: halk kitaplığı, üniversite kitaplığıdır" [22].

Kütüphane, toplumdaki bilgi ihtiyacını gidermek için çeşitli bilgi kaynaklarını içinde barındıran bir eğitim yapısıdır. Halk Kütüphaneleri, Üniversite Kütüphaneleri, Eyalet Kütüphaneleri ve Özel Kütüphaneler olmak üzere dört kütüphane türü vardır.

Halk kütüphaneleri: Tüm yaş gruplarının ücretsiz ve sınırsız şekilde faydalanabildiği, geniş kapsamlı literatür ve bilgi kaynaklarına sahip olan kütüphanelerdir. Halkın bilgi edinmek için geldiği araştırma ve çalışma mekanlarıdır [23].

Üniversite Kütüphaneleri: Geleneksel ve dijital kaynakların birlikte bulunduğu, öğrenci ve akademisyenlere yönelik öğrenme ve çalışma mekanlarıdır. Genellikle üniversite öğrencileri tarafından ders çalışmak için kullanılır. Çalışan öğrenciler için sessiz mekanlar buldurmasının yanı sıra çeşitli sosyal faaliyetler de yapılır [24].

Eyalet Kütüphaneleri: Bölgesel ve ulusal kütüphanelerdir. Bir eyaletin veya bölgenin ürettiği belgeleri buldurur ve kullanıcıya sunar [25].

Özel Kütüphaneler: Belirli meslek dallarına özel literatür ve yayınları bulduran genellikle kısıtlı kullanımlı bilimsel kütüphanelerdir [25].

Diğer eğitim yapıları gibi kütüphaneler de zaman içerisinde değişen ihtiyaçlara, gelişmelere ve farklı şartlara uyum sağlayabilmelidir. Kütüphane yapılarında esneklik de genel anlamıyla tasarım, yapı ve kullanım esnekliği alt başlıklarına sahiptir. Kütüphaneler belirlenen ihtiyaç programlarına uygun tasarlandığı halde gün geçtikçe değişen bilgi aktarım yöntemleri, kütüphane hizmetleri, kullanıcı profili vb. mekân gereksinimlerinde farklılaşmaya neden olmaktadır. Kütüphane yapılarında mekanların, büyük çalışma alanlarının, bireysel çalışma alanlarına

ya da grup çalışma alanlarına dönüşebilmesi ortaya çıkabilecek ek ihtiyaçları giderebilecek esnekliğe sahip olması gerekmektedir.

Kütüphanenin daha sürdürülebilir olması ve farklı kullanım seçenekleri sağlaması için kullanım esnekliği ilkesi oldukça önemlidir. Uluslararası Kütüphane Dernekleri ve Kurumları Federasyonu'nun yayımladığı bildirgelerde kullanım esnekliği ilkesine göre bir kütüphane; ileride meydana gelecek değişiklikler ve etkinlikler için farklılık sağlamak amacıyla esnek bir yapıya sahip olmalıdır. Bireysel ve grup çalışma alanları sağlanmalıdır. Raflar kolay hareket edebilir ve ayarlanabilir olmalı denilmektedir [26].

Kütüphane yapılarının fiziksel özellikleri mekânsal özellikleriyle ile direkt bağlantılıdır. Mekânsal özellikler kütüphanenin yalnızca ısı, nem, ses vb. gibi yapı fiziği özelliklerine değil, mimari tasarımları ile doğrudan bağlantıya sahip olması beklenir. Tasarımda daha çağdaş çözümler sunan, esnek estetik ve işlevsel kütüphaneler oluşturulması yeni nesil ihtiyaçların giderilmesi için de faydalı olacaktır [27].

Kütüphanelerde kullanıcı gereksinimlerine ek olarak kütüphanede bulunan kitaplar, kıymetli eserler ve elektronik cihazların sağlığı için bazı özel gereksinimler vardır. Yapıya girecek olan toz, kir, ısı veya fazla ışık kütüphane koleksiyonundaki kitapların zarar görmesine sebep olabilir. Tasarım yapılırken kütüphane yapılarının çok yönlülüğü ve tüm bu detaylar düşünülerek kararlar alınmalıdır. Kütüphanelerde kullanılan donatı elemanları genel olarak: Sistem mobilyaları (danışma ve ödünç alma bölümündeki tüm gereçler), dolaplar, sistem rafları (kitaplar, dergiler, işitsel ve görsel yayınlar için), hareketli raflar (kapalı depolar için), oturma ve çalışma elemanları olmak üzere çeşitlenir. Donatı elemanlarının da esnek kullanıma uygun olması önemlidir.

2.3.1. Kütüphane yapılarında planlama ilkeleri

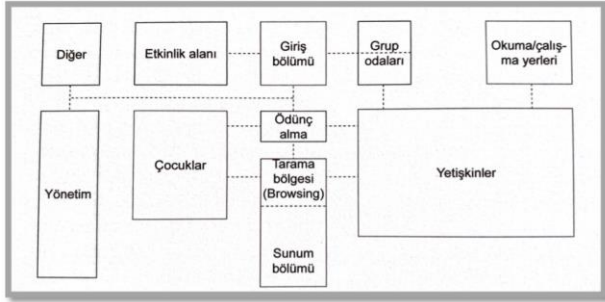
Kütüphanelerdeki kullanıcı gereksinimleri bu yapıların tasarımındaki bir numaralı etkidir. Kütüphane yapıları planlanırken kullanıcının eğitsel, psikolojik, sosyolojik ve çevresel ihtiyaçları göz önünde bulundurulmalıdır. Bu yapıların kullanıcıları yetişkin veya çocuk olabilir. Sürekli kullanıcılar kütüphanede görevli olan çalışanlarken geçici kullanıcılar kütüphanenin türüne göre farklılık göstermektedir. Bu kullanıcılara ve kullanım amacına göre planlama ilkeleriyle ihtiyaç programı oluşturulmaktadır.

Kütüphane yapısı tasarımlarında ihtiyaç programı hazırlanırken, kütüphane hizmetlerinin, hedefleri, felsefesi, politikaları ve organizasyonu belirlenmelidir. Birbirleriyle doğrudan alakalı

birimler kullanım kolaylığı yönünden bir arada yer almalıdır [28].

Kütüphane, kitap okuma ve çalışma için toplumda önemli bir rol üstlenir. Buna ek olarak kütüphaneler öğrenmenin önemini vurgulayan simgesel yapılardır. Kütüphane, sanat galerisi gibi kültürel bir semboldür. Fakat kütüphanedeki bütün mekanlar bu simgeselliğe uymak zorunda değildir. Fonksiyonalizm ile sembolizmin dengesi, kütüphane tasarımının karakter ve anlamını oluşturur [29].

Kütüphane gibi eğitim yapıları planlanırken öğrenme verimliliğini arttıracak, uzun zaman geçirilecek mekânda odaklanmayı sağlayacak tasarım kararları alınmalıdır. Böylelikle daha sağlıklı ortamlar oluşturulabilecektir. Planlama yapılırken esnek tasarım kriterleri kadar ergonomik kriterler de gözletilmelidir. Kullanımı kolay ve vücut ölçülerine uygun donatı elemanları kullanılmalı bu elemanların ölçüleri doğrultusunda yapının tamamı tasarlanmalıdır. Ergonomik, esnek ve erişilebilir tasarım yaklaşımları eğitim yapılarında öncelik olmalı işlev şeması buna göre oluşturulmalıdır (Şekil 1).



Şekil 1. Orta büyüklükte bir kütüphanenin işlev şeması [25].

Kütüphanede olması gereken temel birimler yukarıdaki işlev şemasında kabaca gösterilmiştir. Giriş bölümü, girişe yakın bir konumda ıslak hacimler ve düşey sirkülasyon elemanları bulunmalıdır. Giriş ile bağlantılı olarak danışma ve kitap alma-iade bankosu konumlandırılmalıdır. Giriş ile bağlantılı ama yapının diğer birimlerinden bağımsız olarak kafeterya ve ona bağlı olarak servis mutfağı, depo, ıslak hacimler tasarlanarak yalnızca kütüphane kullanıcılarına yönelik olmayan bir alan elde edilebilir. Yine giriş ile doğrudan bağlantılı grup ve bireysel çalışma mekanları, hobi ve faaliyet odaları tasarlanabilir. Okuma salonları ise ödünç alma ile doğrudan bağlantılı olacak şekilde içinde; bireysel çalışma alanları, gazete-dergi okuma, fotokopi servisi, danışma ve dinlenme bölümleri bulundurabilir. Kitaplıkların olduğu alan ödünç alma ile doğrudan bağlantılı olacak şekilde; hızlı erişim ve danışma, kitap koleksiyonu ve okuma alanları, bireysel okuma, grup çalışma, tez ve süreli yayınlar, arşiv, film okuma salonu gibi bölümlere ayrılır. Arşiv depoları genellikle düşey sirkülasyon çekirdekleri etrafında düzenlenir. Geçici kullanıcılar için düzenlenen mekanlara ek olarak

sürekli kullanıcıların bulunduğu yönetim bölümü de vardır.

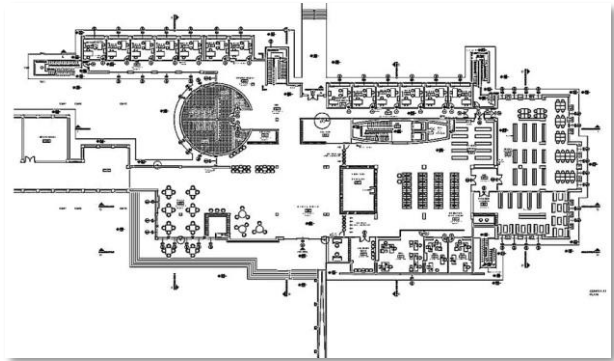
2.4.Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'nin Mimari Esneklik Analizi

Dicle Üniversitesi 1973 yılında fiilen kurulmuştur. Bölgenin en köklü üniversitesi olan Dicle Üniversitesi günümüzde 15 fakülte, 12 Meslek Yüksekokulu, 4 Yüksekokul, 1 Konservatuar, 4 Enstitü ve 30 Uygulama ve araştırma merkezini bünyesinde bulundurmaktadır. Yaklaşık 30 bin öğrenciye sahip olan üniversitenin merkez kütüphanesi 5000 metrekarelik kapalı alana sahiptir (Şekil 2).



Şekil 2. Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi Konumu [30].

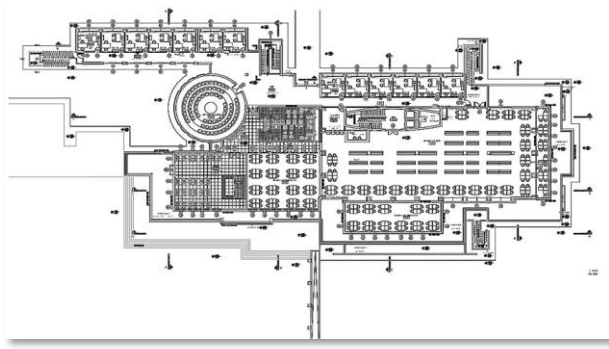
Kütüphane kontrol-danışma, kafe, öğrenci kulüp odaları, grup çalışma odaları, çalışma salonu, engelsiz kütüphane, bilgisayar salonu, Diyarbakir kitaplığı, süreli yayınlar, arşivler, görsel işitsel yayın salonu, toplantı salonu ve idari birimlerden oluşmaktadır. Kütüphanenin zemin katında kontrol-danışma, kafe, kırtasiye, 16 adet grup çalışma odası, engelsiz kütüphane, Diyarbakir Kitaplığı, süreli yayınlar, 48 adet bilgisayarın yer aldığı bilgisayar salonu, bay-bayan wc ve idare bulunmaktadır. Bodrum katında ise toplantı salonu, arşivler, görsel-ışitsel yayın salonu tasarlanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Kütüphane Zemin Kat Planı [31].

Birinci kat çalışma salonları ve grup çalışma odaları için ayrılmıştır. 2021 yılında yapılan çalışmalarla yenilenmiştir. Yenilenen projenin planında çalışma bölümünün yanında kitaplıklar bulunduğu halde çalışma alanı sayıca yetersiz kaldığı için uygulamada kitaplıklar yerine masalar konulmuştur. Böylelikle

katın tamamı çalışma salonuna dönüştürülmüştür (Şekil 4).



Şekil 4. Kütüphane Zemin+1 Kat Planı [31]

Kütüphanenin günümüzde aktif olarak kullanılan ve çalışmaya konu olan birimleri, birimlerin kullanım şekilleri görselleri ile tablolaştırılarak açıklanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. D.Ü. Ali Emiri Merkezi Kütüphanesi Birimleri

Birim	Görseller	Açıklama
Otopark		Kütüphane'nin konferans salonuyla ortak kullanımda olan bahçesinde otopark bulunmaktadır.
Giriş		Yaya girişi otoparkın karşısındadır. Girişe ulaşabilmek için merdiven veya rampa kullanılmaktadır.
Danışma		Girişin tam karşısında vestiyer, sağında kontrollü geçiş için turnikeler ve danışma yer almaktadır. Burası ile bağlantılı kısımlar için kartlı geçiş sistemi kullanılmamaktadır. Genel kullanıma uygundur.
Kafe		Kütüphanenin girişinin solunda kafe ve dinlenme alanı bulunmaktadır. Kafenin kendine ait ayrı bir girişi daha vardır. 24 saat kullanıma açıktır.

Kırtasiye



Kafenin yanında öğrencilerin ihtiyaçlarını gidermeye yönelik kırtasiye alanı vardır.

Wc



Kırtasiyenin arkasında bay-bayan wc ve öğrenci kulüp odalarının olduğu bölüme bağlanan bir koridor vardır. Bay- bayan wc girişinde seperatör yardımıyla mahremiyet sağlanmaya çalışılmıştır.

Grup Çalışma Alanı



Öğrenci kulüp odaları, grup çalışma odaları ve engelsiz kütüphane bir koridorla yapının sesli kısımlarından ayrılmıştır. Bu kısımda bir kulüp odası mescit olarak kullanılmaktadır. Koridorun çıkışında dışarı bağlanan acil çıkış kapısı vardır.

Engelsiz Kütüphane



Engelsiz kütüphane, çalışma odalarının bulunduğu koridorun başında yer alır. Girişte başlayan hissedilebilir yüzey engelsiz kütüphanenin kapısına kadar devam eder. İçerisinde engellilerin kullanımına uygun ekipmanlar vardır.

Grup Çalışma Odaları



Grup çalışma odalarında 6+1 şeklinde çalışma alanları mevcuttur. Kullanılabilir durumda olan giriş katta 4 adet birinci katta 12 adet grup çalışma odası vardır.

Bilgisayar Salonu ve Katalog Tarama



Kartlı geçiş sistemi kullanılarak girilen bölümün ilk kısmında öğrenci kullanımı için 48 adet bilgisayar bulunan bilgisayar salonu ve 10 adet bilgisayar bulunan katalog tarama bölümü vardır

**Sürelî Yayınlar ve Diyarbekir
Kitaplığı**



Diyarbekir kitaplığı ve sürelî yayınlar bilgisayar salonunun bittiği yerde bulunur.

**Sürelî Yayınlar ve Diyarbekir
Kitaplığı**



Bu bölümlerde çeşitli yerlere öğrencilerin çalışması için masa ve sandalyeler konulmuştur. Kütüphane kapasitesinin çalışma alanı olarak yetersiz kalması sebebiyle boş alanlar ihtiyaca yönelik düzenlenmiştir.

Düşey Sirkülasyon



Bilgisayar salonunun yanında çalışma salonlarına ve arşive ulaşabilmek için merdiven ve onun karşısında da iki adet asansör vardır.

Çalışma Salonları



Birinci kat tamamen çalışma salonundan oluşmaktadır. Çalışma salonunun bulunduğu alana 2021 yılında tadilatla wc eklenmiştir. Daha önce teras olarak kullanılan bölüm çalışma alanlarının yetersiz kalması sebebiyle kapatılarak çalışma salonuna dahil edilmiştir.

Arşiv



Bodrum kat ışık kontrolü açısından arşivler için daha elverişli olduğu için arşivin çoğunluğu burada bulunmaktadır

Arşiv



Bodrum kattaki arşivlerin içinde de katalog tarama alanları bulunmaktadır.

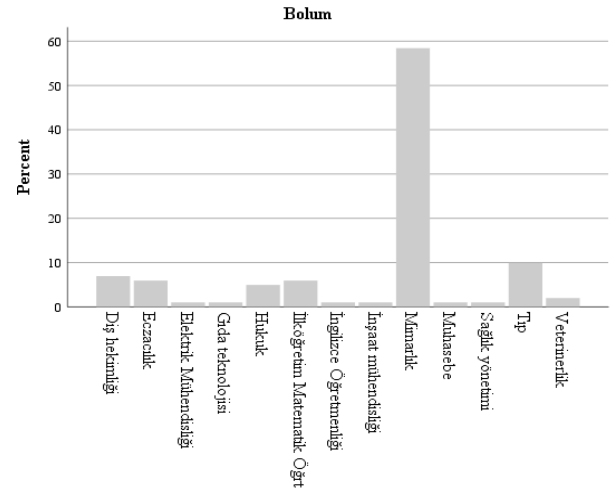
Görsel İşitsel Salon

Arşivlerin yanında bulunan görsel işitsel salon kütüphanenin genelinden oldukça farklı tefriş elemanlarına sahiptir. Çalışmak için yer bulamayan öğrenciler zaman zaman burayı da çalışma alanı olarak kullanmaktadır. Toplu gösterim salonu da bu birim ile bağlantılıdır.

Birçok farklı birimi tek bir yapıda bulunduran D.Ü. Ali Emiri Merkezi Kütüphanesi, bulunduğu çevre itibarıyla, ihtiyaç halinde yeni yapılar eklenmesine elverişlidir. Farklı büyüklükteki dikdörtgen ve dairesel planlar kullanılmıştır. Mekanlar bölücü duvarlarla ayrılmıştır. Birinci kattaki çalışma salonunda açık çalışma alanları vardır. Yapıda ıslak hacimlerin düşey doğrultuda aynı alanda bulunmaması tesisat sistemine müdahaleyi zorlaştırıp mekâna yapılacak değişiklikleri kısıtlamıştır. Birimlerde hafif ve hareketli donatılar bulunmamaktadır. Bölücü elemanlar yalnızca wc girişinde mahremiyet sağlanması için kullanılmıştır.

3.Bulgular

Çalışmanın yürütüldüğü Dicle Üniversitesi'nde öğrencilerin kullanım tercihlerini etkileyen esneklik faktörlerinin belirlenmesi amacı ile 101 katılımcıyla anket çalışması yapılmıştır. Araştırmaya katılan 101 öğrenciden 58 kişi (%57,4) kadın, 43 kişi (%42,6) erkektir. Katılımcıların yaş ortalaması 22,8'dir. 13 farklı bölümden katılımcı vardır. En çok katılım 59 kişi (%58,4) ile mimarlık bölümünden sağlanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Bölümlere göre katılımcı yüzdesi

Katılımcıların kütüphane birimlerinin mevcut durumu ve ilerisi için öneriler bulunan ifadelerle verdiği yanıtların değerlendirilmeleri tabloda verilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Katılımcıların ankette belirtilen durumlara verdiği yanıtların değerlendirilmesi

İfadeler	N	Ortalama	Std. Sapma	Değerlendirme
Kütüphane öğrenci sosyal ilişkileri açısından önemli bir mekandır.	101	3,53	1,390	Katılıyorum
Kütüphanenin girişi dışarıdan bakıldığında algılanmaktadır.	101	2,54	1,432	Katılmıyorum
Kütüphanenin çalışma ortamı başarıyı arttırmaktadır.	101	2,99	1,360	Kararsızım
Giriş yeterli büyüklüktedir.	101	2,98	1,470	Kararsızım
Koridorlar yeterli boyuttadır.	101	3,42	1,512	Katılıyorum
Düşey sirkülasyon elemanlarının sayısı ve boyutları yeterlidir.	101	3,44	1,459	Katılıyorum
Bay ve Bayan wc sayısı yeterlidir.	101	2,95	1,388	Kararsızım
Kafe, çay kahve vb ihtiyaçları için donanımsal olarak yeterlidir.	101	2,58	1,351	Katılmıyorum
Kafeye dışarıdan erişim vardır.	101	2,56	1,410	Katılmıyorum
Öğrenci kulüp odası grup çalışması için uygundur.	101	3,06	1,310	Kararsızım
Kütüphanede bireysel çalışma olanağı sunulmaktadır.	101	2,99	1,453	Kararsızım
Grup çalışma odalarının gerektiğinde bireysel çalışma alanlarına dönüşebilmesi gereklidir.	101	3,53	1,237	Katılıyorum
Kütüphanelerde hobi ve faaliyet odaları olmalıdır.	101	3,70	1,277	Katılıyorum
Çalışma salonları çalışmak için rahat ve kullanışlıdır.	101	3,10	1,360	Kararsızım
Çalışma salonları üniversite için yeterli kapasitededir	101	2,54	1,338	Katılmıyorum
Çalışma salonları arşiv bölümüne uygun konumdadır	101	2,82	1,307	Kararsızım
Arşiv yeterli büyüklüktedir	101	3,10	1,277	Kararsızım
Kütüphaneyi çalışma alanı olarak kullanan öğrencilerin dinlenebileceği alanlar yeterlidir.	101	2,46	1,346	Katılmıyorum
Kütüphanede dış mekân okuma/çalışma alanının olmaması önemli bir eksikliklerdir.	101	3,63	1,271	Katılıyorum
Sürelî yayınlar salonu yeterli büyüklüktedir.	101	3,00	1,217	Kararsızım

Bilgisayar salonu yeterli büyüklüktedir.	101	2,89	1,264	Kararsızım
Görsel ve işitsel salonu yeterli büyüklüktedir.	101	3,00	1,257	Kararsızım
Engelsiz kütüphane bölümü yeterli büyüklüktedir	101	2,90	1,196	Kararsızım
Toplantı salonu yeterli büyüklüktedir	101	2,99	1,221	Kararsızım
Mekân aydınlatmaları yeterlidir.	101	3,45	1,418	Katılıyorum
Mekânlarda işitsel konfor sağlanmaktadır.	101	3,03	1,382	Kararsızım
Binanın havalandırması yeterlidir.	101	2,78	1,346	Kararsızım
Kütüphanede daha önce hiç kullanmadığım mekanlar vardır.	101	3,66	1,227	Katılıyorum

Kütüphanenin sosyal ilişkiler bakımından önemli bir mekân olduğu katılımcılar tarafından onaylanmıştır. Bu doğrultuda, kütüphanede çok amaçlı kullanıma uygun mekanların olması gerektiği görülmüştür. Katılımcılar yatay ve dikey sirkülasyon alanlarını boyutsal olarak yeterli bulmuştur. Kütüphane kullanıcılarının dinlenebileceği tek alan olan kafenin her açıdan yetersiz kaldığı verilen yanıtlarda görülmektedir. Grup çalışma odalarının bireysel çalışma alanlarına dönüşebilme esnekliğine sahip olması gerektiği katılımcılar tarafından belirtilmiştir. Katılımcıların, “Kütüphanede dış mekân okuma/çalışma alanının olmaması önemli bir

eksiklidir”, “Kütüphaneyi çalışma alanı olarak kullanan öğrencilerin dinlenebileceği alanlar yeterlidir” ve “Kütüphanelerde hobi ve faaliyet odaları olmalıdır” ifadelerine verdiği yanıtlar kütüphanede işlevini yitirmiş bölümlerin dönüşebileceği alanları işaret etmektedir. Kütüphanede esnekliğin sağlanabilmesi, doğru bir dönüşümün oluşturulabilmesi için birimlerin kullanım sıklığının bilinmesi ve bu doğrultuda kararlar alınması gerekmektedir. Katılımcıların kütüphanedeki birimleri kullanma sıklığına ilişkin verdiği yanıtlar Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Katılımcıların birimleri kullanma sıklığına verdiği yanıtların değerlendirilmesi

Birimler	N	Ortalama	Std. Sapma	Değerlendirme
Kontrol-Danışma	101	2,80	1,233	Bazen
Kafe	101	3,06	1,047	Bazen
Öğrenci Kulüp Odaları	101	2,44	1,135	Nadiren
Grup Çalışma Odaları	101	2,51	1,073	Nadiren
Çalışma Salonu	101	3,08	1,163	Bazen
Engelsiz Kütüphane	101	1,67	1,031	Hiçbir Zaman
Bilgisayar Salonu	101	2,32	1,086	Nadiren
Sürekli Yayınlar	101	2,16	1,065	Nadiren
Diyarbakir Kitaplığı	101	2,15	1,062	Nadiren
Arşivler	101	2,72	1,218	Bazen
Görsel İşitsel Salon	101	1,97	1,135	Nadiren
Toplantı Salonu	101	1,78	1,026	Hiçbir Zaman
İdare	101	1,83	,949	Nadiren
WC	101	2,95	1,090	Bazen

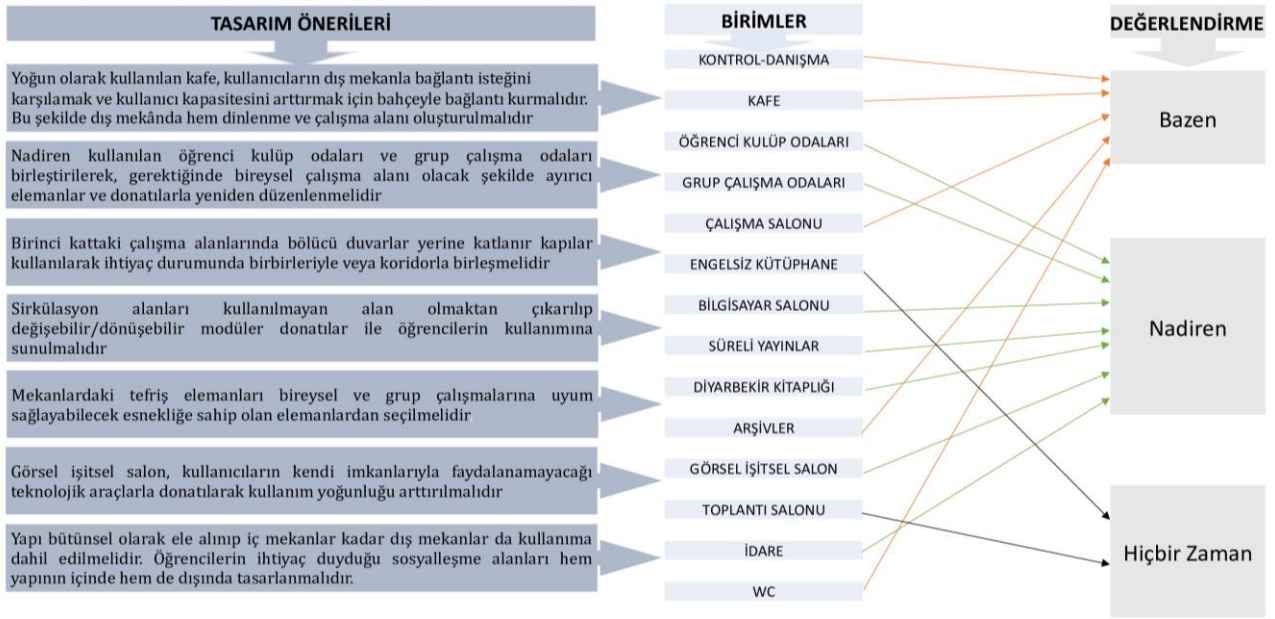
Katılımcıların mekân kullanım alışkanlığına bakıldığı zaman en çok kullanılan mekanların sırasıyla; çalışma salonları, kafe, wc ve kontrol-danışma bölümleri olduğu görülmüştür. En az ziyaret edilen birimler ise engelsiz kütüphane, toplantı salonu, idare ve görsel işitsel salondur.

4.Tartışma ve Sonuç

Kütüphanelerin zamanla değişen kullanıcı ihtiyaç ve isteklerine uyum sağlayabilmesi için mimari esnekliğe sahip olması gerekmektedir. Mekanları kendi işlevinin yanında birçok farklı kullanım şekline uygun hale getirerek esneklik sağlanmalıdır. Bu çalışmada Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'nin mimari esneklik gereksinimini gidermek amacıyla kütüphane kullanıcılarına yönelik anketler ve gözlemler yapılmıştır.

Anketlerden elde edilen veriler ışığında ortaya çıkan öneriler aşağıdaki gibidir (Şekil 6).

Bu çalışmada sunulan önerilerle Dicle Üniversitesi Ali Emiri Merkez Kütüphanesi'ndeki kullanıcı ihtiyaç ve istekleri esnek tasarım yaklaşımıyla giderileceği düşünülmektedir. Öğrencilerin üretmesini sağlayan, verimliliği arttıran mekanlar organize ederek kütüphanedeki yeni çalışma ortamının kullanıcıların başarısını arttıracakları öngörülmüştür. Bu bağlamda, tasarım yapılırken en çok kullanıcı ve kullanım çeşitliliğinin yoğun olduğu okuma ve çalışma alanlarının esneklik gereksinimlerinin göz önünde bulundurulması gerektiği ve kütüphanenin zaman içinde kullanıcıların sosyal yaşamında önemini artmasıyla dinlenme ve sosyalleşme alanlarının çeşitlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6. Tasarım Önerileri

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Bu bilimsel çalışmada anket sorularının uygulanması öncesinde Dicle Üniversitesi Sosyal ve Beşeri Bilimler Etik Kurulunun 17.06.2022 tarihli ve 164 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı alınmıştır.

Kaynakça

- [1] İslamoğlu, Ö., 2014. Okullarda Esneklik Stratejilerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Yöntem Önerisi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 41-44s, Trabzon.
- [2] Kuru, R., Canbay Türkyılmaz, Ç., 2019. Kütüphane Yapılarının Mekansal Organizasyonunun Ergonomik Açından Değerlendirilmesi: Bahçeşehir Üniversitesi Kütüphane Binası Örneği. Ergonomi, 2 (3), 153-166s. DOI: 10.33439/ergonomi.481138
- [3] Kurnaz, A., 2021. İşlevini Yitirmiş Alanlardan Dönüştürülen Üniversite Yapılarının Mimari Esneklik Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, 8s, İstanbul.
- [4] Tapan, M., 1972. Prefabrike Elemanlarla Yapımda Esneklik ve Değişkenlik Sorunu, İTÜ Mimarlık Fakültesi Bülteni.
- [5] Turan, M., 1974. A Concept Of Environmental Flexibility: With Special Reference To Squatter Housing In Turkey. In Man-Environment

Interactions: The State Of The Art In Environmental Design Research, Ed. D. H. Carson, 175-190.

- [6] Dluhosch, E., 1974. Flexibility, Variability And Programming, Industrialization Forum, 9-46s.
- [7] Maccreanor, G., 1998. Adaptability, A+T Magazine, December,40-45s.
- [8] Habraken, N. J., 2008. Design For Flexibility. Building Research & Information, 36,3, 290-296.
- [9] Groák, S., 1992. The Idea Of Building: Thought And Action In The Design And Production Of Buildings, London: E & FN Spon. 15s.
- [10] Weeks, J., 1964. Indeterminate Architecture, Transactions of the Barthlett Society, 2, 85-106s
- [11] Forty, A., 2000. Words And Buildings- A Vocabulary Of Modern Architecture. Newyork, USA: Thames & Hudson Inc. 142s
- [12] Oxman, R., M., 1975. Flexibility As A Planing Strategy, I.T.C.C. Jan.
- [13] Kronenburg, R., 2011. Lecture on Flexible Architecture at the Building Centre in London.
- [14] Upton, D. M., 1994. The management of manufacturing flexibility in California. Management Review, 36(2), 72-90s.
- [15] Saari, A., Heikkila, P., 2008. Building Flexibility Management. The Open Construction and Building Technology Journal, 2, 239-242.s
- [16] Çetin, F. D., 1999. Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon Ünitelerinde Değişen Kullanıcı Gereksinimlerine Bağlı Esnek Tasarlama Faktörlerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, 62s, İstanbul.

- [17] Schneider, T., Till, J., 2007. Flexible Housing. Architectural Press Elsevier Linancre, Jordan Hill, Oxford.
- [18] Künyeli, B. F., 2018. Eğitim Yapılarının "Esneklik" Bağlamında Değerlendirilmesi: Kayseri Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, 96-103s, Kayseri.
- [19] Schulz, N., 1963. Intentions In Architecture, London, Allen And Unwin, 152s.
- [20] Deniz, Ö. Ş., 1999. Çok Katlı Konut Tasarımında, Kullanıcıların Esneklik Taleplerini Karşılacak Yapı Elemanlarının Seçimine Yönelik Bir Karar Verme Yaklaşımı. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 98s, İstanbul.
- [21] Ateş M., 1988. Toplu Konutlarda Esneklik Yaklaşımlar Üzerine Bir İnceleme. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [22] Hasol,D., 2019. Ansiklopedik Mimarlık Sözlüğü. YEM yayınları, İstanbul, 271s.
- [23] Parlak, S., Aydın, D., 2020. Halk Kütüphanesi ve Okuma Salonlarının Geçmişten Günümüze Değişimi, Euroasia Journal of Social Sciences & Humanities, 79-96s.
- [24] Topatan, S., 2021. 21. Yüzyıl Kütüphane Binalarının Mimari Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Necmettin Erbakan Üniversitesi, 27s, Konya.
- [25] Neufert, E., 2017. Yapı Tasarımı, Beta Yayıncılık, İstanbul, Türkiye. 320-323s.
- [26] IFLA, 2004. The International Federation of Library Associations and Institutions. Halk Kütüphanesi Hizmeti, Gelişim için IFLA/UNESCO İlkeleri. <https://www.ifla.org/wp-content/uploads/2019/05/assets/hq/publications/archive/the-public-library-service/pg01-tr.pdf> (Erişim Tarihi 17.07.2022)
- [27] Emsen, H., Örmecioğlu, H., 2020. Üniversite Kütüphanelerinin Mekansal Tasarımının Kullanıcı Üzerindeki Etkisine İlişkin İstatistiki Bir Çalışma: Akdeniz Üniversitesi Merkez Kütüphanesi Örneği, Türk Kütüphaneciliği, 187-207s.
- [28] Metcalf, K. D., 1996. Planning Academic and Research Library Facilities. American Libraries Association, Chicago.
- [29] Aydoğan Moza, E., Tokman, L. 2015. "Bilişim Teknolojileri" ve "Sürdürülebilir Mimarlık" Yaklaşımlarının "Yeni Kütüphane Mimarisine" Mekansal Etkileri, Mili Eğitim, 33-50s.
- [30] Google Earth, shorturl.at/qEKN8 (Erişim Tarihi 06.06.2022)
- [31] Elektronik Kamu Alımları Platformu, EKAP shorturl.at/vN567 (Erişim Tarihi 17.07.2022)

Mikroalgal Biyokütle Üretimi için Laboratuvar Ölçekli Fotobiyoreaktör Tasarımı

Abdulkadir GÜL*¹, Hamdi Soner ALTUNDOĞAN¹

¹Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

(Alınış / Received: 11.11.2022, Kabul / Accepted: 11.03.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Biyokütle,
Biyoteknoloji,
Fotobiyoreaktör tasarımı,
Mikroalg

Öz: Mikroalgal biyoteknoloji, enerji krizi, iklim değişikliği, çevresel bozulma ve gıda kıtlığı dahil olmak üzere günümüzde karşılaşılan küresel sorunları, potansiyel olarak çözebilecek verimli bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Bunun başlıca nedeni, mikroalglerin büyük miktarda karbondioksiti yakalayarak fotosentez yoluyla doğrudan güneş enerjisini biyokütle içinde muhafaza edilen kimyasal enerjiye dönüştürebilmeleridir. Mikroalgal biyokütle gıda ve hayvan yemi olarak kullanılabilirliği gibi biyoyakıt üretiminde de değerlendirilebilir. Bu çalışmada, laboratuvar ölçeğinde bir fotobiyoreaktör tasarımı yapılarak, bu sistemde farklı mikroalg türlerinin zamana bağlı gelişimi incelenmiştir. Önerilen sistemin ölçek büyütmeyle endüstriyel boyutta uygulanabilir bir tasarıma sahip olması, mikroalgal biyokütle üretimi açısından önemlidir. Ayrıca, eş zamanlı ve paralel fotobiyoreaktörlere hava temini için kullanılan küresel manifold sistemi, karşılaştırılabilir sonuçların elde edilmesi açısından özgün bir tasarımdır. Farklı alg türlerinin gelişiminin 32 gün optik yoğunluk ölçümleriyle incelendiği deneylerde, alg kültürlerinin yüksek verimliliklerde üretilebileceği görülmüştür. Kullanılan sistemle incelenen *Chlorella protothecoides*-2 türü için kuru madde konsantrasyonunda, 20 günün sonunda 0,04 g/L'den 1,94 g/L'ye kadar artmak suretiyle yaklaşık 50 katlık bir artış sağlanabildiği gözlenmiştir.

Laboratory Scale Photobioreactor Design for Microalgal Biomass Production

Keywords

Biomass,
Biotechnology,
Photobioreactor design,
Microalgae

Abstract: Microalgal biotechnology is recognized as a productive alternative that could potentially solve the global problems faced today, including the energy crisis, climate change, environmental degradation, and food shortages. This is mainly due to the fact that microalgae are able to capture large amounts of carbon dioxide and directly convert solar energy into chemical energy conserved in biomass through photosynthesis. Microalgal biomass can be used as food and animal feed, as well as evaluated in biofuel production. In this study, a laboratory-scale photobioreactor was designed, and the time-dependent development of different microalgae species in this system was investigated. In terms of microalgal biomass production, it is important that the proposed system has an industrially applicable design with scale-up. In addition, the spherical manifold system used for air supply to simultaneous and parallel photobioreactors is an original design in terms of obtaining comparable results. In experiments in which the development of different algae species was examined with optical density measurements for 32 days, it was seen that algae cultures could be produced with high efficiency. It has been observed that an approximately 50-fold increase can be achieved in the dry matter concentration for the *Chlorella protothecoides*-2 strain investigated by using the system with increasing from 0.04 g/L to 1.94 g/L at the end of a 20 day.

1. Giriş

Karbon dioksit (CO₂) emisyonlarının neden olduğu küresel ısınma ve enerji kaynağı olarak fosil yakıtların büyük ölçüde kullanılması, sürdürülebilir sosyal ve ekonomik kalkınmanın önündeki en önemli

engellerden biridir. Bu nedenle, CO₂ emisyonlarını azaltabilecek etkili yolların geliştirilmesi çok önemli hale gelmiştir [1-3]. Bu kapsamda, mikroalgler, CO₂ emisyonlarının azaltılmasının yanı sıra, atık su arıtımı ve yem üretimi gibi önemli diğer uygulamaları fotosentetik işlemlerle gerçekleştiren önemli bir

*İlgili yazar: a.gul@firat.edu.tr

mikroorganizma sınıfıdır [2, 4]. Ayrıca, geniş çaplı biyoçeşitliliklerinden dolayı, insan beslenmesi, tıbbi uygulamalar, kozmetik ve zirai kimya endüstrisi için çok çeşitli yüksek katma değerli ürünler üretebilirler. İlaç araştırmalarındaki son eğilimler, mikroalglerin yeni antikanser, antimikrobiyal ve antiviral biyoaktif bileşenler sağlamak için en umut verici mikrobiyal gruplar arasında olduğunu göstermektedir [5-7]. Hâlihazırda, yığın kimyasalların ve biyoyakıtların üretimi için hammadde olarak ve balık unu ve yağına alternatif içerik olarak mikroalglerin üretilmesine yönelik büyük ilgi vardır [8-10]. Mikroalgler, diğer karasal enerji kaynaklarına kıyasla daha yüksek fotosentetik verimlilikleri, hızlı biyokütle üretimi ve daha yüksek lipid üretkenliklerine sahip olmaları nedeniyle biyodizel üretimi için alternatif bir yenilenebilir hammadde olarak düşünülebilir [2, 11].

Algler, ökaryotik mikroalgleri ve prokaryotik siyanobakterileri içeren geniş bir kategoridir. Bu mikroorganizmalar gezegendeki ekosistemler için çok önemlidir. En önemli özelliklerinden biri mikroalglere önemli bir ekonomik potansiyel atfeden yüksek büyüme oranlarıdır. 3000'den fazla farklı suyla bir tür tek hücreli fotoototrofik mikroorganizma olan mikroalglerin hızlı bir şekilde çoğalmaları, son yıllarda yoğun bir şekilde incelenen biyokütle üretimi ve atık sulardan besin alımı gibi birkaç faydalı çevresel uygulama açısından önemlidir [4, 12, 13]. Mikroalgler, oksijenli fotosentez yapabilen fotosentetik mikroorganizmalardır. Hem prokaryotik hücre yapısına sahip siyanobakteriler hem de ökaryotik hücre yapısına sahip mikroalgler genellikle bu kategoriye dahil edilir. Bu mikroorganizmalar fotoototroflardır, ancak miksotrofik veya heterotrofik koşullar altında da büyüebilirler [4]. Mikroalglerin fototrofik verimliliği, karasal bitkilerden 10-50 kat daha yüksektir [14]. Yüksek büyüme oranı ve önemli CO₂ yakalama kapasitesi nedeniyle mikroalgler, en umut verici CO₂ sekestrasyon (giderme) ortamı olarak kabul edilmiştir [15, 16].

Mikroalg kültürasyonları açık havuzlarda veya kapalı sistemlerde gerçekleştirilebilir [17, 18]. Açık havuzlar, düşük sermaye ve işletme maliyetleri sunduğu için ticari ölçekte kültürlerle en çok uygulananlardır. Ancak, yerel iklime bağımlılık ve kolay kontaminasyon nedeniyle biyokütle verimleri, kapalı sistemlerde elde edilenlerden daha düşüktür. Kapalı sistemler, kültür değişkenlerinin daha iyi kontrolü nedeniyle yüksek biyokütle verimliliğinin elde edilebildiği biyoreaktörlerdir. Bu biyoreaktörler, buharlaşma yoluyla daha az su ve atmosfere CO₂ gazı salar [19]. Fotobiyoreaktörler, mikroalg üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan en önemli biyoreaktör türlerinden biridir. Bu biyoreaktörler, ışık, karbon kaynağı, besin maddeleri, pH ve sıcaklık gibi uygun koşullar sağladığından, mikroalg üretimi için önemli sistemlerdir [20]. Genel olarak, CO₂ ile zenginleştirilmiş gaz, mikroalg fototrofik üretiminde ana inorganik karbon kaynağı olarak tanımlanır ve

genellikle gaz havalandırıcı yoluyla kabarcıklar şeklinde mikroalg süspansiyonuna enjekte edilir. Bununla birlikte, kabarcıkların içindeki CO₂ molekülleri doğrudan kullanılamaz, sadece gaz-sıvı arayüzünü geçerek mikroalg süspansiyonu içinde çözünebilir. Çözünen CO₂, kabarcıkları çevreleyen mikroalg hücreleri tarafından hemen yakalanarak, ışık enerjisi tarafından yönlendirilen fotosentez yoluyla, biyokütle oluşturmak için karmaşık organik bileşiklere dönüştürülmektedir [21]. Fototrofik koşullar altında seçilen biyoreaktörlerin mikroalglerin üretim gereksinimlerini karşılamak için yeterli şekilde tasarlanması, inşa edilmesi ve çalıştırılması gereklidir. Fotobiyoreaktörlerin çoklu tasarımları ve konfigürasyonları önerilmiştir, ancak hala optimal bir tasarım mevcut değildir. Hangi uygulama için olursa olsun, kullanılacak fotobiyoreaktör, proses gereksinimlerine uygun olarak seçilmelidir. Bu nedenle mikroalg bazlı bir proses tasarlanırken başlangıç noktasını oluşturan optimal fotobiyoreaktörün, uygun şekilde tasarlanması için kullanılacak biyolojik sistemin gereksinimlerinin belirlenmesi gerekmektedir [4]. Fototrofik mikroalg bazlı proseslerde karşılanması gereken başlıca gereksinimler, ışık, besin kaynağı (karbon, azot, fosfor, vb.) ve yeterli kültür koşullarının (pH, sıcaklık, vb.) sağlanmasıdır [22]. Bu gereksinimleri laboratuvar ortamında veya küçük ölçekli koşullarda karşılamak, maliyetli olsa da nispeten kolaydır, ancak büyük ölçekte gerçekleştirmek, özellikle makul maliyetlerle gerçekleştirilmesi gerektiğinde daha zordur [23]. Doğru yaklaşım, laboratuvar ölçeğinde üretim üzerine etkili olan parametrelerin etkilerinin gözlenmesi ve optimizasyonunun gerçekleştirilmesini takiben, ticarileştirme aşamasında bu bilgilerden faydalanılarak ölçek büyütülmesine yönelik çalışmalar yapılmasıdır. Yüksek ticarileşme potansiyeli taşıyan mikroalg biyoteknolojisine dayalı değerli ürün üretimi uygulamaları için, bu çalışmada oluşturulan fotobiyoreaktör sisteminin önem taşıdığı düşünülmektedir. Çalışmada, laboratuvar ölçekli bir fotobiyoreaktör tasarımı gerçekleştirilmiş ve bu biyoreaktör sistemi kullanılarak aynı şartlar altında karşılaştırmalı olarak farklı mikroalg türlerinin gelişimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında oluşturulan sistemin temel bir üretim amacıyla kullanılabilir ve ölçek büyütme için uygun bir dizayna sahip olduğu ifade edilebilir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kültüre alınan mikroorganizmalar

Çalışmada kullanılan mikroalgler, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yürütülen atık suların alg üretiminde değerlendirilmesine ilişkin çalışmalar amacıyla oluşturulan alg kültür koleksiyonundan temin edildi. Söz konusu kaynaktan, *Chlorella protothecoides* (iki

farklı kaynaktan izole edilmiş 1 ve 2 nolu türler), *Chlorella emersonii*, *Botryococcus braunii* ve karışık kültür olmak üzere beş farklı alg örneği alınarak deneylerde kullanıldı.

2.2. Kültür ortamı

Çalışmada kültür ortamı olarak, daha önce benzer çalışmalarda kullanılmış olan Zarrouk olarak adlandırılan kültür ortamı bazı modifikasyonlar yapılarak kullanıldı [24]. Ortamın hazırlanmasında kullanılan bileşenler ve konsantrasyonları Tablo 1’de görülmektedir. Zarrouk ortamında bulunan A5 ve B6 çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları da Tablo 2 ve 3’de görülmektedir. Hazırlanan ortamlar, aşılama öncesi 121 °C’de 15 dakika otoklavlanarak sterilize edildi.

Tablo 1. Çalışmada algal kültür üretimi için kullanılan modifiye Zarrouk ortamı [24]

Bileşenler	Konsantrasyon (g/L)
NaHCO ₃	16,8
K ₂ HPO ₄	0,5
NaNO ₃	2,5
K ₂ SO ₄	1,0
NaCl	1,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,2
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,04
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,01
Na ₂ EDTA	0,008
A5 Çözeltisi	1 ml/L
B6 Çözeltisi	1 ml/L

Tablo 2. A5 çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları [24]

Bileşenler	Konsantrasyon (g/L)
H ₃ BO ₃	2,86
MnCl ₂ .4H ₂ O	1,81
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,222
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,08
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,39

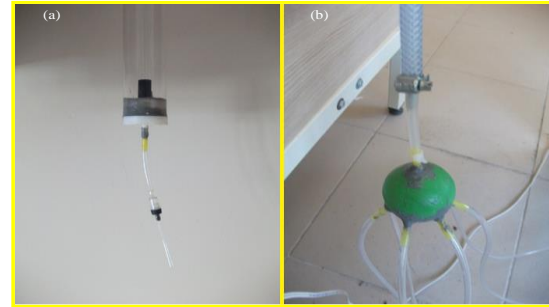
Tablo 3. B6 çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları [24]

Bileşenler	Konsantrasyon (g/L)
NH ₄ NO ₃	0,23
K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄ .24H ₂ O	96,0
NiSO ₄ .7H ₂ O	47,85
Na ₂ SO ₄ .2H ₂ O	17,94
Ti(SO ₄) ₃	40,0

2.3. Fotobiyoreaktör tasarımı

Bu çalışma, iki ana bölümden oluşmakta olup, birinci bölümde laboratuvar boyutunda bir fotobiyoreaktör tasarımı gerçekleştirilirken, ikinci bölümde, bu reaktör sistemi kullanılarak bazı mikroalg türlerinin çoğaltılması araştırılmıştır. Bu kapsamda, laboratuvar ölçekli fotobiyoreaktör tasarımı, basitçe kolay ışık alan saydam bir ortamın hava beslemesi yapılabilecek şekilde dizayn edilmesiyle gerçekleştirildi. Bunun için 54 mm dış çapa 50 mm iç çapa sahip pleksiglas malzemeden imal edilmiş 6 adet 1 m uzunluğunda saydam plastik boru temin edildi. Bu plastik boruların

alt ve üst ağızları tornada işlenmiş poliamid kapaklar ile kapatıldı. Alt kapaklara hava beslenmesini sağlamak üzere açılan kanala dağıtıcı olarak sıkıştırılmış kumdan bir hava taşı monte edildi. Ayrıca hava girişini sağlamak üzere hortum bağlantıları oluşturuldu (Şekil 1a). Üst kapaklarda da beslenen havanın çıkışını sağlamak üzere çıkış portları açıldı. Kompresörden gelen havayı eşit bir şekilde dağıtarak besleyebilmek için plastik bir toptan faydalanarak yapılan küresel bir manifold (Şekil 1b) kullanıldı. Aynı kaynaktan temin edilen havanın eş zamanlı işletilen paralel reaktörlere beslenmesi sırasında, eşdeğer akış hızlarının borusal yapılı manifold kullanılmasıyla elde edilmesi mümkün değildir. Bu nedenle küresel bir manifold kullanılmasıyla tüm reaktörlerde eşit hava akışının sağlanması mümkün olabilmektedir. Bu durum, farklı mikroalg türlerinin karşılaştırılması olarak çoğalma davranışlarının incelenmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Fotobiyoreaktörlere hava akışını sağlamak için her biri 6 mm iç çapa sahip 75 cm boyunda plastik borular manifolda bağlandı. Kompresöre doğru geri sıvı akışını önlemek için plastik çekvalfler, manifold ile fotobiyoreaktörler arasına yerleştirildi. Çekvalflerin alt kısmına ise hava ayarını yapabilmek için vanalar koyulup tüm sistem elemanları birleştirildi.



Şekil 1. Tasarlanan tübüler fotobiyoreaktör (a) ve manifold (b) sisteminin görünümü

Fotobiyoreaktörleri dik bir şekilde tutabilmek için bir sehpa tasarımı yapıldı. Bu sehpa aynı zamanda ışık kaynağı olarak kullanılan floresan lambaları taşıyacak şekilde tasarlandı. Sehpaya 3 adet her biri 36 W gücünde (3350 Lümen, 120 cm boyunda 2,8 cm çapında) beyaz gün ışığı verebilen floresan lambalar monte edildi. Tüm bileşenler yerleştirildikten sonra elde edilen sistemin görüntüsü Şekil 2’de yer almaktadır.



Şekil 2. Fotobiyoreaktör sistem elemanlarının birleştirilmiş halinin görünümü

2.4. Kültür koşulları ve deneylerin yapılışı

Tasarlanan laboratuvar ölçekli fotobiyoreaktör yardımıyla mikroalglerin üretilmesi amacıyla Şekil 3'de görüldüğü gibi her bir tüpe 1,45 L Zarrouk kültür ortamı doldurulup sırasıyla 1 numaralı tüpe 50 ml *Chlorella protothecoides*-1, 2 numaralı tüpe 50 ml *Chlorella emersonii*, 3 numaralı tüpe 50 ml karışık kültür, 4 numaralı tüpe 50 ml *Chlorella protothecoides*-2 ve 5 numaralı tüpe 50 ml *Botryococcus braunii* ekimi yapıldı. 6 numaralı tüpe hiçbir ekim yapılmadı sadece 50 ml saf su ilave edildi. Kültürlerin ışık ihtiyacı, floresan lambalar ile 24 saat aydınlatılarak karşılandı. Mikroalg kültür çalışmalarında, beyaz ışığı yayma özelliğine sahip olan floresan lamba, güneş ışığına en yakın ışığı vermesi, fazla ısınmaması ve ekonomik olması nedenleriyle tercih edilmiştir. Ekimler gerçekleştirildikten sonra sisteme bir kompresör yardımıyla yeterli karıştırmanın sağlanabileceği sabit bir hızda hava beslenmeye başlandı. Ortam sıcaklığı yaklaşık 25 °C olan bir laboratuvar ortamında belli periyotlarla her biyoreaktörden 10 ml hacminde örnekler alınarak spektrofotometrik olarak optik yoğunluklar (OD) ölçüldü. Her örnek alınışında hava geçirilmesinden dolayı buharlaşan su kadar, steril distile su reaktörlere ilave edildi.



Şekil 3. Deney düzeneğinin mikroalglerin ekimi yapıldıktan sonraki görünümü

2.5. Analizler

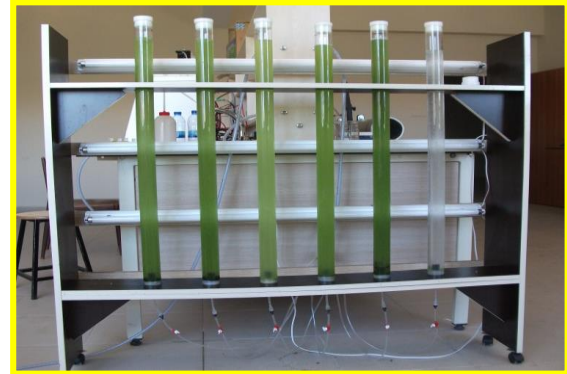
Deneylerde kullanılmak üzere temin edilen alg kültürlerini içeren ortamlar, ekim yapıldığında elde edilen biyoreaktörlerdeki alg konsantrasyonunun belirlenmesi için mavi bant süzgeç kağıdından belli bir hacimde süzülükten sonra, süzgeç kâğıdı 70°C'de 24 saat kurutulup tartılarak başlangıç alg konsantrasyonu belirlendi. Belli periyotlarla alınan örneklerdeki alg konsantrasyonunun değişimi ise 680 nm'de, kullanılan besiyerini içeren 6 nolu reaktördeki çözeltinin kör olarak kullanılmasıyla spektrofotometrik olarak (model 10S UV-VIS, Thermo Scientific, Massachusetts, ABD) OD ölçümleriyle takip edildi. Ayrıca deney sonlandırıldığında, reaktörlerdeki tüm karışımın süzülerek, katı bakiyenin 70°C'de 24 saat kurutulup tartılmasıyla elde edilen toplam alg miktarları belirlendi. Tüm deneyler iki tekrar ile

gerçekleştirildi. Deney sonuçları arasındaki farklar % 5'i aşmadığında sonuçların ortalaması alındı.

3. Bulgular

Bu çalışmada, tasarlanan tübüler fotobiyoreaktörlerde farklı alg türlerinin karşılaştırmalı olarak üretiminin incelenmesi amaçlanmıştır. Tasarlanan biyoreaktör sisteminin alg üretimi sırasında oluşturmuş olduğu görüntü Şekil 4'de görülmektedir. Şekil 4'den de anlaşılacağı üzere mikroalg gelişiminin gözle görülür bir seviyede gerçekleştiği söylenebilir.

Tübüler fotobiyoreaktörlerde farklı mikroalg türlerinin üretiminin karşılaştırmalı olarak incelenmesinin amaçlandığı bu çalışmada, eş zamanlı ve paralel olarak çok sayıda reaktörün kullanılması ve aynı hava besleme kaynağından havanın beslenmesi durumunda, kullanılan borusal manifold yapısı nedeniyle, her bir reaktöre beslenen havanın eşdeğer olma durumunun sağlanamaması söz konusu olmuştur. Çalışmada özellikle karşılaştırmalı şartların sağlanabilmesi için manifold yapısının önemli olduğu düşünülerek küresel yapı bir manifold kullanımıyla problemin aşılabileceği düşünülmüştür. Zira borusal manifold kullanılması durumunda, manifoldta havanın girdiği noktaya yakın çıkış noktalarında hava basıncı yüksek olurken, uzak noktalarda düşmekte ve eşdeğer bir hava beslemesi sağlanması mümkün olamamaktadır. Küresel manifold kullanılması durumunda, manifold içerisinde homojen bir basınç dağılımı elde edilebilmektedir. Bu durumun endüstriyel boyuttaki üretim proseslerinde de karşılaşılan bir problem olduğu düşünülerek, üretilen çözümün önemli olduğu değerlendirilebilir.



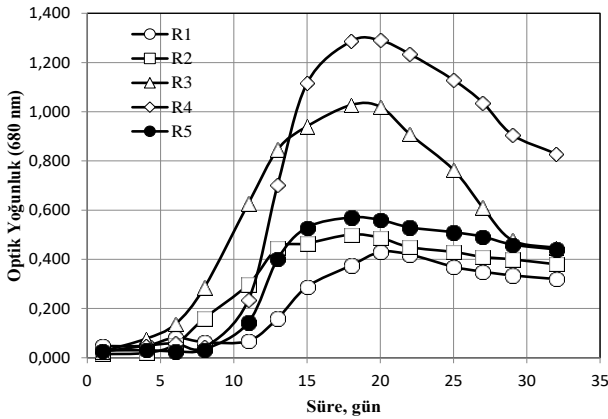
Şekil 4. Deneyler sürerken fotobiyoreaktör sisteminin görüntüsü

Deneylerin başlangıcında her bir biyoreaktördeki belirlenen başlangıç alg konsantrasyonları Tablo 4'de görülmektedir. Tablo 4'den de görüldüğü gibi başlangıç alg konsantrasyonları oldukça düşüktür. Görüldüğü gibi 1 ve 4 numaralı reaktörlere ekilen kültürler aynı kültürler olmakla birlikte farklı kaynaklardan izole edilmişlerdir ve başlangıç konsantrasyonu itibarıyla de önemli bir farklılığın olduğu açıktır.

Tablo 4. Kültürlerin ekimini takiben reaktörlerdeki başlangıç alg konsantrasyonları

Reaktör No	Alg türü	Başlangıç konst. (g kuru madde/L)
1	<i>Chlorella protothecoides</i> -1	0,09
2	<i>Chlorella emersonii</i>	0,04
3	Karışık Kültür	0,03
4	<i>Chlorella protothecoides</i> -2	0,04
5	<i>Botryococcus braunii</i>	0,08

Zamanla alg konsantrasyonundaki değişimi gözlemek üzere yapılan OD ölçüm testlerinin sonuçları toplu olarak Şekil 5'de görülmektedir. Şekil 5'den de görüldüğü gibi tüm biyoreaktörlerdeki alg türleri için artan süre ile ölçülen OD değerleri, dolayısıyla alg konsantrasyonları yaklaşık ilk 20 gün boyunca sürekli olarak artmıştır. Dikkat çeken bir husus 1 ve 4. reaktörlerdeki mikroalgler tür olarak aynı olmasına rağmen, OD ve konsantrasyon değişimi davranışları farklıdır. Bu durum muhtemelen farklı kaynaklardan izole edilmiş kültürlerin saflık derecelerinin farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan alglerin zamanla OD ve dolaylı olarak konsantrasyon değişimlerinin beklenen bir eğilim gösterdiği söylenebilir. İlk 5 günlük sürecin bir lag fazı olarak bilinen bir uyum dönemi şeklinde gerçekleştiği, bu fazı takiben alg konsantrasyonunun logaritmik olarak artması nedeniyle bir log fazının gözlemlendiği ve bu fazı bir sabit faz ve ölüm fazlarının takip ettiği görülmektedir. Ancak farklı alg türleri için bu fazların uzunluğunun da farklı olduğu dikkati çekmektedir. Örneğin, en yüksek konsantrasyon artışının meydana geldiği 4. reaktördeki *Chlorella protothecoides*-2 kültürü için gözlenen sabit faz birkaç gün ile sınırlıyken, 2. reaktördeki *Chlorella emersonii* ve 5. reaktördeki *Botryococcus braunii* türleri için sabit faz oldukça uzun olduğu görülmektedir. Benzer şekilde karışık kültür ve *Chlorella protothecoides*-2 türü için sabit fazı takiben meydana gelen ölüm fazındaki konsantrasyon düşüşü oldukça belirgin olmasına rağmen, diğer türler için azalma hızı oldukça düşüktür.

**Şekil 5.** Biyoreaktörlerdeki mikroalglerin optik yoğunluğunun zamanla değişimi

Deneylerin sonlandırılmasını takiben reaktör içeriklerinin mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek

kurutulup tartılması ile belirlenen alg miktarları (kuru ağırlık olarak), dolayısıyla son alg konsantrasyonları ve alg miktarlarında meydana gelen artışlar Tablo 5'de görülmektedir.

Tablo 5. Deneyler sonunda elde edilen alg miktarları, son alg konsantrasyonları ve alg miktarlarındaki artışlar

Reaktör no	Alg türü	Alg miktarı (g kuru madde)	Son alg konst. (g kuru madde/L)	Alg konst. artışı
1	<i>Chlorella protothecoides</i> -1	2,015	1,34	14,9 kat
2	<i>Chlorella emersonii</i>	2,105	1,43	35,8 kat
3	Karışık kültür	2,009	1,34	44,6 kat
4	<i>Chlorella protothecoides</i> -2	2,914	1,94	48,5 kat
5	<i>Botryococcus braunii</i>	2,307	1,54	19,3 kat

Tablo 5'den görüleceği üzere en önemli alg konsantrasyon artışı karışık kültür ve *Chlorella protothecoides*-2 içeren fotobiyoreaktörlerden elde edilmiştir. Daha önceki OD ölçümlerinden, bu iki tür için sabit faza ulaşılmasının diğer türlere göre erken olduğu düşünülerek, bu türlerin biyoyakıt elde edilmesi gibi amaçlar için üretiminin mantıklı olduğu söylenebilir. Zira bu çalışmada bir optimizasyon yapılmamış olmakla birlikte kullanılan mikroalg türleri arasında avantajlı olabilecek türlerin belirlenmesi açısından önemli bulgular elde edildiği görülmektedir.

Elde edilen deney sonuçlarının literatürde yer alan çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılması için en doğru yol, verimlilik değerlerinin kıyaslanmasıdır [25]. Son ve başlangıç alg konsantrasyonu farkının inkübasyon süresine oranlanmasıyla g/L.gün olarak verimlilik değerleri hesaplanabilir. Yapılan hesaplamalarda en yüksek verimlilik değerinin *Chlorella protothecoides*-1 ve 2 suşları için sırasıyla 0,038 ve 0,059 g/L.gün olduğu görülmektedir. Literatürde fototrofik şartlarda bu suş için verimlilik değerlerinin 0,002-0,02 g/L.gün aralığında belirlendiği belirtilen bir çalışma mevcuttur [26]. Benzer olarak *Chlorella emersonii* ve *Botryococcus braunii* için fototrofik verimlilik değerlerinin sırasıyla 0,04 [26, 27] ve 0,03 g/L.gün [28] olarak verildiği çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ise söz konusu bu suşlar için verimlilik değerleri sırasıyla 0,045 ve 0,043 g/L.gün olarak belirlenmiştir. Bu karşılaştırmalardan önerilen sistemin literatürde yer alan sistemlere göre verimliliğinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

4. Tartışma ve Sonuç

Mikroalgal biyokütle, gıda, yem ve ilaç endüstrilerinde değerli maddeler üretmek için büyük bir potansiyele sahip biyoteknolojik organizmalardır. Bu

organizmalar, CO₂ salınımının azaltılması, atık su arıtımı ve biyoyakıt üretimi gibi önemli biyoteknolojik uygulama alanlarına sahip olduğundan, mikroalglerin üretilmesine yönelik büyük araştırma ilgisi vardır. Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli fotobiyoreaktör tasarımı ve bu biyoreaktörlerde farklı mikroalg türlerinin üretimi için bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Algler gelişimleri için organik besinlere ihtiyaç duymayan ve gelişimini fotosentez ile sağlayan mikroorganizmalar olduğundan, büyük ölçüde inorganik tuzlardan oluşan bir besiyeri ortamında ve yeterli ışık varlığında üreyebilirler. Burada alg ortamına hava beslemesi yapılması hem karıştırma etkisinin sağlanması hem de alglerin havanın CO₂'den faydalanması açısından önemlidir. Yapılan deneyler, tasarlanan fotobiyoreaktör sisteminin alg üretimi açısından uygun bir dizayn olduğunu göstermektedir. Özellikle aynı kaynaktan hava beslemesi yapılan paralel reaktörlerin kullanılması durumunda, reaktörlerde eşdeğer şartların sağlanması açısından küresel yapılı bir hava besleme manifoldunun kullanılması, karşılaştırmalı sonuçların elde edilebilmesi açısından önemlidir. Bu manifold sisteminin endüstriyel uygulamalarda da kullanılmasıyla bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Laboratuvar ölçekli olarak tasarlanan fotobiyoreaktör sisteminde, farklı mikroalg türlerinden ve karışık kültürden oluşan alglerin Zarrouk ortamı kullanılarak gelişiminin incelendiği bu çalışmada, zamanla mikroalg konsantrasyonunun önemli ölçüde arttığı, özellikle karışık kültür ve *Chlorella protothecoides*-2 türü için yaklaşık 20 günlük bir sürenin sonunda maksimum konsantrasyonlara ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu türler için gözlenen biyokütle artışlarının 40-50 kat seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada tasarlanan fotobiyoreaktörün özellikle biyoyakıt üretimi olmak üzere farklı ürünlerin elde edilmesinde alg gelişiminin optimizasyonunun yapılması için kullanılabileceği görülmüştür. Bu sistem kullanılarak aynı şartlar altında karşılaştırmalı olarak farklı alg türlerinin gelişimi incelenebileceği gibi, seçilen herhangi bir alg türü veya bir karışık kültürün gelişimi üzerine, besiyeri ortamı bileşenlerinin etkisi, ışık alma rejimi ve süresi, çeşitli inorganik ve organik katkı miktarlarının etkisi, hava besleme hızının etkisi, CO₂ ilavesinin etkisi gibi pek çok parametrenin etkileri incelenebilir. Bu şekilde yapılacak bir optimizasyonu takiben alg üretiminin büyük boyutlarda ekonomik olarak geliştirilmesine katkıda bulunması beklenmektedir.

Teşekkür

Yazarlar, alg kültürlerinin temini noktasında vermiş olduğu desteklerden dolayı Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi merhum Doç. Dr. Yusuf SAATÇI'ye ve deneylerin gerçekleştirilmesinde emek veren Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik

Bölümü öğrencisi Mehmet ÇAKICI'ya teşekkürlerini sunar.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Adeniyi, O. M., Azimov, U., Burluka, A. 2018. Algae biofuel: current status and future applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 316-335.
- [2] Chisti, Y. 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, 25(3), 294-306.
- [3] Raheem, A., Prinsen, P., Vuppaladadiyam, A. K., Zhao, M., Luque, R. 2018. A review on sustainable microalgae based biofuel and bioenergy production: Recent developments. *Journal of Cleaner Production*, 181, 42-59.
- [4] Ación, F. G., Molina, E., Reis, A., Torzillo, G., Zittelli, G. C., Sepúlveda, C., Masojedek, J. 2017. Photobioreactors for the production of microalgae. In *Microalgae-based biofuels and bioproducts* (pp. 1-44). Woodhead Publishing.
- [5] Tredici, M. R., Biondi, N., Ponis, E., Rodolfi, L., Zittelli, G. C. 2009. Advances in microalgal culture for aquaculture feed and other uses. In *New technologies in aquaculture* (pp. 610-676). Woodhead Publishing.
- [6] Milledge, J. J. 2011. Commercial application of microalgae other than as biofuels: a brief review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 10, 31-41.
- [7] Satyanarayana, K. G., Mariano, A. B., Vargas, J. V. C. 2011. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. *International Journal of Energy Research*, 35(4), 291-311.
- [8] Gouveia, L. 2011. Microalgae as a Feedstock for Biofuels. In *Microalgae as a Feedstock for Biofuels* (pp. 1-69). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [9] Hemaiswarya, S., Raja, R., Ravi Kumar, R., Ganesan, V., Anbazhagan, C. 2011. Microalgae: a sustainable feed source for aquaculture. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 27(8), 1737-1746.
- [10] Tulli, F., Chini Zittelli, G., Giorgi, G., Poli, B. M., Tibaldi, E., Tredici, M. R. 2012. Effect of the inclusion of dried *Tetraselmis suecica* on growth,

- feed utilization, and fillet composition of European sea bass juveniles fed organic diets. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 21(3), 188-197.
- [11] Wahidin, S., Idris, A., Shaleh, S. R. M. 2013. The influence of light intensity and photoperiod on the growth and lipid content of microalgae *Nannochloropsis* sp. *Bioresource Technology*, 129, 7-11.
- [12] Olguín, E. J. 2012. Dual purpose microalgae-bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a biorefinery. *Biotechnology Advances*, 30(5), 1031-1046.
- [13] Pires, J. C. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Simões, M. 2012. Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: engineering aspects and biorefinery concept. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3043-3053.
- [14] Zhou, W., Wang, J., Chen, P., Ji, C., Kang, Q., Lu, B., Li, K., Liu, J., Ruan, R. 2017. Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1163-1175.
- [15] Shuba, E. S., Kifle, D. 2018. Microalgae to biofuels: Promising alternative and renewable energy, review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 743-755.
- [16] Sun, Y., Huang, Y., Liao, Q., Xia, A., Fu, Q., Zhu, X., & Fu, J. 2018. Boosting *Nannochloropsis oculata* growth and lipid accumulation in a lab-scale open raceway pond characterized by improved light distributions employing built-in planar waveguide modules. *Bioresource Technology*, 249, 880-889.
- [17] De Vree, J. H., Bosma, R., Janssen, M., Barbosa, M. J., Wijffels, R. H. 2015. Comparison of four outdoor pilot-scale photobioreactors. *Biotechnology for biofuels*, 8(1), 1-12.
- [18] Pires, J. C., Alvim-Ferraz, M. C., Martins, F. G. 2017. Photobioreactor design for microalgae production through computational fluid dynamics: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 248-254.
- [19] Bahadar, A., & Khan, M. B. 2013. Progress in energy from microalgae: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 128-148.
- [20] Sun, Y., Huang, Y., Liao, Q., Fu, Q., Zhu, X. 2016. Enhancement of microalgae production by embedding hollow light guides to a flat-plate photobioreactor. *Bioresource Technology*, 207, 31-38.
- [21] Zhao, B., Su, Y., Zhang, Y., Cui, G. 2015. Carbon dioxide fixation and biomass production from combustion flue gas using energy microalgae. *Energy*, 89, 347-357.
- [22] Acien Fernandez, F. G., Fernandez Sevilla, J. M., Molina, G. E. 2013. Photobioreactors for the production of microalgae. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 12, 131-151.
- [23] Acien, F. G., Fernández, J. M., Magán, J. J., Molina, E. 2012. Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it. *Biotechnology Advances*, 30(6), 1344-1353.
- [24] George, B., Pancha, I., Desai, C., Chokshi, K., Paliwal, C., Ghosh, T., Mishra, S. 2014. Effects of different media composition, light intensity and photoperiod on morphology and physiology of freshwater microalgae *Ankistrodesmus falcatus* – A potential strain for bio-fuel production. *Bioresource Technology*, 171, 367-374.
- [25] Chen, C. Y., Yeh, K. L., Aisyah, R., Lee, D. J., Chang, J. S. 2011. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresource Technology*, 102(1), 71-81.
- [26] Illman, A. M., Scragg, A. H., Shales, S. W. 2000. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. *Enzyme and microbial technology*, 27(8), 631-635.
- [27] Scragg, A. H., Illman, A. M., Carden, A., Shales, S. W. 2002. Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor. *Biomass and Bioenergy*, 23(1), 67-73.
- [28] Yoo, C., Jun, S. Y., Lee, J. Y., Ahn, C. Y., Oh, H. M. 2010. Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide. *Bioresource Technology*, 101(1), 71-74.

Determination of Significance of 4D-BIM Features

İlknur ÖZ¹, Murat Çevikbaş^{*2}, Cenk Öcal³

^{1,2,3}Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Civil Engineering Department, Isparta, Turkey

(Alınış / Received: 07.12.2022, Kabul / Accepted: 28.02.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

BIM,
Construction,
Planning,
Relative Importance Index

Abstract: Planning is one of the advancements in Building Information Modeling (BIM) domain which enables the practitioner to visualize the relation of time with 3D objects. Notwithstanding the fruitful existing studies, the awareness of the practitioners concerning 4D-BIM features is not sufficient. Moreover, the construction industry suffers from the lack of features of the existing 4D-BIM software. Furthermore, the existing features vary from software to software due to a lack of awareness with respect to the importance of the features of 4D-BIM. These drawbacks result in unsuccessful 4D-BIM applications in the construction industry. Therefore, this study aims to define 4D-BIM features and detect their importance in the construction industry. Hence, 4D-BIM features were detected via an in-depth literature review and a Focus Group Discussion (FGD) conducted with 10 experts. Consequently, 16 4D-BIM features were detected. Later, the features were evaluated by 35 experts who have experience in the 4D-BIM domain, and the obtained data were analyzed via Relative Importance Index (RII) method to detect the significance levels of 4D-BIM features. As a result, the significance level of each feature was found to be greater than 0.5 according to RII method, which indicates that each of the features in 4D-BIM has critical importance in the planning of the project. It is highly believed that this study will pave the way for future 4D-BIM-related studies as well as increase the awareness of the practitioners, software developers and researchers in terms of the current needs of the construction industry.

4D-BIM Özelliklerinin Öneminin Belirlenmesi

Anahtar Kelimeler

BIM,
İnşaat,
Planlama,
Göreceli Önem Endeksi

Öz: Planlama, uygulayıcıların 3D nesnelere zaman ilişkisini görselleştirmesini sağlayan Yapı Bilgi Modellemesi (YBM) alanındaki gelişmelerden biridir. Mevcut çalışmalara rağmen, uygulayıcıların 4D-YBM özellikleri ile ilgili farkındalığı yeterli değildir. Ayrıca inşaat sektörü, mevcut 4D-BIM yazılımlarının yetersiz özelliklerinden muzdariptir. Ayrıca, 4D-BIM'in özelliklerinin önemi konusunda farkındalık eksikliği nedeniyle mevcut özellikler yazılımdan yazılıma değişmektedir. Bu dezavantajlar, inşaat sektöründe 4D-BIM uygulamalarının başarısız olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, bu çalışma 4D-YBM özelliklerini tanımlamayı ve inşaat sektöründeki önemini tespit etmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle, derinlemesine bir literatür taraması ve 10 uzmanla gerçekleştirilen Odak Grup Tartışması (OGG) ile 4D-YBM özellikleri tespit edildi. Sonuç olarak çalışmamızda 16 adet 4D-YBM özelliği tespit edilmiştir. Daha sonra öznitelikler 4D-YBM alanında deneyim sahibi 35 uzman tarafından değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Göreceli Önem İndeksi (RII) yöntemi ile analiz edilerek 4D-YBM özniteliklerinin anlamlılık düzeyleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, 4D-YBM'deki her bir özelliğin projenin planlanmasında kritik öneme sahip olduğunu gösteren RII yöntemine göre her bir özelliğin önem düzeyi 0,5'ten büyük bulunmuştur. Bu çalışmanın gelecekte 4D-YBM ile ilgili çalışmaların önünü açacağı ve inşaat sektörünün mevcut ihtiyaçları konusunda uygulamacıların, yazılımcıların ve araştırmacıların farkındalığını artıracığına inanılmaktadır.

1. Introduction

BIM domain is far beyond the conventional 3D modelling by including some significant features. Besides 3D modeling, BIM allows the user to manage a lot of information such as material, cost and time. It is therefore important to refer to the dimensions of BIM. In fact, each time a certain type of information is entered into the model, a different dimension is specified, and therefore various dimensions are produced in the BIM process. There are seven accepted “dimensions” in BIM domain. While software having conventional 3D modeling – which is not called BIM – includes geometric and graphical information, software based on 4D BIM modeling includes time-related information through Gantt charts and timelines. 5D modeling includes cost management features. While 6D modeling covers environmental, economic and social sustainability features, 7D modeling includes building life cycle, facility management, maintenance and repair features. Improving the process of construction projects, technology has been developed rapidly in recent years, which has led to major changes in Architecture, Engineering and Construction (AEC) industry [1]; therefore, conventional methods have become outdated. Construction firms need to adapt to the innovations brought by technology over time in order to survive in the competitive environment [2]. Building Information Modeling (BIM) – which is one of the most significant and remarkable technological developments in the AEC industry – is an approach where the information is available and managed for the design, construction and operation processes of a facility [3]. As part of broader digital technologies, BIM provides an opportunity to the construction industry to raise the performance of construction projects via better data integration and project collaboration platform [4]. Being a digital model, BIM enables practitioners to access and share information needed in the life cycle of the building [5]. By the same token, the main essential BIM implementation is the collaboration of numerous stakeholders at different phases of the facility life cycle to add, omit, update or modify the concerning information in the BIM to support and reflect the role of those stakeholders [6]. BIM focuses on the collaborative project lifecycle process, and in this context, the idea of integrating time information into a 3D model revealed the 4D-BIM [7]. Time management is one of the most important mediums in construction projects, and 4D-BIM is a powerful tool for managing time effectively by planning the construction process in a 3D model [8]. For this reason, with the abandonment of conventional methods and the acceleration of the BIM adaptation process, the number of research and studies on the application of BIM has increased over time [9]. Notwithstanding the advancement in 4D-BIM domain, today, many construction projects have still faced many

bottlenecks such as delays in deadlines, financial losses and disputes due to inadequacy in tracking and managing construction projects. In addition to this, embracing the current BIM technology also requires many changes in the projects and organizations which hinders the adoption of BIM in the construction industry [10]. Because of the aforementioned bottlenecks affecting the BIM integrations negatively, numerous fruitful studies have been conducted with respect to 4D-BIM domain. When an in-depth literature review is conducted, it is observed that the existing studies mostly have focused on the topics such as the factors hindering the implementation of 4D-BIM, the opportunities provided by 4D-BIM, improving the construction performance with 4D-BIM, safety issues and other studies improving the 4D-BIM applications. The concerning literature is elaborated in Section 2 to provide deep insight into motivation of this study. Although raising the awareness of the construction industry concerning the features of 4D-BIM is very crucial for the 4D-BIM adoption [11], there is no holistic study that comprehensively elaborates on the features of 4D BIM in the literature concerning 4D-BIM domain.

Although there have been significant improvements in the 4D-BIM domain, the features of 4D-BIM software – which enables time management in the construction industry – vary from software to software and there is no study defining the significance of these features. Furthermore, in practice, the available features of 4D-BIM don't fully satisfy the practitioners and it is claimed that new features which can improve the practicability of 4D-BIM are essential. By the same token, the adaptation of 4D-BIM in today's construction projects is not very common [12] since some of the important attributes of planning software are not available in the 4D-BIM software [13] and the construction industry requires an effective planning medium to manage the construction processes proactively and complete the projects successfully. Therefore, improving the planning features in 4D-BIM is of paramount importance to enable practitioners to manage construction projects according to project objectives. Therefore, this study aims to reveal the existing and requiring features of 4D-BIM software and determine their significance. To achieve the objective of this study, at the outset, the existing features related to the 4D-BIM were identified by conducting an in-depth literature review. Then, an FGD was held with 10 experts who have experience in the domain of 4D-BIM to detect further 4D-BIM features. Afterwards, the information obtained as a result of an in-depth literature review and FGD session was listed, and 35 experts were asked with the help of questionnaires prepared with Likert 5-point scale. The data obtained were evaluated through the RII method and the importance levels of the features of 4D-BIM software were determined. Critical Evaluation of Literature

section is introduced after the Introductions section to demonstrate relevant studies with respect to 4D-BIM domain and, to improve the comprehension of 4D-BIM domain. Later, Methodology section is introduced by elaborating the development of the research framework and examining the main research methods, namely Focus Group Discussion and Relative Importance Index. Moreover, to improve the readability of the manuscript, Findings and Discussions section is detailed with the subsections such as Detecting the Features of 4D-BIM and Detecting the Significance Level of 4D-BIM Features via RII Method. Consequently, Conclusion and Recommendations section is presented to reveal the contribution of this study to the construction industry and future studies on this domain.

With the help of this study, the needs of the construction sector in terms of 4D-BIM were defined, and in this context, it is believed that this study will shed light on practitioners, software developers and academics working on the 4D-BIM domain. In addition to paving the way for future studies with respect to the improvement of the 4D-BIM, this study helps the software developer to take advantage of this study to improve the 4D-BIM software. Since 4D-BIM is adopted in many construction projects in the majority of countries including Turkish construction industry, it is believed that the outcomes of this study improve the construction industry globally. Therefore, it is believed that this study is novel and highly contributes to the improvement of the construction industry worldwide.

2. Material and Method

2.1. Determination of Existing Features of 4D-BIM

This study aims to identify the features of 4D-BIM software and determine the importance of these features in order to define the needs of the construction industry. Firstly, in this study, an in-depth literature review was conducted to gain a comprehensive insight into the fundamentals of 4D-BIM and its features. Consequently, 8 features of 4D-BIM were detected via literature.

2.2. Focus Group Discussion

In methodology section, secondly, an FGD session is conducted. FGD has long been adopted as one of the most respected research methods to gather and synthesize the seeking data through dynamic and interactive group discussions held by experts having experience in the concerning topic [35]. Experts are able to reveal their opinions while they gain insight into the other group members' opinions on the topic through constant interactions during the course of the FGD section [36]. By the same token, constant

interactions enable the experts to refine their ideas among the participants in FGD session; therefore, this method is considered one of the most suitable methods when a topic requires to be broadly elaborated from different aspects [37].

Selecting an appropriate number of experts is of great importance to obtain reliable outcomes [38]. While selecting a large number of participants may result in drawbacks in terms of moderation of FGD, FGD sessions conducted with a small number of participants may end up with lack of creative ideas due to the undesired level of interaction [38]. Furthermore, the qualifications of experts are very crucial to discuss the topic comprehensively. Therefore, the expert selection method is illustrated in Figure 1 below. In the FGD session, the final decision is made when the group or majority of the group reaches a joint agreement.

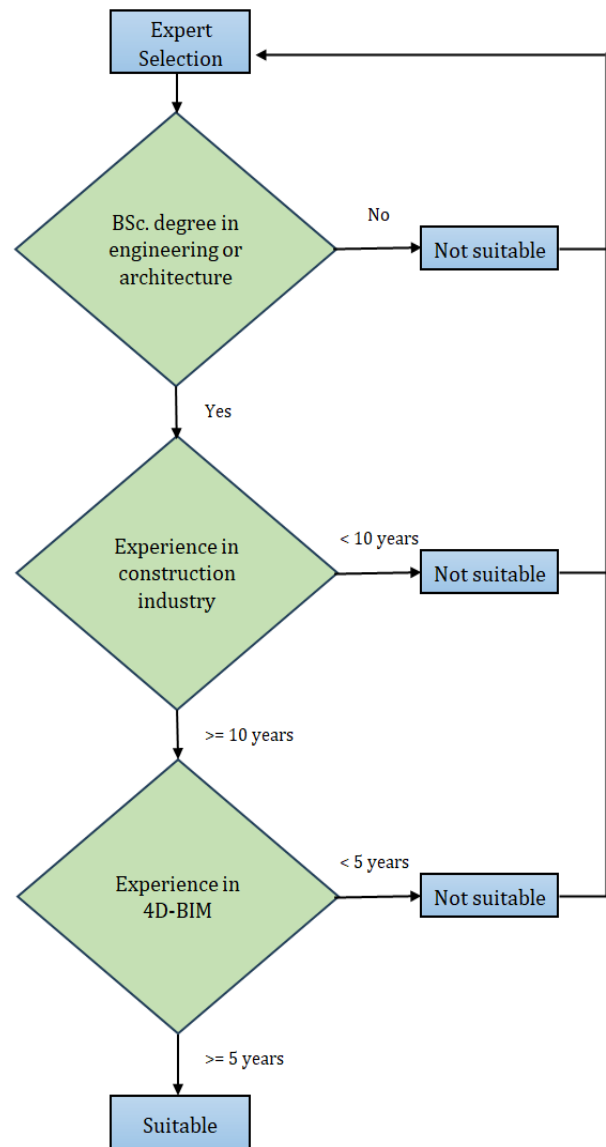


Figure 1. Expert selection criterion

In this study, 10 experts experienced in the 4D-BIM domain were selected according to the expert selection criterion defined in Figure 1 to detect further features of 4D-BIM. The FGD is a method adopted when expert knowledge and opinions in a particular field are required, and it is ensured that the best results and suggestions are obtained for the concerning subject by virtue of the discussions and evaluations of the experts in the panel [39]. Experts selected for this study are those who have experience in the construction industry minimum of 10 years and have gained 4D-BIM experience for a minimum of 5 years.

2.3. Relative Importance Index

The 4D-BIM features obtained from the literature review were introduced to the experts participating in the FGD session, and the new features of 4D-BIM were detected by the experts. Afterwards, the data obtained from the literature review and FGD session were listed, and then 35 experts - who were selected according to the expert selection criterion defined in Figure 1 - were asked to determine the significance level of each 4D-BIM feature of this list with the help of questionnaires using the Likert 5-point scale. In the Likert scale, there are five significance levels (1 to 5) evaluated by the experts to whom the questionnaire was directed [40], [41]. The obtained data were analyzed via RII method and the significance levels of the features of 4D-BIM software were determined.

Being a widely used tool for ranking factors, RII has long been recognized as a very fruitful and reliable statistical approach [42]. By the same token, RII, a method preferred by many researchers in their studies, is used to rank the factors according to their importance. The application of RII method is depicted in Equation 1 below.

$$RII = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} W_i}{A * N} \quad (1)$$

The W_i expression represents the weight value between 1-5 given by the participants for each feature, the A expression represents the highest weight value (5), and the N expression represents the total number of participants (35). As a result of the given equation, the significance level of each feature was detected as a value between 0 and 1, and the higher the value, the more important the feature is.

3. Results

3.1. Detecting the Features of 4D-BIM

At the outset of the study, the features of BIM software were determined in light of an in-depth literature review. Then, an FGD session was held with 10 experts experienced in the field of 4D-BIM. In the FGD session, the 4D-BIM features obtained from the literature review were introduced to the experts and the new features of 4D-BIM were requested from the experts. The demographic characteristics of the experts who participated in the interviews are depicted in Table 1 below.

Table 1. Demographic characteristics of experts

Expert #	BSc. Degree	Experience in the construction industry (Year)	Experience in 4D-BIM (Year)
1	Civil Engineer	19	9
2	Civil Engineer	17	7
3	Mechanical Engineer	16	8
4	Architect	16	9
5	Civil Engineer	17	5
6	Civil Engineer	15	7
7	Civil Engineer	13	6
8	Civil Engineer	12	8
9	Architect	10	7
10	Civil Engineer	10	5

8 4D-BIM features were detected via an in-depth literature review. In addition to the literature review, experts suggested 8 further attributes of 4D-BIM which are "Resource Leveling", "Allocation of Resources to Activities and Preparation of Resource Charts", "Financial Period", "Resource Curves Entry for the Resources", "Earned Value Analysis", "Activity Code", "Assigning Calendar to the Lags and Resources" and "Allowing Different Calendar in a Project". As a result of the literature review and the FGD session, a total of 16 features were obtained as illustrated in Table 2 below. The studies revealing the features of the 4D-BIM Program are cited under Table 2.

Table 2. Features Included or should be included in the 4D-BIM Program

No	4D-BIM Features	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*
1	Adopting the Critical Path Method (CPM)	x			x					
2	Cost Control						x		x	
3	Delay Analysis	x								
4	Health, Safety and Environment (HSE) Management			x	x		x	x	x	
5	Resource Management & Leveling							x	x	x
6	Resource Assignment and Preparation of Graphical Resource Reports									x
7	Financial Period									x
8	Resource Curves Entry for the Resources									x
9	Construction Supply Chain Management (CSCM)		x						x	
10	Automated Generation of Evacuation Paths				x					
11	Risk Assessment					x				
12	Visualization of the time and space relationships			x	x		x		x	
13	Earned Value Analysis									x
14	Activity Code									x
15	Assigning Calendar to the Lags and Resources									x
16	Allowing Different Calendars in a Project									x

1*= [13], 2*= [43], 3*= [44], 4*= [21], 5*= [45], 6*= [46], 7*= [47], 8*= [22], 9*= Experts

3.2. Detecting the Significance Level of 4D-BIM Features via RII Method

The data obtained from an in-depth literature review and an FGD session was evaluated by the 35 experts who have 4D-BIM experience via surveying with 5

Point Likert Scale. The surveying were contacted via LinkedIn and e-mail. 100 experts who have 4D-BIM experience were invited to surveying, and 35 experts accepted to participate. The demographic information of experts is presented in Table 3 below.

Table 3. Demographic characteristics of the experts participating in the survey

Roles	Total	Experience in Construction (Year)				Experience in BIM (Year)		
		0-5	6-10	11-15	16-20	0-5	6-10	11-15
Project Manager	3	0	1	2	0	2	0	1
BIM Software Dealer	3	2	1	0	0	3	0	0
Senior BIM Engineer/Architect	15	7	4	1	3	11	2	2
BIM Manager	10	2	4	0	4	5	3	2
BIM Consultant	4	0	3	0	1	1	2	1
Total	35	11	13	3	8	22	7	6

The experts participating in the study were examined in various categories in terms of occupational group, total experience and 4D-BIM experience. Based on the total experience of the participants, the value with the highest percentage was the 6–10-year category with 37.14%, while the value with the lowest percentage was the 11-15 year category with 8.57%. When BIM experiences are evaluated, it is

detected that the highest value is between years of 0 to 5 with a rate of 62.86%, while the lowest value is

in the category of 16-20 years with a rate of 3.5%. Considering the distribution of respondents according to occupational groups, the Senior BIM Engineer/Architect occupational group constitutes 42.86% of the participants. This is followed by BIM

Manager with 28.57% and BIM Consultants with 11.432%. Occupational groups with the lowest percentage of survey participants were Project Managers and BIM Software Dealers with 8.57%.

Participants in the survey were asked to rate each feature of 4D-BIM on a scale of 1-5 according to its importance. The importance of each 4D-BIM feature was computed by using the RII method based on the survey data. The closer the RII value is to 1, the more important the feature of 4D BIM is. By examining the data obtained, the significance levels of 16 features are demonstrated in Table 4 depicted below.

Table 4. Significance levels of 4D-BIM features as per Relative Importance Index

Features of 4D-BIM	Very Low (1)	Low (2)	Medium (3)	High (4)	Very High (5)	RII	Rank
1*	0	1	1	4	29	1	1
2*	0	0	2	11	22	0.9	2
3*	1	1	6	7	20	0.9	3
4*	0	2	5	10	18	0.9	4
5*	1	3	6	10	15	0.8	5
6*	3	2	5	8	17	0.8	6
7*	3	1	7	7	17	0.8	7
8*	0	4	9	11	11	0.8	8
9*	2	4	5	15	9	0.7	9
10*	2	3	10	9	11	0.7	10
11*	1	7	7	8	12	0.7	11
12*	4	4	6	10	11	0.7	12
13*	2	4	8	14	7	0.7	13
14*	4	5	7	7	12	0.7	14
15*	4	5	8	11	7	0.7	15
16*	5	5	9	9	7	0.7	16

1* Visualization of the time and space relationships, 2* Delay Analysis, 3* Adopting the Critical Path Method (CPM), 4* Activity Code, 5* Assigning Calendar to the Lags and Resources, 6* Resource Assignment and Preparation of Graphical Resource Reports, 7* Earned Value Analysis, 8* Risk Assessment, 9* Construction Supply Chain Management (CSCM), 10* Resource Management & Leveling, 11* Health, Safety and Environment (HSE) Management, 12* Cost Control, 13* Resource Curves Entry for the Resources, 14* Allowing Different Calendar in a Project, 15* Financial Period, 16* Automated Generation of Evacuation Paths.

Considering the RII results of the features, there is no feature with a value lower than 0.5. This indicates that each of the features in 4D-BIM is of critical importance in the planning of the project.

4. Discussion

It is derived from Table 4 that the feature concerning “Visualization of the Time and Space Relationships”, which has a very high RII value of 0.949, is the most significant feature of 4D-BIM. This feature, which received 5 points from 82.86% of the participants, has the highest importance on the list. Survey respondents have a joint agreement that the main use of 4D is visualization. Compared to traditional methods, 4D-BIM enables practitioners to obtain real-time viewing of all processes of projects in detail thanks to time integration into 3D smart objects. [46]. Classical methods of visualization, such as Gantt charts, lack the ability to illustrate the relationships between time and space [48]. With the help of this feature, more understandable and practical results are obtained, and it ensures that the problems that may be encountered can be foreseen, and the necessary precautions are taken in advance [48]. Therefore, visualization of the relationship between time and space is primarily preferred by experts.

As a result of the study, the feature of “Delay Analysis” emerges as the second important feature. The disputes that may arise due to delays in the construction projects among the project stakeholders can be significantly reduced with the help of the integration of the delay analysis feature into 4D-BIM [13].

“Adopting the Critical Path Method (CPM)” and “Activity Code” features were detected as the third significant features with a rate of 0.851. CPM enables the projects to be conducted according to the plan and diminishes the bottlenecks in terms of time. With the activity codes, data such as item numbers, location information and source codes can be accessed [13]. It enables the project to be grouped under certain headings by filtering in the software.

The next most important feature was “Assigning Calendar to the Lags and Resources” with an RII rate of 0.8. Resource management is one of the most important stages to consider during the development of a project management plan [49]. Identifying, procuring, effective use and management of the project resources for the successful completion of the project are necessary [49]. Therefore, considering the working days and non-working days of the resources is very vital to provide more reliable schedule outcomes.

The remaining features' significances are below the rate of 0.8 according to RII analysis. These are "Resource Assignment and Preparation of Graphical Resource Reports", "Earned Value Analysis", "Risk Assessment", "Construction Supply Chain Management (CSCM)", "Resource Management & Leveling", "Health, Safety and Environment (HSE) Management", "Cost Control", "Resource Curves Entry for the Resources", "Allowing Different Calendar in a Project", "Financial Period" and "Automated Generation of Evacuation Paths" respectively. Among the features offered by 4D technology, these features received the lowest scores from the experts. In the background of the low preference for these features of 4D-BIM, factors such as the low number of studies indicating the importance of these features in the literature play a crucial role.

Based on the comments of the practitioners, it can be deduced that the features of 4D-BIM - which is frequently used by the practitioners - are shaped especially in line with customer expectations; therefore, the benefit of 4D-BIM is limited within the framework of certain features. In addition, the importance of 4D-BIM features has not been emphasized enough; therefore, the perceived benefits of 4D-BIM are limited, which may be one of the main reasons for the low RII values of some features.

It is clear that the current potential of 4D-BIM is not fully benefited by the practitioners. Because the preferred features of 4D-BIM vary depending on factors such as the characteristic of projects, customer expectations and business strategy of the companies. Therefore, practitioners should be more aware the possible potential of 4D-BIM and its benefits.

With the emergence of innovations such as 4D-BIM, understanding the project designs has become easier for even project stakeholders who do not have deep knowledge concerning the construction industry, so that many more stakeholders can be involved in the planning stage of a construction project [50]. Those who apply 4D-BIM in construction projects improve project delivery and add value to the planning process; however, the successful implementation of the 4D feature is only possible if the practitioners and contractors gain enough knowledge and experience on BIM [22]. Therefore, as in the UK, 4D-BIM usage can become prevalent through encouragement made by institutions and the government.

5. Conclusion

It is of great importance to improve the planning features in 4D-BIM to enable practitioners to manage their construction projects according to the project objectives. Therefore, this study has an objective to figure out the existing and further needed features of 4D-BIM software and determine their significance

level. In this study, first of all, an in-depth literature review was carried out and the features in 4D-BIM were determined. Then, an FGD session was held with 10 practitioners who have experience in the domain of 4D-BIM. At this stage, the 4D-BIM features were introduced to the experts, and further features that should be included in 4D-BIM were requested. In the wake of detecting the features of 4D-BIM, these features were directed to 35 experts working in the field of 4D-BIM, and each feature of 4D BIM was asked to be evaluated in the range of 1 to 5 points. The data obtained from the surveys conducted with 35 experts were analyzed by using the RII method and the importance levels of 4D-BIM features were determined. The features with the highest importance according to the RII analysis are listed below.

- Visualization of the time and space relationships (RII = 0.949)
- Delay Analysis (RII = 0.914)
- Adopting the Critical Path Method (CPM) (RII = 0.851)
- Activity Code (RII = 0.851)
- Resource Management (RII = 0.8)
- Assigning Calendar to the Lags and Resources (RII = 0.8)

The feature, namely visualization of the time and space relationships has the biggest importance for 4D-BIM application according to this study. Majority of the 4D-BIM software meets the expectations of the construction industry because they serve this feature. On the other hand, although delay is the inevitable part of the construction industry, and dealing with it is one of the most important needs of the construction projects according to experts participating in this study, none of the 4D-BIM software include this feature. Furthermore, the features such as Critical Path Method, Activity Code, Resource Management, Assigning Calendar to the Lags and Resources have the great importance for 4D-BIM application according to this study; however, majority of the existing software don't involve these features. Developing 4D-BIM software by taking these features into account will increase the adoption of the software by the construction industry and will also pave the way for the industry to carry out more successful projects.

As a result, the findings obtained from the study revealed the significance level of 4D-BIM features. It is highly believed that this article will enable the practitioners and researchers to understand the potential of 4D-BIM in the construction industry by defining the needs of the industry concerning 4D-BIM. Furthermore, revealing the existing and needed features of 4D-BIM software and determining their importance, this study may enable software developers to improve 4D-BIM software globally.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Bahçeci H. and Polat H. 2020. İnşaat Sektöründe Yüklenici Firma Ölçeğine Göre BIM Kullanımının Araştırılması. Online Journal of Art and Design, 8(2), 124–136.
- [2] Topal, N. 2019. İnşaat Projelerinde Yapı Bilgi Modellemesi Uygulamaları: 5D Modelleme İle Örnek Vaka Çalışması. Eskişehir Anadolu Üniversitesi.
- [3] İnceoğlu M. and İnan B. 2020. Bilgisayar Destekli Tasarımın Gelişimi: Yeni Bir Mimari Metodoloji Olarak YBM. GSI Journals Serie C: Advancements in Information Sciences and Technologies (AIST), 3(1), 47–65.
- [4] Whitlock, K., Abanda, F. H., Manjia, M. B., Pettang, C. and Nkeng G. E. 2021. 4D BIM for Construction Logistics Management. CivilEng, 2(2), 325–348.
- [5] R. Abbo, O. M. Richard, L. S. Minsili, and M. J. Marc, A BIM Approach for the Design of Industrial Warehouses. Saudi Journal of Civil Engineering, 6(1), 1–8.
- [6] Sivarajah, T. 2022 . BIM Adaptation in Construction projects. Journal of Research Technology & Engineering, 3(2), 13–18.
- [7] Borges, M. L. A. E. , de Souza, I. C., Melo, R. S. S., and Giesta, J. P. 2018 . 4D Building Information Modelling: A Systematic Mapping Study. in 35th International Symposium on Automation and Robotics in Construction (ISARC 2018).
- [8] BiMteknoloji, 2020. 4D BIM Modelleme nedir?, BiMteknoloji. <https://www.bimteknoloji.com/fikir/4d-bim-modelleme-nedir/> (accessed date: 31.03.2021).
- [9] M. Erdik, 2018. Yapı Sektöründe Yapı Bilgi Modellemesinin Adaptasyonu. Balıkesir Üniversitesi.
- [10] Koseoglu, O., Sakin, M., and Arayici, Y. 2018. Exploring the BIM and lean synergies in the Istanbul Grand Airport construction Project. Engineering, Construction and Architectural Management, 25(10), 1339–1354.
- [11] Kuruoğlu, , Gökyiğit, E. , and Köse, M. 2014. Türk İnşaat Sektöründe 4 Boyutlu (4D) Modellemenin Uygulanabilirliği.
- [12] Crowther J. and Ajayi, S. O. 2019. Impacts of 4D BIM on Construction Project Performance. International Journal of Construction Management.
- [13] Cevikbas M. and Isık, Z. 2021. An Overarching Review on Delay Analyses in Construction Projects. Buildings, 11(3), 1–25.
- [14] Jianping, Z., Zhe, F., Yangli, W. and Zhigang, H. 2011. Resource Dynamic Management and Cost Real-time Monitoring in Building Construction Based on 4D-BIM. Construction Technology, 40(4), 37–40.
- [15] İlhan B. and Yaman, H. 2015. BIM ve Sürdürülebilir Yapım Bütünleşme: IFC-Tabanlı Bir Model Öneri. MEGARON, 10(3), 440–448.
- [16] Kassem, M., Brogden, T. and N. Dawood, 2012. BIM and 4D Planning: A Holistic Study of The Barriers and Drivers to Widespread Adoption. Journal of Construction Engineering and Project Management, 2(4), 1–10.
- [17] Sharma, P., Gupta, S. and Kumar, L. 2017. A Critical Appraisal of Integrating 4D and 5D BIM into Construction Practice. ADR Journals, 4(3), 1–8.
- [18] Uzun, F. 2019. BIM - Yapı Bilgi Modellemesi'ne Geçiş ve Uygulama Süreçlerinin İncelenmesi: 3 Vaka Analizi. Maltepe Üniversitesi.
- [19] Microsoft, Proje Üçgeni, Microsoft, 2019. <https://support.microsoft.com/tr-tr/office/proje-üçgeni-8c892e06-d761-4d40-8e1f-17b33fdcf810> (accessed date: 27.05.2021).
- [20] Sediqi, M. 2018. 4D BIM Adoption. Royal Institute of Technology.
- [21] Kim K. and Lee, Y.-C. 2019. Automated Generation of Daily Evacuation Paths in 4D BIM. Applied Sciences, 9(1789).
- [22] Gledson B. J. and D. J. 2016. Greenwood, Surveying the Extent and Use of 4D BIM in the UK. Journal of Information Technology in Construction (ITcon), 21, 57–71.
- [23] Gledson, B. 2016. Exploring the Consequences of 4D BIM Innovation Adoption. in Proceedings of the 32nd Annual ARCOM Conference, 1, 73–82.
- [24] Jupp, J. 2017. 4D BIM for Environmental Planning and Management. in Procedia Engineering, 180, 190–201.
- [25] Lopez, R., Chong, H.-Y., Wang, X. and Graham, J. Technical Review: Analysis and Appraisal of Four-Dimensional Building Information Modeling Usability in Construction and Engineering Projects, J Constr Eng Manag, 142(5), p. 06015005, 2016.
- [26] Tran, S. V. T., Khan, N., Lee, D. and Park, C. 2021. A hazard identification approach of integrating 4D BIM and accident case analysis of spatial-

- temporal exposure, Sustainability (Switzerland), 13(4). 1–19.
- [27] Rodrigues, F., Baptista, J. S. and Pinto, D. 2022. BIM Approach in Construction Safety—A Case Study on Preventing Falls from Height, Buildings, 12(1).
- [28] Prashar P. and Maheswari, J. U. 2022. Utilising BIM in Construction Safety Planning: A Systematic Review, Recent Advancements in Civil Engineering, 72, 1–10.
- [29] Moshtaghian F. and Noorzai, E. 2022. Integration of risk management within the building information modeling (BIM) framework, Engineering, Construction and Architectural Management.
- [30] Z. Jin, J. Gambatese, D. Liu, and V. Dharmapalan, Using 4D BIM to Assess Construction Risks During the Design Phase, Engineering, Construction and Architectural Management, vol. 26, no. 11, 2637–2654, 2019.
- [31] Crowther J. and Ajayi, S. O. 2021. Impacts of 4D BIM on construction project performance, International Journal of Construction Management, 21(7). 724–737.
- [32] Pérez C. T. and Bastos Costa, D. 2021. Increasing production efficiency through the reduction of transportation activities and time using 4D BIM simulations, Engineering, Construction and Architectural Management, 28(8), 2222–2247.
- [33] Tuval E. and Isaac, S. Online Planning and Management of Design Coordination Tasks with BIM: Challenges and Opportunities, Journal of Management in Engineering, 38(3), p. 05022003, Jan. 2022.
- [34] Wang, Q., Guo, Z., Mei, T., Li, Q. and Li, P. 2018. Labor crew workspace analysis for prefabricated assemblies' installation: A 4D-BIM-based approach. Engineering, Construction and Architectural Management, 25(3), 374–411.
- [35] Chan, I. Y. S., Leung, M. and Yu, S. S. W. 2012. Managing the Stress of Hong Kong Expatriate Construction Professionals in Mainland China: Focus Group Study Exploring Individual Coping Strategies and Organizational Support. J Constr Eng Manag, 138(10), 1150–1160.
- [36] Dainty, A. R. J., Cheng, M. I. and Moore, D. R. 2003. Redefining performance measures for construction project managers: An empirical evaluation. Construction Management and Economics, 21(2), 209–218 Feb.
- [37] Hasan, A., Elmualim, A., Rameezdeen, R., Baroudi, B. and Marshall, A. 2018. An exploratory study on the impact of mobile ICT on productivity in construction projects. Built Environment Project and Asset Management, 8(3), 320–332.
- [38] Budayan, C. Okudan, O. and Dikmen, I. 2020. Identification and prioritization of stage-level KPIs for BOT projects – evidence from Turkey. International Journal of Managing Projects in Business, 13(6), 1311–1337.
- [39] J. Laidlaw, Expert Panel, BetterEvaluation, 2014. https://www.betterevaluation.org/en/evaluation-options/expert_panel (accessed date: 02.07.2021).
- [40] Planports, 2019. Likert Ölçeği Nedir?, Planports, <http://help.planports.com/Blog/Post/likert-olcegi-nedir> (accessed date: 23.04.2021).
- [41] Bayat, B. 2014. Uygulamalı Sosyal Bilim Araştırmalarında Ölçme, Ölçekler ve 'Likert' Ölçek Kurma Tekniği. Gazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 16(3), 1–24.
- [42] Oke, A. E. Kineber, A. F., Albukhari, I., Othman, I. and Kingsley, C. 2021. Assessment of cloud computing success factors for sustainable construction industry: The case of Nigeria. Buildings, 11(2), 1–15.
- [43] Magill, L. J., Jafarifar, N., Watson, A. and Omotayo, T. 2020. 4D BIM Integrated Construction Supply Chain Logistics to Optimise On-Site Production. International Journal of Construction Management, 1–10.
- [44] Swallow M. and Zulu, S. 2019. Benefits and Barriers to the Adoption of 4D Modeling for Site Health and Safety Management. Front Built Environ, 4 Jan.
- [45] Sloot, R. N. F., Heutink, A. and Voordijk, J. T. 2019. Assessing Usefulness of 4D BIM Tools in Risk Mitigation Strategies. Autom Constr, 106, p. 102881.
- [46] S. Sheina, E. Seraya, V. Krikunov, and N. Saltykov, 2019. 4D BIM for Construction Planning and Environmental Planning. in E3S Web of Conferences.
- [47] Pandit, S. Bhupinder, E. K. and Salohtra, E. S. 2018. Building Information Modeling (BIM)-4D Visualization. International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), 5(1), 1515–1520.
- [48] Montaser A. and Moselhi, O. 2015. Methodology for automated generation of 4D BIM, in 5th International/11th Construction Specialty Conference.
- [49] Ning X. U. and Guangbin, W. 2019. Study on Resource Management for Prefabricated Concrete Building Based on BIM Technology. in MATEC Web of Conferences, 05002.
- [50] Gledson, B. 2017. Innovation Diffusion within the UK Construction Sector - A Study of the Adoption of 4D BIM. University of Northumbria.

Determination of Candidate Alternative Plant Actives for Dementia and Alzheimer's Disease Proteins through Docking Studies

Tuba SEVİMOĞLU¹, Vildan ENISOĞLU ATALAY², Ayşenur ÖZTÜRK³

¹Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Hamidiye Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Bölümü, 34668, İstanbul, Türkiye

²Üsküdar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 34662, İstanbul, Türkiye

³İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Bölümü, 34469, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 05.12.2022, Kabul / Accepted: 22.05.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

Dementia,
Alzheimer's disease,
Disease proteins,
Plant actives,
Drugs,
Docking

Abstract: Alzheimer's disease (AD) is a common type of dementia, which is a progressive brain disorder causing memory, thought and behavioral issues. Effective therapeutic treatments for AD and/or Dementia have not yet been developed. In this study select transcriptomic datasets were analyzed and disease proteins that comply with selection criteria were identified. These proteins were then docked with Donepezil, Galantamine, Memantine and Rivastigmine drugs as well as *Thymus cilicius*, *Melissa officinalis*, *Salvia sclarea*, *Linum usitatissimum* and *Curcuma longa* plant actives. Resulting binding energy values for mutant proteins are significantly different from wild type, especially in MET (MET proto-oncogene, receptor tyrosine kinase) (PDB ID: 3ZXZ). The plant actives showed notable Relative Stability values when docked with wild type proteins in comparison to drug molecules. To conclude, Alpha-Murolene, Alpha-Atlantone, Alpha-Cadinene, Beta-Bourbonene, Beta-Cubebene and Germacrene-D as candidate alternative plant actives have been suggested for these diseases.

Demans ve Alzheimer Hastalığı Proteinlerine Yönelik Aday Alternatif Bitki Aktiflerinin Kenetlenme Çalışmaları ile Belirlenmesi

Anahtar Kelimeler

Demans,
Alzheimer hastalığı,
Hastalık proteinleri,
Bitki aktifleri,
İlaçlar,
Kenetlenme

Öz: Alzheimer hastalığı (AD), hafıza, düşünce ve davranış sorunlarına neden olan ilerleyici bir beyin bozukluğu olan yaygın bir demans türüdür. AD ve/veya Demans için etkili terapötik tedaviler henüz geliştirilememiştir. Bu çalışmada, bazı transkriptomik veri kümeleri analiz edilmiş ve seçim kriterlerine uyan hastalık proteinleri belirlenmiştir. Bu proteinler Donepezil, Galantamine, Memantine ve Rivastigmine ilaçlarının yanı sıra *Thymus cilicius*, *Melissa officinalis*, *Salvia sclarea*, *Linum usitatissimum* ve *Curcuma longa* bitki aktifleri ile kenetlenmiştir. Mutant proteinler için ortaya çıkan bağlanma enerjisi değerleri, özellikle MET'de (MET proto-onkogen, reseptör tirozin kinaz) (PDB ID: 3ZXZ) olmak üzere, vahşi tipten önemli ölçüde farklıdır. Bitki aktif maddeleri, ilaç molekülleri ile karşılaştırıldığında vahşi tip proteinlerle kenetlendiğinde dikkate değer Göreceli Stabilitate değerleri göstermiştir. Sonuç olarak, bu hastalıklar için Alpha-Murolene, Alpha-Atlantone, Alpha-Cadinene, Beta-Bourbonene, Beta-Cubebene ve Germacrene-D aday alternatif bitki aktif maddeleri olarak önerilmiştir.

1. Introduction

Dementia is a disease caused by mental dysfunction. It is usually a chronic or progressive disorder resulting from a variety of brain diseases that affect memory,

thought, behavior and ability to perform daily activities [1, 2]. Individuals with one of several forms of dementia experience neurological decline, including difficulty and worsening in cognitive, psychological, and physical activities [3]. The differentiation between

a variety of dementia syndromes can be hard due to similar clinical features. Nevertheless, some of the common forms of dementia as follows; Alzheimer's disease (AD), Lewy Body Dementia and Mixed Dementia. Huntington's disease, Parkinson's disease and Multiple Sclerosis can be listed as other forms of dementia [4, 5].

AD is a neurodegenerative disease that generally affects elderly people. AD ranges from early memory changes to functional dependence and death [6]. The global burden of the disease is expected to increase further due to the aging of the population. There is currently no cure. Current therapies for AD provide only a slight improvement in symptoms. The development of amyloid - β ($A\beta$) plaques is the most prominent feature of this disease. An intrinsic outlook of the molecular pathogenesis of AD may contribute to a new viewpoint in perception of the disease, hence offering improved opportunities for timely diagnosis and treatment [7]. Genome-wide gene expression studies have changed the prospect of medicinal studies [8]. The aim of gene expression studies is to focus on target/biomarker genes in dementia and AD that may function in AD signaling pathways [9].

Although the prevalence of dementia and AD continues to increase, successful symptomatic treatments for these diseases have not yet been developed [10]. Demonstration of damage to cholinergic pathways in the brain is of great interest in drug development. Acetylcholinesterase inhibitors such as Galantamine and Memantine are generally prescribed to treat dementia and AD [11]. These medications help improve cognitive functions such as memory and thoughts [12].

Multitude of pharmaceuticals are developed through the synthesis of naturally existing compounds of plants. Scientific interest in the medicinal use of plants, which often have no significant side effects, for disease and health improvement has increased. Herbal and natural products are the oldest remedies known to man. Medicinal plants have been used by all cultures throughout history. The demand for herbal products is growing exponentially worldwide. Herbal medicines are believed to have a crucial role in the treatment of dementia, AD and memory deficit [13]. Herbs such as *Curcuma longa*, *Melissa officinalis* and *Thymus cilicicus* have been reportedly used in the alternative treatments for these disease [14–16]. Various studies investigate the acetylcholinesterase inhibitory effects of herbal medicines used in alternative treatments. Kindl and coworkers researched the antioxidant and anticholinesterase potential of several Thymus species and indicated these species could be used in the prevention and treatment of AD [17]. Dastmalchi and coworkers analyzed the acetylcholinesterase inhibitory effects of *Melissa officinalis*. Their results showed that acetylcholinesterase enzyme was inhibited in a time and dose dependent manner [18].

Kennedy and coworkers identified the cholinesterase inhibitory effects of *Salvia officinalis*. Their results indicated *Salvia officinalis* exhibited inhibition of acetylcholinesterase [19]. Another study done by Teh and coworkers identified the antioxidant, antimicrobial and acetylcholinesterase inhibitory effects of flax seed (*Linum usitatissimum*) [20].

Molecular docking has become a prominent tool in exploring interactions between a protein and a molecule, which may be used in drug development studies. The docking process is comprised mainly of predicting conformation, position and orientation of the ligand and assessing the binding affinity [21]. In drug design, it is important to calculate the interactions between the protein active site and candidate molecules to construct three-dimensional structures. There are many physicochemical parameters in drug design, moreover, the importance of calculating binding energies has been emphasized. Various docking softwares/tools are being used to this end such as Autodock Vina [22–24]. The "force field" used for free energy calculations in Autodock Vina program evaluates bonding in two steps. First, the ligand and the protein start in unbound free conformation and their interaction energies are calculated, which includes the estimated loss of entropy, for each of the ligand and proteins' bound and unbound conformations. Then the lowest energies are computed for the interaction. Studies utilizing docking softwares/tools are diverse. Pradeepkiran and coworkers tried to resolve the issue of inadequacy of $A\beta$ -targeted therapeutics in AD by recommending an alternate drug target [25]. They implemented molecular docking and simulation studies for p-tau to determine hyperphosphorylated and identified five ligands with high docking scores and optimal protein-ligand interactions of p-tau. Another study by Monteiro and coworkers evaluated 39 flavonoids through in silico docking studies by comparison to reference compounds [26]. Their results demonstrated seven of the flavonoids presented no toxicity risks, and had favorable absorption rates for the investigated targets. Shamsi and coworkers aimed at deciphering the molecular basis of interaction between Donepezil and human transferrin which is of importance in iron metabolism, to understand the activity and mechanism of drug binding through docking studies as well as other methods [27]. In a study done by Saleh and Sadeghi it was revealed through docking studies that Tetrahydrodeoxycorticosterone which is reduced in AD patients bound tightly to the catalytic site of enzyme and inhibit substrate binding [28].

In this study, we explore new plant active alternatives for AD and Dementia treatments through docking analysis by the use of force field free energy calculations in Autodock Vina program. Selected plant actives were compared with drug molecules Donepezil, Galantamine, Memantine and Rivastigmine

that are still in use for these diseases. The disease proteins were obtained through statistical analysis of gene expression datasets and listed according to selection criteria. Active sites of these proteins were detected. Conformer distribution and equilibrium geometry of the selected plant actives and drug molecules were calculated. Docking studies were accomplished accordingly and the selected amino acids were mutated.

2. Material and Method

2.1. Analysis of dementia and AD gene expression data sets

High throughput gene expression data (Alzheimer: GSE28146, GSE1297 and E-MEXP-2280; Dementia: GSE5281 and GSE13162) was obtained from Gene Expression Omnibus (GEO) [29] and analyzed using Bioconductor platform [30]. RMA normalization method and linear methods for microarray data (LIMMA) were used for statistical analysis [31]. The decision thresholds for differentially expressed genes were: downregulated: P-value < 0.05, FC < 0.5 and upregulated: P-value < 0.05, FC > 2 for all the datasets. Proteins of these differentially expressed genes were identified by DAVID (The Database for Annotation, Visualization and Integrated Discovery) Explanations, Visualization and Integration Database [32].

2.2. Identification of disease proteins used in the study

The disease proteins that fit the following selection criteria; proteins with Protein Data Bank IDs having a resolution of 2 Å and less, and those that have at least one ligand and being defined as Homo sapiens, were selected for docking studies. Protein symbols were converted to PDB IDs using Biological Database Network [33]. 3D structures of proteins' selected for both diseases were obtained from PDB [34], crystallizing ligands were cleaned from these proteins' x-rays.

2.3. Plant and drug lists related to dementia and AD

Five plants that are commonly used in alternative treatment for Dementia and AD (*Thymus cilicicus*, *Melissa officinalis*, *Salvia sclarea*, *Linum usitatissimum* and *Curcuma longa*) were selected. Phytochemicals of these plants were obtained from Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases - USDA [35]. The number of active molecules for these plants are 42, 66, 60, 149 and 100, respectively. A total of 117 plant actives were chosen to be used in the docking studies according to the following criteria for active molecules; approximate volume (Å³), functional groups (including hydroxy, carbonyl, amine groups) and having the same dipole moment.

Four of the most widely used FDA approved drugs for these diseases were obtained through literature review (Figure 1).

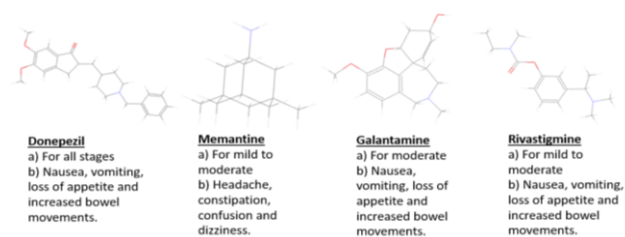


Figure 1. 2D structures of the studied drug molecules, a) usage areas and b) side effects

2.4. Conformer distribution and geometry optimizations

The 2D structures of the selected plant actives and drug molecules were obtained from PubChem [36]. The most stable conformer was determined by Spartan'14 V1.1.4 program [Spartan'14 Wavefunction Inc. Irvine, CA, 2006] in gas phase. Conformer distribution was performed using the Molecular Mechanics MMFF method [37]. Physicochemical properties such as Dipole moment (debye), weight (amu), volume (Å³) and logP values were also calculated.

2.5. Docking studies

A grid box was formed such that the active site amino acids of the proteins were in the cube measured at 45 x 45 x 45 Å³ using Biovia Discovery Studio Visualizer [38]. The x, y, z coordinate of the box is determined as the coordinate of the corresponding atom of the amino acid to which the inhibitor from the existing PDB ID is bound.

Each of the four drug molecules and the selected plant actives were separately docked using Autodock Vina (v1.1.2) [39] to the disease proteins and their binding energies were calculated. The molecules that interacted with amino acids were determined from docking studies.

The crucial amino acids that were identified as suitable for bonding were then mutated with Biovia Discovery Studio Visualizer (v17.2.0.16349). The changes in binding energies as a result of mutations depending on the binding regions of the enzymes are obtained for enzyme-based ligand design.

2.6 Mutation Studies

Mutants for the amino acids with crucial interactions in wild type docking studies were built and all docking studies were repeated for each drug molecule and the selected plant active to determine the essential role of the mutant proteins.

3. Results

In this study, the proteins of Dementia and AD were obtained through statistical analysis of gene expression datasets. The PDB ID's for these proteins were determined and the proteins with the desired specifications (resolution under 2 Å, organism: Homo sapiens and at least 1 unique ligand) were selected (Table 1).

After the proteins were stripped from their crystallized inhibitors and water molecules, the x, y, z

coordinates were established to determine the center of the grid box (45x45x45 Å³). The interactions between active site amino acids and the ligands are given in Figure 2.

Accordingly, the drug molecules and the plant actives were docked to these proteins, respectively. The amino acid interactions with drug molecules and plant actives were listed (Table 2).

Table 1. Dementia and AD disease proteins

Protein Symbol	Dementia				Alzheimer			
	PGK1		MET		FKBP1B		UBE2N	
PDB ID	3C39	5O7D	3CD8	3ZXZ	5HKG	4IQ2	4ONN	4ONM
Resolution (Å)	1.85	1.84	2	1.8	1.5	1.7	1.5	1.35

Table 2. The amino acid - plant active/drug molecule interactions (plant actives are written as italic and drug molecules are in bold character)

FKBP12B protein with PDB ID: 5HKG and 4IQ2										
Memantine				V55	I56					
<i>Cadinene</i>	Y26		F46	V55	I56	F59				F99
<i>Isospathulenol</i>	Y26		F46	V55	I56	F59				F99
<i>Alpha-Cadinene</i>	Y26	F36	F46	V55	I56	F59	H87			F99
<i>Alpha-Muurolene</i>	Y26	F36	F46	V55	I56	F59				F99
<i>Beta-Elemene</i>	Y26	F36	F46	V55	I56	F59	Y82	V90	I91	F99
<i>Copaene</i>	Y26	F36	F46	V55	I56	F59		V90		F99
Galantamine	Y26		D37	F46	V55					
<i>(+)-(S)-Ar-Turmerone</i>	Y26	F36	D37	F46	V55	F59				F99
<i>Alpha-Curcumene</i>	Y26		D37	F46	V55	F59		V90	I91	
<i>Zedoarondiol</i>	Y26		D37	F46	V55	I56	F59	Y82		F99
<i>Spathulenol</i>	Y26		D37	F46	V55	I56	F59			
<i>Tryptophan</i>	Y26		D37	F46	V55	I56				
Rivastigmine	Y26	F36				F59	Y82			I91
<i>Alpha-Bisabolol</i>	Y26	F36	F46	V55		F59	Y82	H87	V90	I91
<i>Beta-Elemene</i>	Y26	F36	F46	V55	I56	F59	Y82			I91
										F99
UBE2N protein with PDB ID: 4ONM and 4ONN										
Galantamine					K68	V69				
<i>2-Hydroxy-Methyl-Anthraquinone</i>	Y34			F57	K68	V69	R70			
<i>Rhamnazin</i>				F57	K68	V69	R70	R85		
Memantine				F57	K68		R70			
<i>Alpha-Atlantone</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Spathulenol</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Cadinene</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Isospathulenol</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Alpha-Cadinene</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Alpha-Cubebene</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Beta-Cubebene</i>	Y34			F57	K68		R70			
<i>Beta-Elemene</i>	Y34			F57	K68		R70			

<i>Beta-Selinene</i>				F57	K68		R70	R85				
Rivastigmine	Y34	E55		F57	K68							
Galantamine		E55			K68							
<i>Alpha-Atlantone</i>	N31	Y34	E55	L56	F57	K68	V69	R70				
<i>Apigenin</i>		Y34	E55		F57	K68						
<i>Tryptophan</i>		Y34	E55		F57	K68						
<i>Vicenin-1</i>		Y34	E55		F57	K68	V69					
Memantine			E55		F57	K68						
<i>Rhamnocitrin</i>	Y34	E55			F57	K68	V69					
Rivastigmine	Y34	E55			F57	K68		R70				
PGK1 protein with PDB ID: 507D and 3C39												
Galantamine	A214				F291			P338				
<i>(+)-(S)-Ar-Turmerone</i>	A214	F241	L256		F291			P338				
<i>Alpha-Curcumene</i>	A214	F241	L256		F291			P338				
<i>Alpha-Cadinene</i>	A214		L256		F291			P338				
<i>Beta-Elemene</i>	A214		L256		F291		L313	P338				
Memantine								P338				
<i>Beta-Elemene</i>	A214		L256		F291		L313	P338				
<i>Copaene</i>	A214							P338				
<i>Delta-Cadinol</i>	A214							P338				
<i>T-Muurolol</i>	A214							P338				
Galantamine	A214				F291							
<i>(+)-(S)-Ar-Turmerone</i>	A214		L256		F291	M311		P338				
<i>2-Hydroxy-Methyl-Anthraquinone</i>	G213	A214		L256	F291							
<i>Alpha-Atlantone</i>	A214		L256		F291							
<i>Alpha-Curcumene</i>	A214		L256		F291	M311		P338				
<i>Zingiberene</i>	A214		L256		F291	M311		P338				
<i>Cadinene</i>	A214		L256		F291		L313	P338				
<i>Isospathulenol</i>	A214	G238	L256		F291			P338				
<i>Nerolidol</i>	A214		L256		F291	M311						
<i>Apigenin</i>	A214		L256		F291		G312					
<i>Tryptophan</i>	A214		L256		F291	M311	G312					
<i>Vicenin-1</i>	A214		L256		F291							
<i>Vitexin</i>	G213	A214		L256	F291			G340				
<i>Alpha-Cadinene</i>	A214		L256		F291	M311	L313					
<i>Alpha-Cadinol</i>	A214		L256		F291		L313					
<i>Beta-Elemene</i>	A214		L256		F291		L313	P338				
<i>Cadina-1,4-Diene</i>	A214		L256		F291		L313	P338				
MET protein with PDB ID: 3CD8 and 3ZXZ												
Donepezil							H1162	G1163	M1211			
Rivastigmine	V1092								M1211			
<i>1,7-Bis-(4-Hydroxy-Phenyl)-Hepta-1,4,6-Triene-3-One</i>	V1092	A1108					H1162	G1163	M1211			
<i>Beta- Bourbonene</i>	I1084	V1092	A1108		L1140	L1157		M1160	M1211			
<i>Germacrene D, 1,10-epoxide</i>	I1084	V1092	A1108		L1140	L1157			M1211	A1221		
<i>Germacrene-D</i>	V1092	A1108						M1160	M1211			
<i>Alpha-Bisabolol</i>	I1084	V1092	A1108				Y1159		M1211			
<i>Cadinene</i>	I1084	V1092	A1108						M1211	A1221		
<i>Isospathulenol</i>	V1092								M1211	A1221		
<i>Alpha-Cadinol</i>	V1092	A1108	K1110			L1157			M1211	A1221		
<i>Alpha-Cubebene</i>	I1084	V1092	A1108	K1110		L1157			M1211	A1221		
<i>Alpha-Muurolene</i>	I1084	V1092							M1211			
<i>Beta-Cubebene</i>	I1084	V1092							M1211	A1221		
<i>Copaene</i>	V1092								M1211			
<i>Delta-Cadinol</i>	I1084	V1092	A1108			L1157			M1211			
<i>T-Muurolol</i>	I1084	V1092	A1108						M1211	A1221		
Donepezil	V1092								M1211	A1226	Y1230	
<i>Beta-Cubebene</i>	V1092	A1108			L1140	L1157			M1211	A1221	A1226	Y1230
Galantamine	I1084	V1092	A1108						M1211		Y1230	
<i>Germacrene-D</i>	I1084	V1092	A1108		L1140		Y1159	M1160	M1211		Y1230	
<i>Alpha-Muurolene</i>	I1084	V1092	A1108	K1110		L1157			M1211		Y1230	

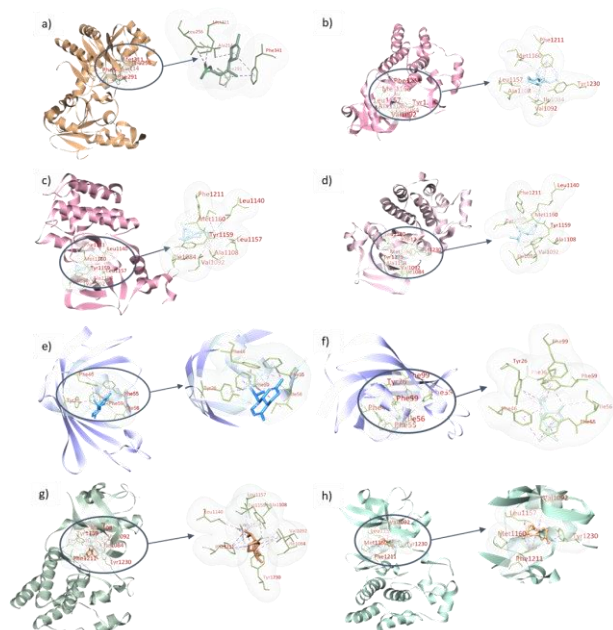


Figure 2. The graphical images of the protein structures with their active sites: a) 3C39, Alpha-Atlantone b) 3CD8, Beta-Bourbonene, c)3CD8, Beta-Cubebene, d) 3CD8, Alpha-Muurolene, e)5HKG, Alpha-Cadinene, f)5HKG, Alpha-Muurolene, g)3ZXZ, Beta-Cubebene, h)3ZXZ, Germacrene-D

Aromatic amino acids have been replaced with aliphatic amino acids and vice versa. V, K, Y, F and M are replaced with F, Y, I, I and F respectively (Table 3). The repetitive amino acids were selected, mutated and re-docked with the same approach (Table 4).

Table 3. Generated mutations for the selected disease proteins

Generated Mutations				
Wild Type	Amino Acid Number	Mutant Type	Protein Name	PDB ID
V	55	F	FKBP1B	5HKG
K	68	Y	UBE2N	4ONM, 4ONN
Y	26	I	FKBP1B	4IQ2
F	342	I	PGK1	3C39
V	341	F	PGK1	3C39
M	1211	F	MET	3CD8,3ZXZ
F	291	I	PGK1	507D

To detect which amino acid is more effective on the binding energy, the following formula was used:

$$\text{Relative Stability (RS)} = \frac{\text{Post Mutation Binding Energy (PMBE)} - \text{Wild Type Binding Energy (WTBE)}}{\text{WTBE}}$$

Table 4. Dementia and AD disease protein's wild type and post-mutation docking results that include plant actives that are more stable than drug molecules according to RS values (kcal mol⁻¹) (plant actives are written as *italic* and drug molecules are in **bold character**).

	WTBE	PMBE	RS	WTBE	PMBE	RS
FKBP1B		5HKG			4IQ2	
Memantine	-6.5	-7.2	-0.7			
Galantamine				-6.3	-6.3	0
Rivastigmine				-5.3	-5.1	0.2
<i>Cadinene</i>	-6.7	-7.4	-0.7			
<i>Isospathulenol</i>	-7	-7.8	-0.8			
<i>Alpha-Cadinene</i>	-6.5	-7.6	-1.1			
<i>Alpha-Muurolene</i>	-6.6	-7.8	-1.2			
<i>Beta-Elementene</i>	-6.5	-7.2	-0.7	-6.1	-6.6	-0.5
<i>Copaene</i>	-6.8	-7.5	-0.7			
<i>(+)-(S)-Ar-Turmerone</i>				-6.3	-6.6	-0.3
<i>Zedoaronidiol</i>				-6	-6.7	-0.7
<i>Alpha-Curcumene</i>				-6.5	-6.3	0.2
<i>Tryptophan</i>				-6.2	-6	0.2
<i>Spathulenol</i>				-7.1	-6.9	0.2
<i>Alpha-Bisabolol</i>				-6.3	-6.3	0
UBE2N		4ONN			4ONM	
Galantamine	-6.2	-6.5	-0.3	-6.6	-6.9	-0.3
Memantine	-5.6	-5.7	-0.1	-6.4	-6.6	-0.2
Rivastigmine	-5.5	-5.6	-0.1	-5.9	-6.1	-0.2
<i>Alpha-Atlantone</i>	-6	-6.6	-0.6	-6.8	-7.2	-0.4
<i>Vicenin-1</i>	-7.4	-7.6	-0.2			
<i>Rhamnocitrin</i>	-6.9	-7	-0.1			
<i>Apigenin</i>	-7.1	-7.2	-0.1			
<i>Chlorogenic-Acid</i>	-6.6	-7.1	-0.5			
<i>Tryptophan</i>	-6.5	-6.6	-0.1			
<i>Rhamnazin</i>				-7.2	-7.5	-0.3
<i>2-Hydroxy-Methyl-Anthraquinone</i>				-8	-8.2	-0.2
<i>Spathulenol</i>				-6.7	-6.9	-0.2
<i>Cadinene</i>				-7.1	-7.3	-0.2
<i>Isospathulenol</i>				-6.6	-6.8	-0.2
<i>Alpha-Cadinene</i>				-7.2	-7.4	-0.2
<i>Alpha-Cubebene</i>				-6.7	-6.9	-0.2
<i>Beta-Cubebene</i>				-6.6	-7	-0.4
<i>Beta-Elementene</i>				-6.4	-6.7	-0.3

<i>Beta-Selinene</i>				-7.1	-7.4	-0.3
PGK1				3C39	507D	
Memantine	-5.9	-5.4	0.5			
Galantamine	-5.9	-7.5	-1.6	-7.1	-7.6	-0.5
<i>(+)-(S)-Ar-Turmerone</i>	-6.9	-7.5	-0.6	-6.5	-6.1	0.4
<i>Alpha-Atlantone</i>	-6.1	-7	-0.9			
<i>Alpha-Curcumene</i>	-6.7	-7.6	-0.9	-6.3	-5.9	0.4
<i>Isospathulenol</i>	-6.3	-7.1	-0.8			
<i>Apigenin</i>	-8.4	-8.9	-0.5			
<i>Vicenin-1</i>	-7.4	-7.9	-0.5			
<i>Alpha-Cadinene</i>	-7	-8.1	-1.1	-7	-6.8	0.2
<i>Alpha-Cadinol</i>	-6.6	-7.6	-1			
<i>Cadina-1.4-Diene</i>	-6.9	-7.5	-0.6			
<i>Alpha-Muurolene</i>	-5.9	-5.7	0.2			
<i>Copaene</i>	-6.1	-6.4	-0.3			
<i>Delta-Cadinol</i>	-6.2	-5.9	0.3			
<i>T-Muurolol</i>	-6.1	-6.2	-0.1			
<i>2-Hydroxy-Methyl-Anthraquinone</i>	-8.3	-8.5	-0.2			
<i>Zingiberene</i>	-6.9	-7.3	-0.4			
<i>Cadinene</i>	-7.4	-7.8	-0.4			
<i>Nerolidol</i>	-5.9	-6.1	-0.2			
<i>Tryptophan</i>	-6.7	-7	-0.3			
<i>Vitexin</i>	-7.7	-7.9	-0.2			
<i>Beta-Elemene</i>	-6.4	-6.2	0.2	-6.2	-5.9	0.3
MET				3CD8	3ZXZ	
Donepezil	-8	-8.5	-0.5	-8.2	-9.1	-0.9
Rivastigmine	-6.6	-6.6	0			
Galantamine				-6.7	-8.7	-2
<i>Beta- Bourbonene</i>	-7.2	-8.1	-0.9			
<i>Germacrene-D</i>	-6.7	-7.5	-0.8	-7	-8.1	-1.1
<i>Cadinene</i>	-8.3	-8.8	-0.5			
<i>Alpha-Cubebene</i>	-7.2	-7.8	-0.6			
<i>Alpha-Muurolene</i>	-6.5	-7.4	-0.9	-6.8	-8	-1.2
<i>Beta-Cubebene</i>	-6.7	-7.7	-1	-7.3	-8.3	-1
<i>T-Muurolol</i>	-7.2	-7.8	-0.6			
<i>1,7-Bis-(4-Hydroxy-Phenyl)-Hepta-1,4,6-Triene-3-One</i>	-7.2	-7.6	-0.4			
<i>Germacrene D, 1,10-epoxide</i>	-7.3	-7.7	-0.4			
<i>Alpha-Bisabolol</i>	-7.5	-7.6	-0.1			
<i>Isospathulenol</i>	-7.4	-7.8	-0.4			
<i>Alpha-Cadinol</i>	-7.4	-7.8	-0.4			
<i>Copaene</i>	-6.8	-7.2	-0.4			
<i>Delta-Cadinol</i>	-7.4	-7.6	-0.2			

4. Discussion and Conclusion

In this study, docking and mutation analysis for select Dementia and AD disease proteins were done, plant actives and drug molecules were used as ligands.

One of the disease proteins identified in the analysis, PGK1 (PhosphoglycerateKinase 1) enzyme, is a 417 amino acid-long and ~45 kDa monomer. It is expressed in all somatic cells and premeiotic cells and involved in glycolysis. The three-dimensional fold of PGK is highly conserved among prokaryotic and eukaryotic enzymes, demonstrating a characteristic two-domain structure [40]. Dysfunctional glycolysis takes an active part in formation of AD which is a common form of dementia [41,42]. Altered expression of the PGK1 also causes muscle stiffness, hemolytic anemia, and mental retardation [43]. MET (MET proto-oncogene, receptor tyrosine kinase) protein is a heterodimer made of an alpha chain (50 kDa) and a beta chain (145 kDa) which are disulfide linked. They

regulate physiological processes such as proliferation, morphogenesis and survival is dysregulated in various human cancers [44]. MET protein has also been associated with AD in previous studies [45]. FKBP1B (FKBP Prolyl Isomerase 1B), which is from the immunophilin protein family is a 12.6 kDa cis-trans prolyl isomerase and takes part in immunoregulation and key biological processes involving protein folding and trafficking. Gant and coworkers have identified that overexpression of FKBP1B in hippocampal neurons might reverse Ca²⁺ mediated brain aging [46]. UBE2N (Ubiquitin-conjugating enzyme E2N) plays a role in the regulation of cell cycle and differentiation, DNA repair and survival after DNA damage. It is involved in protein ubiquitination pathway as well [47]. In a study done by Kelly and coworkers UBE2N was one of the significant disease proteins mutual in AD and Parkinson's Disease [48].

For FKBP1B protein; considering 5HKG, the RS for Memantine was - 0.7 kcal mol⁻¹ whereas six of the

nine plant actives had $RS \leq -0.7$ kcal mol⁻¹, especially the highest RS was found for Alpha-Muurolene with a value of -1.2 kcal mol⁻¹. However, for 4IQ2, from the remaining drug molecules Galantamine has not been affected and the unstability of Rivastigmine has increased. The RS of Beta-Elementene, Zedoarondiol and (+)(S)-Ar-Turmerone have increased with -0.5 kcal mol⁻¹, -0.7 kcal mol⁻¹ and -0.3 kcal mol⁻¹ respectively compared to Galantamine and Rivastigmine.

Concerning UBE2N protein; 4ONN, the RS for Alpha-Atlantone and Chlorogenic-Acid were significant with -0.6 kcal mol⁻¹ and -0.5 kcal mol⁻¹ respectively. For this protein (4ONN) all the studied plant actives in Table 3 have equal to or greater RS values than Rivastigmine and Memantine. For 4ONM, Alpha-Atlantone and Beta-Cubebene have greater RS values (with -0.4 kcal mol⁻¹) than all the drug molecules.

For PGK1 protein; when examining 3C39, Galantamine has the highest value of RS with -1.6 kcal mol⁻¹. Memantine's unstability has increased, all studied plant actives have a greater RS value than this molecule. Despite this, four of the nine plant actives have $RS \geq -0.9$ kcal mol⁻¹, highest one is the RS for Alpha-Cadinene had -1.1 kcal mol⁻¹. Only Galantamine had -0.5 kcal mol⁻¹ for 5O7D. However, all the studied plant actives have less RS than Galantamine.

Concerning MET protein; for 3CD8, Rivastigmine has not been affected and Donepezil showed -0.5 kcal mol⁻¹. All the studied plant actives have a better RS values than Rivastigmine, seven of the studied plant actives have a higher RS value than Donepezil molecule. The highest RS value was Beta-Cubebene -1 kcal mol⁻¹ and significantly high RS values were obtained for Beta-Bourbonene and Alpha-Muurolene (-0.9 kcal mol⁻¹) as well. Considering 3ZXZ, Galantamine had -2 kcal mol⁻¹ RS value and it is the highest in all Table 3. Germacrene-D and Alpha-Muurolene have increased their RS values -1.1 kcal mol⁻¹ and -1.2 kcal mol⁻¹ respectively. All the RS for 3ZXZ have shown remarkable values for both drug molecules and plant actives. This result depicts that 3ZXZ mutation is more efficient than the other mutations.

The 2D structures of the candidate alternative plant actives that come into prominence; Alpha-Muurolene, Alpha-Atlantone, Alpha-Cadinene, Beta-Bourbonene, Beta-Cubebene and Germacrene-D obtained from PubChem are given in Figure 3. Alpha-Muurolene is the only plant active mutual for the study.

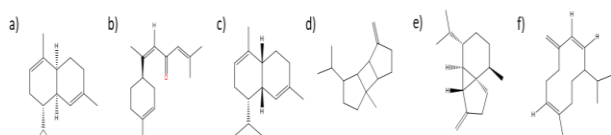


Figure 3. 2D structures of the candidate alternative plant actives a) *Alpha-Muurolene*, b) *Alpha-Atlantone*, c) *Alpha-Cadinene*, d) *Beta-Bourbonene*, e) *Beta-Cubebene* and f) *Germacrene-D*

The candidate alternative plant actives Alpha-Muurolene, Alpha-Cadinene and Beta-Cubebene are actives of *Melissa officinalis*; Alpha-Atlantone is active of *Curcuma longa*; Beta-bourbonene and Germacrene-D are actives of *Thymus cilius*. Alpha-Muurolene, Beta-Bourbonene and Germacrene-D are sesquiterpenes. Cubebenes are classified as sesquiterpenes as well. Alpha-Cadinene is a bicyclic, Beta-cubebene is a tricyclic sesquiterpene. Sesquiterpenes, which are a class of volatile organic hydrocarbons have antitumor, anti-inflammation, and anti-fungal effects. In a study by Wang and coworkers, the anti-cancer effects of Beta-Bourbonene on prostate cancer were investigated [49]. Their results showed Beta-Bourbonene inhibited the proliferation and induced apoptosis of prostate cancer cells. Beta-Bourbonene is also used as a flavoring agent in food industry. Germacrenes have antimicrobial and intesticidal properties. Germacrene-D is also a carbobicyclic compound. In a study done by Rahali and coworkers, antioxidant and anticholinesterase activities of essential oils which compose of several actives such as Germacrene D, Beta-Bourbonene and Delta-Cadinene have been investigated [50]. A study done by da Silva and coworkers suggests Germacrene D can be used as a model for developing improved anti-cancer agents for leukemia [51]. Lozzio et al. mention the potential effects of Alpha-Muurolene, Alpha-Atlantone and Germacrene-D in the prevention and treatment of Alzheimer's disease [52]. Mawa et al. investigate several biological activities of Beta-Cubebene, Beta-Bourbonene and Germacrene-D such as antioxidant, anti-cancer and antibacterial activities in their study [53]. Alpha-Atlantone is from the class of organic compounds known as sesquiterpenoids. Sesquiterpenoids are a group of terpenoids, which are lipid like molecules. Mara and coworkers have identified antioxidant properties of Alpha-Atlantone in their study [54].

There are several striking outputs of this study. Firstly, the calculated binding energy values from the docking scores of the drug molecules are less favorable than the plant actives in general. This output is of importance for the illumination of candidate natural drug molecules. Secondly, obtained binding energy values for mutant proteins are significantly different from wild type, especially the results for 3ZXZ is striking. The studied drug molecules, Memantine and Galantamine, were found essentially more important than the other drug molecules due to their binding energies and surrounding amino acid interactions. In addition, the plant actives showed notable RS values for wild type proteins through docking studies. Thirdly, the selectivity of the active molecule with the lowest binding energy changes depending on the mutations. It is clearly observed that the targeted mutation of the disease proteins affects the selectivity of the drug molecule and often yield higher binding energies from the wild type similar to plant actives. The change in the amino acid sequence of the active

site residues is a crucial factor in binding energies. Here different molecules have come forth after the mutations as a result of selectivity.

To conclude Alpha-Muurolene, Alpha-Atlantone and Alpha-Cadinene can be candidate alternative plant actives for AD and Beta-Bourbonene, Beta-Cubebene, Germacrene-D and Alpha-Muurolene can be candidate alternative plant actives for Dementia.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Vatanabe, I. P., Manzine, P. R., Cominetti, M. R. 2020. Historic concepts of dementia and Alzheimer's disease: From ancient times to the present. *Rev Neurol*, 176, 140–147.
- [2] Gale, S. A., Acar, D., Daffner, K. R. 2018. Dementia. *Am J Med*, 131(10), 1161-1169.
- [3] Alzheimer's Disease International, World Health Organization (WHO) Dementia: a public health priority, 2012.
- [4] Dening, T., Sandilyan, M. B. 2015. Dementia: definitions and types. *Nurs Stand*, 29, 37–42.
- [5] Karantzoulis, S., Galvin, J. E. 2011. Distinguishing Alzheimer's disease from other major forms of dementia. *Expert Rev Neurother*, 1579-1591.
- [6] Ballard, C., Gauthier, S., Corbett, A., Brayne, C., Aarsland, D., Jones, E. 2011. Alzheimer's disease. *Lancet*, 377, 1019–1031.
- [7] Wang, J., Gu, B. J., Masters, C. L., Wang, Y. J. 2017. A systemic view of Alzheimer disease - Insights from amyloid- β metabolism beyond the brain. *Nat Rev Neurol*, 13, 612-313.
- [8] Jia, Y., Nie, K., Li, J., Liang, X., Zhang, X. 2016. Identification of therapeutic targets for Alzheimer's disease via differentially expressed gene and weighted gene co-expression network analyses. *Mol Med Rep*, 14, 4844–4848.
- [9] Moradifard, S., Hoseinbeyki, M., Ganji, S. M., Minuchehr, Z. 2018. Analysis of microRNA and Gene Expression Profiles in Alzheimer's Disease: A Meta-Analysis Approach. *Sci. Rep*, 8(4767).
- [10] Howes, M. J. R., Perry, E. 2011. The role of phytochemicals in the treatment and prevention of dementia. *Drugs and Aging*, 28, 439–468.
- [11] Rodda, J., Carter, J. 2012. Cholinesterase inhibitors and memantine for symptomatic treatment of dementia. *BMJ*, 344:e2986.
- [12] Yiannopoulou, K. G., Papageorgiou, S. G. 2013. Current and future treatments for Alzheimer's disease. *Ther Adv Neurol Disord*, 6(1), 19-33.
- [13] Akram, M., Nawaz, A. 2017. Effects of medicinal plants on Alzheimer's disease and memory deficits. *Neural Regen Res*, 12(4), 660-670.
- [14] Chen, M., Du, Z. Y., Zheng, X., Li, D. L., Zhou, R. P., Zhang, K. 2018. Use of curcumin in diagnosis, prevention, and treatment of Alzheimer's disease. *Neural Regen Res*, 13(4), 742-752.
- [15] Dos Santos-Neto, L. L., De Vilhena Toledo, M. A., Medeiros-Souza, P., De Souza, G. A. 2006. The use of herbal medicine in Alzheimer's disease - A systematic review. *Evidence-Based Complement Altern Med*, Volume 3, Article ID 429564.
- [16] Chang, D., Liu, J., Bilinski, K., Xu, L., Steiner, G. Z., Seto, S. W., Bensoussan, A. 2016. Herbal Medicine for the Treatment of Vascular Dementia: An Overview of Scientific Evidence. *Evidence-Based Complement Altern Med*. Volume 2016, Article ID 7293626.
- [17] Kindl, M., Blažeković, B., Bucar, F., Vladimir-Knežević, S. 2015. Antioxidant and anticholinesterase potential of six thymus species. *Evidence-Based Complement Altern Med*, Volume 2015, Article ID 403950.
- [18] Dastmalchi, K., Ollilainen, V., Lackman, P., af Gennäs, G. B., Dorman, H. J. D., Järvinen, P. P., Yli-Kauhaluoma, J., Hiltunen, R. 2009. Acetylcholinesterase inhibitory guided fractionation of *Melissa officinalis* L. *Bioorganic Med Chem*, 17(2), 867-871.
- [19] Kennedy, D. O., Pace, S., Haskell, C., Okello, E. J., Milne, A., Scholey, A. B. 2006. Effects of cholinesterase inhibiting sage (*Salvia officinalis*) on mood, anxiety and performance on a psychological stressor battery. *Neuropsychopharmacology*, 31, 845-852.
- [20] Teh, S. S., Morlock, G. E. 2015. Effect-directed analysis of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils by planar chromatography linked with (bio)assays and mass spectrometry. *Food Chem*, 187, 460-468.
- [21] Meng, X.-Y., Zhang, H.-X., Mezei, M., Cui, M. 2012. Molecular Docking: A Powerful Approach for Structure-Based Drug Discovery. *Curr Comput. Aided-Drug Des*, 7(2), 146-157.
- [22] Náráy-Szabó, G. 2019. Biomolecules as Potential Drugs. *Curr Protein Pept Sci*, (2019). 20(11), 1038-1039.
- [23] Scotti, L., Scotti, M., 2015. Computer Aided Drug Design Studies in the Discovery of Secondary Metabolites Targeted Against Age-Related

- Neurodegenerative Diseases. *Curr Top Med Chem*, 15(21), 2239-2252.
- [24] Ferreira, E. I. 2019. Drug Design and Development for Neglected Diseases. *Curr Med Chem*, 26(23), 4298-4300.
- [25] Pradeepkiran, J. Reddy, P. 2019. Structure Based Design and Molecular Docking Studies for Phosphorylated Tau Inhibitors in Alzheimer's Disease. *Cells*, 8(3), 260.
- [26] Monteiro, A. F. M., De Viana, J. O., Nayariseri, A., Zondegoumba, E. N., Mendonça Junior, F. J. B., Scotti, M. T., Scotti, L. 2018. Computational studies applied to flavonoids against Alzheimer's and Parkinson's diseases. *Oxid Med Cell Longev*, Volume 2018, Article ID 7912765.
- [27] Shamsi, A., Al Shahwan, M., Ahamad, S., Hassan, M. I., Ahmad, F., Islam, A. 2020. Spectroscopic, calorimetric and molecular docking insight into the interaction of Alzheimer's drug donepezil with human transferrin: implications of Alzheimer's drug. *J Biomol Struct Dyn*, 38 (2020) 1094-1102.
- [28] Saleh, H., Sadeghi, L. 2019. Investigation of THDOC effects on pathophysiological signs of Alzheimer's disease as an endogenous neurosteroid: Inhibition of acetylcholinesterase and plaque deposition. *Bratislava Med J*, 120 (2019) 148-154.
- [29] Barrett, T., Wilhite, S. E., Ledoux, P., Evangelista, C., Kim, I. F., Tomashevsky, M., Marshall, K. A., Phillippy, K. H., Sherman, P. M., Holko, M., Yefanov, A., Lee, H., Zhang, N., Robertson, C. L., Serova, N., Davis, S., Soboleva, A. 2013. NCBI GEO: Archive for functional genomics data sets - Update. *Nucleic Acids Res*, 41(D1), 991-995.
- [30] Ihaka, R., Gentleman, R. 1996. R: A Language for Data Analysis and Graphics. *J Comput Graph, Stat*, 5, 299-314.
- [31] Ritchie, M. E., Phipson, B., Wu, D., Hu, Y., Law, C. W., Shi, W., Smyth, G. K. 2015. Limma powers differential expression analyses for RNA-sequencing and microarray studies. *Nucleic Acids Res*, 43, e47.
- [32] Huang, D. W., Sherman, B. T., Lempicki, R. A. 2009. Systematic and integrative analysis of large gene lists using DAVID bioinformatics resources. *Nat Protoc*, 4, 44-57.
- [33] Mudunuri, U., Che, A., Yi, M., Stephens, R. M. 2009. bioDBnet: The biological database network. *Bioinformatics*, 25, 555-556.
- [34] Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, I. N., Bourne, P. E. 2000. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res*, 28 235-242.
- [35] U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. 1992-2016. Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases. Home Page, <http://phytochem.nal.usda.gov/> <http://dx.doi.org/10.15482/USDA.ADC/1239279>
- [36] Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B. A., Thiessen, P. A., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., Bolton, E. E. 2019. PubChem 2019 update: Improved access to chemical data. *Nucleic Acids Res*, 47(D1), 1102-1009.
- [37] Allinger, N. L., Yuh, Y. H., Lii, J. H. 1989. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1. *J Am Chem Soc*, 111(23), 8551-8556.
- [38] Hockney, R. W., Goel, S. P., Eastwood, J. W. 1974. Quiet high-resolution computer models of a plasma. *J Comput Phys*, 14, 148-158.
- [39] Allouche, A. 2012. Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *J Comput Chem*, 32, 174-182.
- [40] Valentini, G., Maggi, M., Pey, A. L. 2013. Protein stability, folding and misfolding in human PGK1 deficiency. *Biomolecules*, 3(4), 1030-1052.
- [41] Hipkiss, A. R. 2019. Aging, Alzheimer's disease and dysfunctional glycolysis; Similar effects of too much and too little. *Aging Dis*, 10, 1328-1331.
- [42] Peng, Y. S., Tang, C. W., Peng, Y. Y., Chang, H., Chen, C. L., Guo, S. L., Wu, L. C., Huang, M. C., Lee, H. C. 2020. Comparative functional genomic analysis of Alzheimer's affected and naturally aging brains. *PeerJ*, 8:e8682.
- [43] Svaasand, E. K., Aasly, J., Landsem, V. M., Klungland, H. 2007. Altered expression of PGK1 in a family with phosphoglycerate kinase deficiency. *Muscle and Nerve*, 36, 679-684.
- [44] Zhang, J., Babic, A. 2015. Regulation of the MET oncogene: Molecular mechanisms. *Carcinogenesis*, 37, 345-355.
- [45] Hamasaki, H., Honda, H., Suzuki, S. O., Hokama, M., Kiyohara, Y., Nakabeppu, Y., Iwaki, T. 2014. Down-regulation of MET in hippocampal neurons of Alzheimer's disease brains. *Neuropathology*, 34, 284-290.
- [46] Gant, J. C., Chen, K. C., Kadish, I., Blalock, E. M., Thibault, O., Porter, N. M., Landfield, P. W. 2015. Reversal of aging-related neuronal Ca²⁺ dysregulation and cognitive impairment by delivery of a transgene encoding FK506-binding protein 12.6/1b to the hippocampus. *J Neurosci*, 35(30), 10878-10887.

- [47] Clague, M.J., Heride, C., Urbé, S. 2015. The demographics of the ubiquitin system. *Trends Cell Biol*, 25, 417-426.
- [48] Kelly, J., Moyeed, R., Carroll, C., Albani, D., Li, X. 2019. Gene expression meta-analysis of Parkinson's disease and its relationship with Alzheimer's disease. *Mol. Brain*, 12(16).
- [49] Wang, Z., Liu, F., Yu, J. J., Jin, J. Z. 2018. β -bourbonene attenuates proliferation and induces apoptosis of prostate cancer cells. *Oncol Lett*, 16, 4519-4525.
- [50] Rahali, N., Mehdi, S., Younsi, F., Boussaid, M., Messaoud, C. 2017. Antioxidant, α -amylase, and acetylcholinesterase inhibitory activities of *Hertia cheirifolia* essential oils: Influence of plant organs and seasonal variation, *Int J Food Prop*, 20:sup2, 1637-1651.
- [51] Da Silva, E. B. P., Matsuo, A. L., Figueiredo, C. R., Chaves, M.H., Sartorelli, P., Lago, J. H. G. 2013. Chemical constituents and cytotoxic evaluation of essential oils from leaves of *Porcelia macrocarpa* (Annonaceae). *Nat Prod Commun*, 8(2), 277-279.
- [52] Loizzo, M. R., Ben Jemia, M., Senatore, F., Bruno, M., Menichini, F., Tundis, R. 2013. Chemistry and functional properties in prevention of neurodegenerative disorders of five *Cistus* species essential oils. *Food Chem Toxicol*, 2013:974256.
- [53] Mawa, S., Husain, K., Jantan, I. 2013. *Ficus carica* L. (Moraceae): Phytochemistry, traditional uses and biological activities. *Evidence-Based Complement. Altern Med*, Article ID 974256.
- [54] Braga, M. E. M., Leal, P. F., Carvalho, J. E., Meireles, M. A. A. 2003. Comparison of Yield, Composition, and Antioxidant Activity of Turmeric (*Curcuma longa* L.) Extracts Obtained Using Various Techniques. *J Agric Food Chem*, 51(22), 6604-6611.

Bromukonazol' ün Moleküler Etkileşim Mekanizmasının DFT ve Moleküler Kenetlenme Yöntemleri İle Açıklanması

Neslihan KAYA KINAYTÜRK¹

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü, 15030, Burdur, Türkiye

(Alınış / Received: 03.12.2022, Kabul / Accepted: 27.02.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Bromukonazol
DFT
HOMO-LUMO
Moleküler kenetlenme

Öz: İnsanlar için yüksek kanserojen potansiyele sahip olan Bromukonazol fungusitin yapısal karakterizasyonunu aydınlatmak için kuantum kimyasal hesaplamaları ve ayrıca DNA proteini (PDB ID: 1BNA) ile moleküler kenetlenme analizi yapıldı. Ligand yapısı Gaussian09 programında Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) yöntemi, B3LYP fonksiyoneli ve aug-ccpVDZ baz seti ile optimize edildi. HOMO ve LUMO enerjileri zamana bağlı DFT (TD-DFT) yöntemi ile hesaplandı. Protein veri tabanından 1BNA proteininin kristal yapısı *.pdb formatında elde edildi. Ligandın optimize edilmiş geometrisi ile proteinin etkileşimi AutoDock Vina programında incelendi. Ligand ve protein arasındaki bağlanma afiniteleri, moleküler kenetlenme analizi ile hesaplandı. Ayrıca ligand-protein arasında ki etkileşim bölgeleri belirlenerek moleküler etkileşim mekanizması açıklandı.

Explanation of the Molecular Interaction Mechanism of Bromuconazole by DFT and Molecular Docking Methods

Keywords

Bromuconazole
DFT
HOMO-LUMO
Molecular docking

Abstract: Quantum chemical calculations as well as molecular docking analysis with DNA protein (PDB ID: 1BNA) were performed to elucidate the structural characterization of Bromuconazole fungicide, which has high carcinogenic potential for humans. Ligand structure was optimized in Gaussian09 program with Density Functional Theory (DFT) method, B3LYP functional and aug-ccpVDZ base set. HOMO and LUMO energies were calculated by time dependent DFT (TD-DFT) method. The crystal structure of 1BNA protein was obtained from the protein database in *.pdb format. The interaction of the protein with the optimized geometry of the ligand was examined in AutoDock Vina program. Binding energies between ligand and protein were calculated by molecular docking analysis. In addition, the interaction sites between the ligand-protein were determined and the molecular interaction mechanism was explained.

1. Giriş

Mantar hastalıkları zirai mahsulün bozulmasının ana nedenlerinden birisidir. Mahsul verimini korumak ve küresel gıda tedarikini sağlamak için fungusitler (mantar öldürücü) vazgeçilmezdir ve kullanımları günden güne artarak devam etmektedir [1]. Triazol fungusitler, yüksek kimyasal stabilizeye ve düşük biyobozunmaya sahiptir, bu da ortamda kolayca taşınmasına böylece yüzey akışı ve toprak infiltrasyonu yoluyla su ortamına girmesine neden olur [2]. Kiral bir triazol olan Bromukonazol, gıda ürünleri ve meyveler için yaygın kullanılan bir fungusit

türüdür [3]. Gastrointestinal sistemde ve deriden 48 saatten daha kısa sürede hızla emilir, karaciğer, böbrek, yumurtalıklar ve testisler gibi dokulara yaygın olarak dağıldığı literatürde görülmüştür [4, 3, 5]. Literatürde bromukonazolün toksin olduğu insan sağlığı için zararlı olduğuna dair birçok araştırma vardır [6, 7, 8, 9]. Erkek sıçanlarda uzun süreli bromukonazol fungusit maruziyetinin toksikolojik ve patolojik değerlendirmesi üzerine yapılan bir çalışmanın sonucunda bromukonazolün organlarda doza bağlı histopatolojik değişikliklere ve hücresel proliferasyona neden olduğunu ayrıca antioksidan savunma mekanizmalarında ve serum biyokimyasal

*İlgili yazar: nkinayturk@mehmetakif.edu.tr

parametrelerinde önemli bozulmalara yol açtığı açıklanmışlardır [10]. Benzer bir çalışmada da bromukonazolün sıçanlarda fizyolojik, metabolik ve transkriptomik seviyelerde hepatotoksiteyi indüklemeye potansiyeli araştırılmıştır [11]. Qin ve çalışma arkadaşları bromukonazole maruz kalmış sucul canlıların kardiyotoksikite ve lipid taşıma bozuklukları üzerine araştırma yapmışlardır [12]. Literatür araştırması ile bromukonazol maruziyetinin genotoksik ve organ hasarına neden olduğu, kanserojen potansiyeli olduğunu, karaciğer ve böbrekteki oksidatif stres durumunun bozulmasına sebep olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Bromukonazolün fungusit olarak yaygın kullanılmasına rağmen, yapı karakterizasyonu hakkında ayrıntılı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Günümüzde gelişen teknolojiyle beraber moleküler düzeyde çalışmalar giderek önem kazanmaktadır. Birçok molekülün yapısı bilgisayar ortamına entegre edilebildiği için laboratuvar ortamında gerçekleştirilecek molekül etkileşimleri öncelikle bilgisayar simülasyonu ile araştırılmaktadır. Moleküler kenetlenme çalışmaları, moleküllerin birbirleri ile olası muhtemel etkileşimleri, bağlanma afiniteleri, fizikokimyasal özellikleri ve biyolojik aktiviteleri gibi önemli parametreler hakkında bilgi elde edilmesine olanak sağlar [13]. Bu çalışmada Bromukonazolün yapı karakterizasyonu yapılarak DNA proteini ile etkileşimi teorik yaklaşımla ilk defa incelenmiştir.

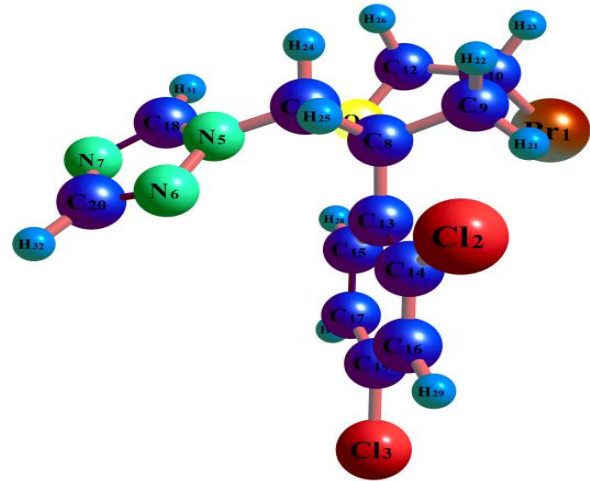
2. Materyal ve Metot

Kuantum kimyasal hesaplamalar için Gaussian09 programı kullanılmıştır [14]. Optimize yapı Chemcraft [15] programından, moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritası ve moleküler sınır orbitallere (HOMO-LUMO) ait görüntüler GaussView 5.0 programından elde edilmiştir [16]. Bromukonazole molekülün en kararlı halini elde etmek için optimizasyon işlemi DFT/B3LYP/aug-ccpVDZ baz seti kullanılarak yapıldı. Optimize yapı kullanılarak, molekülün denge durumları için, E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , $-\chi$, η , s , w , μ değerleri hesaplandı. Çalışmanın son aşamasında Bromukonazol ile DNA proteini arasında moleküler kenetlenme analizi yapıldı. Moleküler kenetlenme analizi, proteinin (PDB:1BNA) aktif bölgesine ligand (Bromukonazol) yapısının bağlandığı en iyi konformasyonun belirlenmesini sağlar. Bu konformasyon ile bağlanma afiniteleri ve bağlanma etkileşimleri ortaya çıkarılır. 1BNA proteininin yüksek çözünürlüklü kristal yapısı, protein veri bankasından (<https://www.rcsb.org>) elde edildi [17]. Moleküler kenetlenme analizi için AutoDockTools Version 1.5.6 [18] programı kullanıldı. Ligand ve PDB:1BNA proteininin kenetlenmiş aktif bölgelerini ve tüm etkileşimleri görselleştirmek için Discovery Studio Vizualizer 3.5 [19] yazılımı kullanıldı.

3. Bulgular

3.1. Moleküler Geometri

DFT/B3LYP/aug-ccpVDZ baz seti kullanılarak bromukonazol molekülü optimize edilmiş ve geometrik yapısı Şekil 1. de sunulmuştur. Bromukonazol molekülü için en kısa bağ uzunluklarının C-H bağ uzunlukları olduğu görülmektedir. Bu bağ uzunlukları tüm yapıda 1,08-1,10 Å aralığında hesaplanmıştır. Benzenin kristal yapısında bu bağ uzunluğu 1,09 Å olarak belirtilmiştir [20, 21]. Literatürde O-C bağ uzunluğunu 1,42 Å olarak belirlenmiştir [22]. Bu çalışmada O-C bağ uzunlukları 1,43 ve 1,45 Å olarak hesaplandı. C-Br bağ uzunluğu optimize yapının en uzun bağ uzunluğu olup 1,95 Å hesaplanmıştır. C-Cl bağ uzunlukları 1,73 ve 1,72 Å, C-N bağ uzunlukları 1,37 ve 1,35 Å olarak hesaplandı. Bu değerler literatürle de uyum içerisindedir [23, 24, 25, 26]. Bromukonazol için detaylı bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo1 de sunulmuştur.



Şekil 1. Bromukonazol' ün optimize edilmiş moleküler yapısı

3.2. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyi, dipol moment, elektronegatiflik ve kısmi yükler ile ilişkilidir. Ayrıca Elektrofilik ve nükleofilik reaksiyon bölgelerinin belirlenmesinde, hidrojen bağı etkileşimlerinin tanımlanmasında tercih edilir [22]. Negatif elektrostatik potansiyel, elektron yoğunluğu tarafından protonun çekilmesini ifade ederken pozitif elektrostatik potansiyel elektron yoğunluğunun düşük olduğu bölgelerde protonun itilmesini ifade eder. Kırmızı bölge minimum elektrostatik potansiyeli (elektrofiliklik) ve mavi bölge maksimum elektrostatik potansiyeli (nükleofilikliği) temsil eder [27]. Moleküler elektrostatik potansiyel skalasındaki aralığın fazla olması molekülün polaritesi ile ilgilidir. Kırmızıdan maviye çizilen skalada ki büyük farklılıklar molekülün daha fazla polar olduğu anlamına gelir.

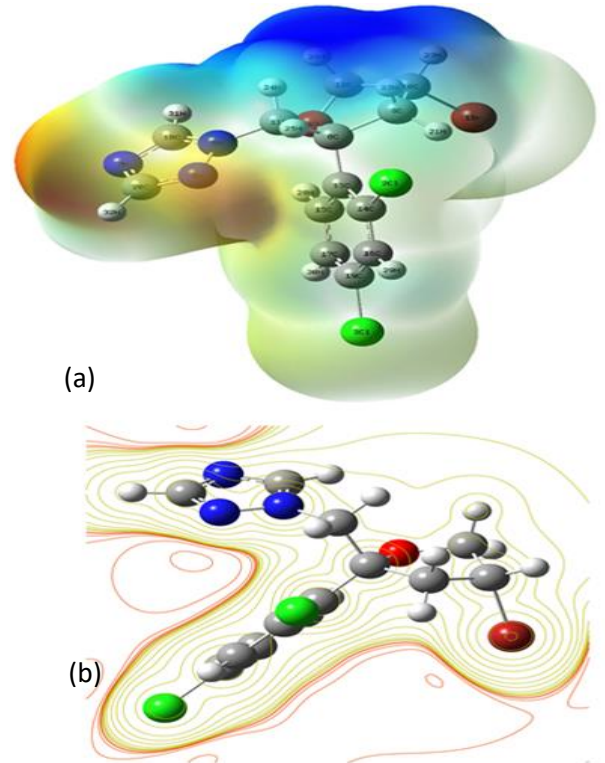
Tablo 1. Bromukanazol molekülüne ait geometrik parametreler

Atom	Bağ uzunluğu (Å)	Atom	Bağ uzunluğu (Å)	Atom	Bağ uzunluğu (Å)	Atom	Bağ uzunluğu (Å)
Br1-C10	1,95	N6-C20	1,33	C9-H22	1,10	C13-C15	1,39
Cl2-C14	1,73	N7-C18	1,31	C10-C12	1,51	C14-C16	1,39
Cl3-C19	1,72	N7-C20	1,37	C10-H23	1,09	C15-C17	1,39
O4-C8	1,45	C8-C9	1,54	C11-H24	1,10	C15-H28	1,09
O4-C12	1,43	C8-C11	1,53	C11-H25	1,09	C16-C19	1,39
N5-N6	1,33	C8-C13	1,53	C12-H26	1,10	C16-H29	1,09
N5-C11	1,46	C9-C10	1,51	C12-H27	1,09	C17-C19	1,39
N5-C18	1,35	C9-H21	1,09	C13-C14	1,39	C17-H30	1,09
C18-H31	1,08	C20-H32	1,08				
Atom	Bağ açısı (°)	Atom	Bağ açısı (°)	Atom	Bağ açısı (°)	Atom	Bağ açısı (°)
C8-O4-C12	110,10	C9-C8-C13	113,34	Br1-C10-H23	105,43	O4-C12-C10	107,10
N6-N5-C11	120,30	C11-C8-C13	109,38	C9-C10-C12	102,85	O4-C12-H26	106,80
N6-N5-C18	112,29	C8-C9-C10	104,30	C9-C10-H23	113,85	O4-C12-H27	109,35
C11-N5-C18	127,41	C8-C9-H21	116,68	C12-C10-H23	113,15	C10-C12-H26	110,44
N5-N6-C20	100,37	C8-C9-H22	109,65	N5-C11-C8	112,09	C10-C12-H27	114,82
C18-N7-C20	102,38	C10-C9-H21	111,34	N5-C11-H24	104,94	H26-C12-H27	108,05
O4-C8-C9	105,54	C10-C9-H22	107,82	N5-C11-H25	107,08	C8-C13-C14	121,65
O4-C8-C11	106,59	H21-C9-H22	106,79	C8-C11-H24	109,30	C8-C13-C15	118,34
O4-C8-C13	110,47	Br1-C10-C9	111,07	C8-C11-H25	116,94	C14-C13-C15	120,01
C9-C8-C11	111,27	Br1-C10-C12	110,63	24-C11-H25	105,66	Cl2-C14-C13	121,28
Cl2-C14-C16	118,73	C17-C15-H28	117,38	C15-C17-C19	120,01	N5-C18-H31	124,33
C13-C14-C16	119,99	C14-C16-C19	120,00	C15-C17-H30	119,22	N7-C18-H31	126,52
C13-C15-C17	119,99	C14-C16,29	120,10	C19-C17-H30	120,77	Cl3-C19-C16	120,03
C13-C15,28	122,63	C19-C16,29	119,90	N5-C18-N7	109,15	Cl3-C19-C17	119,97
C16-C19-C17	120,00	N6-C20-N7	115,80	N6-C20-H32	121,05	N7-C20-H32	123,15

Bromukanazolün renk kodu, -0.06737 au (koyu kırmızı) ve 0.06737 au (koyu mavi) arasında yayılmıştır (Şekil 2a). Pozitif potansiyel değerine sahip bölgelerin ağırlıklı olarak hidrojen atomlarının üzerinde olası nükleofilik saldırı bölgeleri olarak konumlandığını, negatif potansiyel bölgelerin de elektrofilik saldırı için olası yerler olarak, nitrojen ve klor atomlarının üzerinde konumlandığı Şekil 2 de görülmektedir. MEP kontör yüzeyinin elektron yoğunluğuna ait iki boyutlu yüzey eğrisi (Şekil 2b) azot, klor ve brom atomları bölgesinde kırmızı yüzey eğrilerinin, diğer bölgelerde ise yeşil yüzey eğrilerinin yoğunlukta olduğunu göstermektedir.

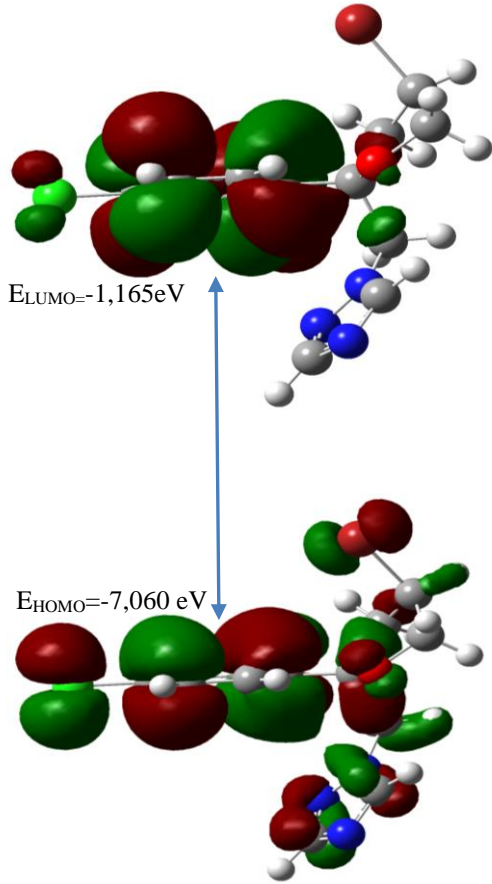
3.3. Sınır Orbitaleri ve Kimyasal Aktivite Parametreleri

Moleküllerin kimyasal reaktivitesini yansıtan en önemli parametre HOMO ve LUMO olarak adlandırılan sınır orbitaldir. HOMO ve LUMO arasındaki boşluk, molekülün kimyasal stabilitesini, kimyasal reaktivitesini, sertliğini ve yumuşaklığını karakterize eder. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki boşluk ne kadar düşükse, molekülün reaktivitesi o kadar fazladır [28]. Bromukanazol molekülünün HOMO enerjisi -7,060 eV, LUMO enerjisi ise -1.165 eV, $\Delta E = 5,895$ eV dur. Bu değer yapının kararlı olduğunu



Şekil 2. Bromukanazol molekülüne ait a) MEP ve b) MEP kontör görünümü.

ve elektron bulutunun deformasyonuna karşı direnci ifade eder [29]. Kimyasal sertlik değerinin yüksek olması molekül içi yük transferinin az ya da hiç olmamasını gösterirken yumuşaklık parametresi sertliğin tam tersi olarak tanımlanır. Bu çalışmada sertlik parametresi (η) 2,948 eV, yumuşaklık parametresi (s) 0,170 eV hesaplanmıştır. Kimyasal aktivite parametrelerinden kimyasal potansiyeli (μ) -4,113 eV, elektrofilik indeksi (ω) 2,869 eV olarak hesaplanmıştır. B3LYP/aug-ccpVDZ baz seti kullanılarak Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) ile bromukanazol molekülünün sınır moleküler orbitallerinin enerjileri belirlenerek Şekil 3 de sunulmuştur.



Şekil 3. Bromukanazole ait HOMO ve LUMO moleküler orbital yüzey görünümü.

3.5. Moleküler Kenetlenme Analizi

Moleküler kenetlenme analizi, hedef bir protein molekülü ile ligandın birbirleri ile uygun bağlanma geometrilerinin belirlenmesine olanak sağlar ve moleküllerin bir reseptöre bağlanma afinitelerinin belirlenmesinde kullanılır [30, 31]. Genetik bilgi için önemli bir taşıyıcı olan deoksiribonükleik asit (DNA), gen transkripsiyonu, translasyonu, ekspresyonu, protein sentezi ve hücre ölümü gibi vazgeçilmez yaşam aktivitelerine katılır. Küçük moleküllerin DNA ile bağlanma etkileşimi, DNA'nın yapısını ve işlevini yapay olarak değiştirebilir ve/veya engelleyebilir [32, 33]. Genel olarak, küçük moleküller DNA ile kovalent

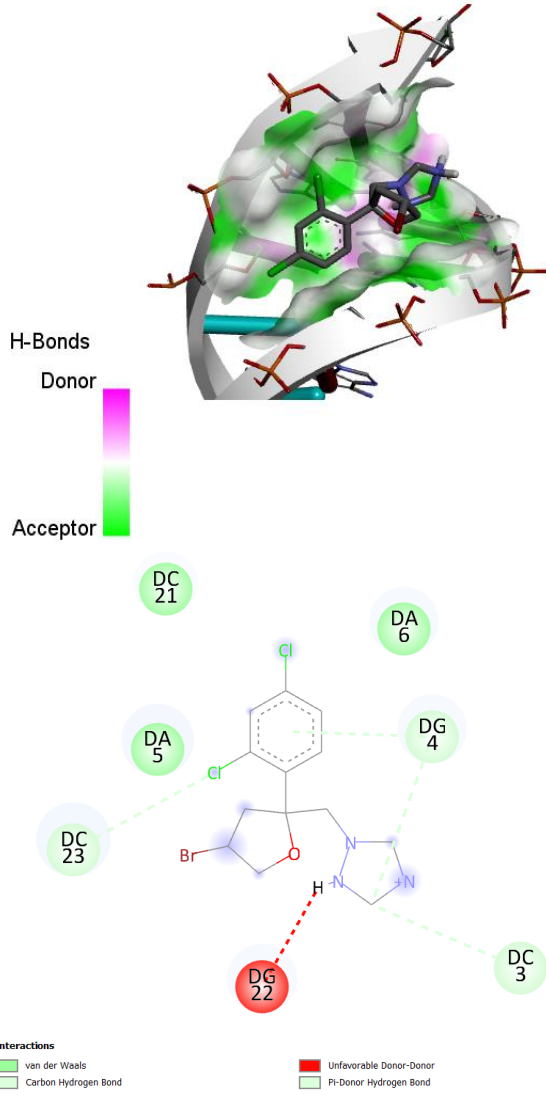
olmayan modeller aracılığıyla etkileşir. Bu etkileşimler;

- (i) yığılmış DNA baz çiftlerine interkalasyon,
- (ii) hidrojen bağı veya van der Waals etkileşimi yoluyla DNA oluşu üzerindeki etkileşim
- (iii) DNA'nın anyonik şeker fosfatı ile elektrostatik bağlanması yoluyla etkileşim

olarak sınıflandırılır [34]. Bu etkileşim yolları arasında DNA ya en fazla zarar verebilecek olanın interkalatif bağlanma olduğu ve bunda DNA'nın kopyalanmasını etkileyebildiği literatürlerde açıkça ortaya konulmuştur. Bu durum genellikle onarım sistemine zarar verirken kanserojenliğin başlangıç aşamasıdır [32]. Bilindiği gibi pestisit (herbisit, insektisit ve fungusit gibi) maruz kalmanın uzun vadeli etkileri birçok hastalıkla ilişkilidir ve birçok çalışma sonucunda pestisit maruziyeti ile akciğer ve prostat kanserleri gibi belirli kanser türlerinin görülme sıklığı arasında bir ilişki olduğunu ortaya konmaktadır [35]. Bu bileşiklerin DNA'ya zarar verebileceği için kansere, nörolojik ve üreme sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilecek mutasyonlara sebep olduğundan, pestisitlere uzun süreli maruz kalma ile ilişkili genotoksik risk hakkında endişeler vardır [36]. Bu nedenle, pestisitlerin DNA ile moleküller arası etkileşiminin belirlenmesi olası genotoksitelerinin daha fazla araştırılması için önemli bir anlam taşımaktadır.

Bu çalışmada, bromukanazol molekülünün bir DNA proteini olan 1BNA ile moleküler kenetlenme simülasyonu yapılarak, aralarındaki bağlanma modları ve bağlanma afiniteleri belirlenmiştir. DNA'nın kristal yapısı, protein veri bankasından (PDB ID: 1BNA) elde edildi, yapıdan su moleküllerinin çıkarılması ve polar hidrojenlerin eklenmesiyle moleküler kenetlenme çalışmasına uygun hale getirildi. Bromukanazol ile 1BNA proteininin en iyi kenetlenme ve aktif yerleşme modu Şekil 4a'da, rezidülere bağlanma etkileşimlerinin iki boyutlu görünümü Şekil 4b' de ve dokuz farklı bağlanma pozunu için bağlanma afinite değerleri Tablo 2. de verilmiştir. 1BNA proteini ile bromukanazolü, bağlanma afiniteleri (-6.5)-(-5.2) kkal/mol arasındadır.

Bağlanma afinitelerine (Gibbs serbestlik enerjisi) bakıldığında etkileşimin sonucun negatif değer olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve istemli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [13, 37]. DG22-O arasında istenmeyen donör-donor etkileşimi gözlenirken DC23-Cl arasında hidrojen bağı etkileşimi gözlenmiştir. Benzer şekilde Buromukanazol ile 1BNA proteininin DC3 ve DG4 amino asitleri arasındadır etkileşimler olduğu Şekil 4 de ayrıntılı olarak görülmektedir. DNA'nın tanımlanan aktif bölgesi literatür ile uyumludur [38, 39, 40].



Şekil 4. Bromukanazol ile 1BNA proteininin (a) en iyi bağlanma ve aktif yerleşme pozu (b) rezidüle bağlanma etkileşimlerinin iki boyutlu görünümü

4. Tartışma ve Sonuç

Bromukanazol molekülünün kuantum kimyasal hesaplamaları DFT/B3LYP/aug-ccpVDZ baz seti kullanılarak yapıldı. Optimize yapının HOMO-LUMO enerji aralığı $\Delta E=5.985$ eV, sertlik değeri 2,948 eV, yumuşaklık değeri 0,170 eV olarak hesaplanmıştır. Sertlik değerinin yüksek, yumuşaklık değerinin küçük olması ilgili molekülün düşük kimyasal aktiviteye sahip kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. MEP analizi, Bromukanazol molekülünün elektrofilik doğasının nitrojen ve klor atomları üzerinde daha baskın olduğunu göstermiştir. Dolayısı ile bu bölgelerin etkileşime girmede etkin olacağı öngörüsü sunulmuştur. Moleküler kenetlenme analizinde ligand (bromukanazolün) ve PDB:1BNA proteininin en iyi kenetlenme moduna ait bağlanma afinitesi-6.5 kcal/mol olarak belirlendi. Moleküler kenetlenme analizi rezidüle bağlanma etkileşimlerinin iki boyutlu görünümü incelendiğinde elektrofilik doğanın

yüksek olduğu bölgede etkileşimin aktif olduğu ve bu etkileşimlerin karbon hidrojen bağı, hidrojen bağı, pi-donör hidrojen bağı, ve van der Waals etkileşimlerine ait olduğu açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada, bromukanazolün etkileşim mekanizması değerlendirilerek nörotoksik etkilerinin altında yatan potansiyel mekanizmalar hakkında yeni bilgiler sunulmuştur. DNA'ya afinitesinin düşük olduğu ve DNA konformasyonuna zarar verdiği yapılan hesaplamalarda açıkça görülmektedir. Bu çalışma ile bromukanazolün ekolojik ve çevresel sağlık risklerinin değerlendirilmesi için toksikolojik bir yaklaşımla DNA ile in vitro çalışmalarının yapılması ve organizmalarda mikroskopik toksik mekanizmasının daha fazla araştırılması önerilmiştir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Zubrod, J., Bundschuh, M., Arts, G., Brühl, C., Imfeld, G., Knabel, A., Payraudeau, S., Rasmussen, J., Rohr, J., Scharmüller, A., Smalling, K., Stehle, S., Schulz, R., Schafer, R. 2049. Fungicides: An Overlooked Pesticide Class, *Environmental Science & Technology*, 53(7), 3347-3365..
- [2] Lefrancq, M., Imfeld, G., Payraudeau, S., Millet, M. 2013. Kresoxim methyl deposition, drift and runoff in a vineyard catchment, *Science of the Total Environment*, 442, 503-508..
- [3] EFSA. 2010. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance bromuconazole, *European Food Safety Authority (EFSA)*, 8(8), 1704-1785.
- [4] Mazur, C., Kenneke, J., Tebes-Stevens, C., Okino, M., Lipscomb, J. 2007. In Vitro Metabolism of the Fungicide and Environmental Contaminant trans-bromuconazole and Implications for Risk Assessment, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 70, 1241-1250
- [5] Abdelhady, D., El-magd, M. A., Elbially, Z. Saleh, A. 2017. Bromuconazole-induced hepatotoxicity is accompanied by upregulation of PXR/CYP3A1 and downregulation of CAR/CYP2B1 gene expression. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 27(7), 544-550
- [6] Saadaoui, H., Boujelbane, F., Bui Ha, M., Mzoughi, N. 2022. Performance and degradation pathways of bromuconazole by gamma

- radiation in aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 164, 299-308
- [7] Rjiba Touati, K., Hamdi, H., Mnassri, A., Guedri, Y., Mokni, M., Abid, S. 2022. Bromuconazole caused genotoxicity and hepatic and renal damage via oxidative stress process in Wistar rats. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 14111-14120.
- [8] Rjiba-Touati, K., Ayed-Boussema, I., Hamdi, H., Azzebi, A., Abid, S. 2022. Bromuconazole fungicide induces cell cycle arrest and apoptotic cell death in cultured human colon carcinoma cells (HCT116) via oxidative stress process, *Biomarkers*, 27(7), 659-670.
- [9] Qanungo, K., Thakur, A. 2022. An EQC Level I study of environmental partitioning of Bromuconazole, *Materials Today: Proceedings*, 64(4), 932-936.
- [10] Osman, A., El-Shama, S., Osman, A., El-Hameed, A. 2011. Toxicological and Pathological Evaluation of Prolonged Bromuconazole Fungicide Exposure in Male Rats, *The Medical Journal of Cairo University*, 79(1), 555-564.
- [11] Wu, S., Ji, X., Wang, J., Wu, H., Han, J., Zhang, H., Xu, J., Qian, M. 2021. Fungicide bromuconazole has the potential to induce hepatotoxicity at the physiological, metabolomic and transcriptomic levels in rats, *Environmental Pollution*, 280, . 116940
- [12] Qin, Z., Wang, W., Weng, Y., Bao, Z., Yang, G., Jin, Y. 2022. Bromuconazole exposure induces cardiotoxicity and lipid transport disorder in larval zebrafish, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, 262, 109451.
- [13] Özgen, A., Ünlü, N. 2022. Moleküler Kenetleme (Docking) Yöntemi ile Bakteriyel Bir Sinyal Kompleksi ve Peonidin Molekülü Etkileşiminin İncelenmesi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 34(2), pp. 201-206.
- [14] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Suzerain, G.E., Robb, M.A., Cheeseman Jr., J.R., Montgomery, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakat, H. 2003. *Gaussian 09*.
- [15] G. Zhurko ve D. Zhurko, *Chemcraft program, Academic version 1.8*, 2009.
- [16] Dennington, R., Keith, T. A., Millam, J. M. 2009. *GaussView, Revision 5.0*. Semichem. Inc., Shawnee Mission, KS..
- [17] <https://www.rcsb.org.rcsb.pdb>. (erişim tarihi 20.10. 2022)
- [18] Lindstrom, W., Morris, G., Weber, C., Huey, 2008. Using AutoDock 4 for Virtual Screening.
- [19] <https://www.3ds.com/products-services/BIOVIA/products/molecular-modeling-simulation/BIOVIA-discovery-studio/visualization>.
- [20] Cox, E. 1958. Crystal Structure of Benzene, *Reviews Of Modern Physics*, 30(1), 159-162.
- [21] Çelik, S., Akyuz, S., Ozel, A. 2022. Vibrational spectroscopic characterization and structural investigations , of Cepharranthine, a natural alkaloid. *Journal of Molecular Structure*, 1258, 132693.
- [22] Celik, S., Akyuz, S., Ozel, A. 2022. Molecular modeling, DFT quantum chemical analysis, and molecular docking on edotecarin, an indolocarbazole anticancer agent, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1-23.
- [23] Luo, J.X., Yang, C.I. 2006. Study on Preparation and Crystal Structure of cis-Propiconazole, *Chinese Journal of Pesticide Science*, 8(1),20-24.
- [24] Oturak, H., Kaya Kınaytürk, N., Çırak, Ç. 2018. Experimental and Theoretical Spectral (FT-IR, Raman, NMR, UV-Vis and NLO)Analysis of a potential antitumor drug: 1-Methyl-6-Nitro-1H-Benzimidazole, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(6), 1963.
- [25] Kaya Kınaytürk, N., Oturak, H. 2016. Identification of Structural and Spectral Features of 2-Amino4-Chlorobenzoic Acid and 4-Amino 2-Chlorobenzoic Acid:A Comparative Experimental and DFT Study, *Acta Physica Polonica A*, 130(1), 276-281.
- [26] Demaison, J., Margules, L., Boggs, J. 2003. The Equilibrium C-Cl, C-Br, and C-I Bond Lengths from Ab Initio Calculations, Microwave and Infrared Spectroscopies, and Empirical Correlations, *Structural Chemistry*, 14(2), 159-174.
- [27] Kalaycı, T., Kaya Kınaytürk, N., Tunalı, B. 2022. Experimental and theoretical investigations (FTIR, UV-VIS spectroscopy, HOMO-LUMO, NLO and MEP analysis) of aminothiophenol isomers, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 35(3), 601-614.
- [28] Celik, S., Vagifli, F., Akyuz, S., Ozkok, F., Ozel, A. E., Dosler, S., Onul, N. 2022. Synthesis, vibrational spectroscopic investigation, molecular docking, antibacterial and antimicrobial studies of a new anthraquinone derivative compound, *Spectroscopy Letters*, 55(4), 259-277.
- [29] Rocha, M., Di Santo, A., Marcelo Arias, J., Gil D. M., Altabef, A. B. 2015. Ab-initio and DFT calculations on molecular structure, NBO, HOMO-LUMO study and a new vibrational analysis of 4-(Dimethylamino) Benzaldehyde, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 635-643.
- [30] Demircioğlu, Z. 2022. 7-hidroksi-8-[4-metil-piperazin-1-yl]metil]2H-kromen-2-on Molekülünün Kimyasal Aktivite ve Moleküler

- Kenetlenme Çalışmaları, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 9(2), 598-606.
- [31] Guedes, I., Magalhaes, C., Dardenne, L. 2014. Receptor–ligand molecular docking, *Biophysical Reviews*, 6(1), 75-87.
- [32] Shi, J.H., Lou, Y.Y., Zhou, K.L., Pan, D.Q. 2018 Exploration of intermolecular interaction of calf thymus DNA with sulfosulfuron using multi-spectroscopic and molecular docking techniques, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 204, 209-216.
- [33] Sirajuddin, M., Ali, S., Badshah, A. 2013. Drug–DNA interactions and their study by UV–Visible, fluorescence spectroscopies and cyclic voltametry, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 124, 1-19.
- [34] Zhang, Y., Wang, X., Ding, L. 2010. Interaction between tryptophan-vanillin Schiff base and herring sperm DNA, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75(9), 1191-1201.
- [35] Alleva, R., Manzella, N., Gaetani, S., Bacchetti, T., Bracci, M., Ciarapica, V., Monaco, F., Borghi, B., Amati, M., Ferretti, G., Tomasetti, M. 2018. Mechanism underlying the effect of long-term exposure to low dose of pesticides on DNA integrity, *Environmental Toxicology*, 33(4), 476-487.
- [36] Zhang, Y., Zhang, G., Li, Y., Hu, Y. 2013. Probing the Binding of Insecticide Permethrin to Calf Thymus DNA by Spectroscopic Techniques Merging with Chemometrics Method, *Agricultural and Food Chemistry*, 61. 2638-2647.
- [37] Aysan, Ö., Dede, B. 2020. Bazı Oksim Bileşiklerinin Bağlanma Özelliklerinin Moleküler Kenetlenme Yöntemiyle İncelenmesi, *Journal of Natural and Applied Sciences*, 24(2), 333-339.
- [38] Çelik, S., Ozkok, F., Ozel, A., Sahin, Y. M., Akyuz, S., Diren Sigirci, B., Basaran Kahraman, B., Darici, H., Karaoz, E. 2020. Synthesis, FT-IR and NMR characterization, antimicrobial activity, cytotoxicity and DNA docking analysis of a new anthraquinone derivate compound, *Journal Of Biomolecular Structure And Dynamics*, 38(3), 756-770.
- [39] Ali, I., Lone, M. N., Al-Othman, Z., Al-Warthan, A. 2017. Insights into the Pharmacology of New Heterocycles Embedded with Oxopyrrolidine Rings: DNA Binding, Molecular Docking, and Anticancer Studies, *Journal of Molecular Liquids*, 234, 391-402.
- [40] Karami, K., Jamshidian, N., Zakariazadeh, M. 2019. Synthesis, characterization and molecular docking of new C,N-palladacycles containing pyridinium-derived ligands: DNA and BSA interaction studies and evaluation as anti-tumor agents, *Applied Organometallic Chemistry*, 33(3), e4728, 2019.

XRD, SEM, FTIR Analizleri ve BET Yöntemiyle Zeolitlerin Karakterizasyonu ve Isıl İşlem Görmüş Zeolitlerin Yüzey Asidik Özelliklerinin Belirlenmesi

Ceyda BİLGİÇ^{1*}, Şafak BİLGİÇ²

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 14.12.2022, Kabul / Accepted: 19.05.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Zeolitler,
Enstrümantal
karakterizasyon,
DRIFT Spektroskopisi,
Bronsted ve Lewis asitliği,
Si/Al oranı

Öz: Zeolitlerin özellikle iyon değiştirici, katalizör ve adsorban olarak etkin kullanımları için yüzey özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada zeolitlerin morfolojik, mineralojik ve yüzey özellikleri, X-ışını kırınım deseni (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemlerinin birlikte kullanıldığı enstrümantal analiz teknikleriyle incelenmiştir. FTIR spektrumlarından, zeolit yüzeylerinde silanol ve hidroksil köprülerinin varlığı kanıtlanmıştır. Zeolitlerin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek çapı dâhil gözenek özellikleri, BET t-plot ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri kullanılarak 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı, zeolitlerin hem mikro hem de mezo gözenekler içerdiğini göstermiştir. Farklı SiO₂/Al₂O₃ oranlarına sahip zeolitlerin, Si/Al oranı arttıkça özgül yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Isıl aktivasyona uğratılmış zeolitlerin yüzey asitlikleri farklı iki yöntem kullanılarak belirlenmiştir. n-Bütülamın titrasyon yöntemiyle zeolitler üzerindeki asit bölgelerinin toplam miktarı ve FTIR spektrumlarından, yüzey asitlikleri hakkında bilgi sağlanmıştır.

Characterization of Zeolites by XRD, SEM, FTIR Analysis and BET Method and Determination of Surface Acidic Properties of Thermal Treated Zeolites

Keywords

Zeolites,
Instrumental
characterization,
DRIFT Spectroscopy,
Bronsted and Lewis acidity,
Si/Al ratio

Abstract: The surface characteristics of the zeolites need to be known for their effective use especially, as ion exchanger, catalyst, and adsorbent. In this study, the morphological, mineralogical and surface properties of zeolites were investigated by some instrumental analyses such as X-ray diffraction pattern (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) methods. FTIR spectra proved the presence of silanol and bridged hydroxyls on the zeolite surface. The pore properties including surface area, pore volume, pore size distribution, and average pore diameter of the zeolites were determined by N₂ adsorption at 77 K using the BET t-plot and density functional theory (DFT) methods. The pore size distribution showed that the zeolites include both micro and mesopores. The specific surface area of zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios decreased as the Si/Al ratio increased. XRD Method was used to examine the crystal structures of zeolites and SEM was used to examine the particle structures. Surface acidity of heat activated zeolites was determined using two different methods. Information about the total amount of acid sites on the zeolites was provided by the n-Butylamine titration method. and FTIR spectra provided information about surface acidity.

1. Giriş

Zeolitler, hem doğal hem de yapay (sentetik) olarak bulunan alüminosilikat kristal katılardır. Zeolit

kelimesi kaynayan taşlar anlamına gelmektedir. Yunanca “zeo (kaynamak)” ve “litos (taşlar)” sözcüklerinden türetilmiştir, çünkü zeolitlerin ısıtılması sırasında bol miktarda su açığa çıkar.

*İlgili yazar: cbilgic@ogu.edu.tr

Zeolitleri önemli kılan özelliklerden biri de gözenekliliktir. Gözeneklilikleri sayesinde zeolitler çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve bu önemlidir, çünkü zeolit içeren katalitik reaksiyonlar katalizörün yüzeyinde meydana gelmektedir. Tipik olarak zeolitlerin yüzey alanları 300-700 m²/g mertebesindedir. Örneğin, 500 m²/g yüzey alanına sahip bir zeolit numunesi için, katalizör olarak kullanıldığında 10 gramı bir ABD futbol sahasının (5350 m²) boyutuna yakın bir yüzey alanına sahip olacaktır [1]. Gözenekli malzemeler gözenek genişliğine göre sınıflandırılabilir: mikro gözenekli (Mi) malzemeler (gözenek çapı ≤ 2.0 nm), mezo gözenekli (Me) malzemeler (2,0 nm > gözenek çapı ≤ 50 nm) ve makro gözenekli (Ma) malzemeler (gözenek çapı > 50 nm). Zeolitler ve zeotipler mikro gözenekli malzemelerdir [2]. Zeolit yapılarında, TO₄ birimleri (T=Si veya Al), her bir tetrahedral köşede oksijen paylaşarak birbirine bağlanır. Sonsuz uzunluktaki tetrahedral birimler bir araya gelerek zeolitlerin kafes şeklindeki kristal yapılarını ve çeşitli gözenek geometrilerini oluşturmayı mümkün kılarlar.

Zeolitler, büyük bilimsel ve endüstriyel öneme sahip mineral gruplarıdır. İlk zeolit minerali 18. yüzyılın ortalarında İsveçli mineralog A. Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Zeolitler, üç boyutlu bir [SiO₄]⁴⁻ ve [AlO₄]⁵⁻ tetrahedral ağından oluşan kristalimsi, hidratlı alüminosilikatlardır. Zeolit mineralleri birbirlerine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral yapılardan oluşur. Bugün hem doğal hem de yapay olmak üzere 150'den fazla farklı zeolit ve zeolit benzeri yapı (zeotip) bilinmektedir.

Zeolit yapıları için genel bir formül şu şekilde yazılabilir: M_x/n[(AlO₂)_x(SiO₂)_y]-wH₂O

burada n; M katyonunun değeridir (yüküdür), w; birim hücre başına su molekülü sayısıdır, x ve y birim hücre başına toplam tetrahedral atom sayısıdır (birim hücredeki tetrahedral Al ve Si atomlarının sayısı). y/x oranı (Si/Al oranı) genellikle 1 ila 5 veya yüksek silika zeolitleri için 10 ila 100 arasındadır. Kafes yapısı, katyonlar ve su molekülleri tarafından işgal edilen kanallar veya birbirine bağlı boşluklar içerir. Bu katyonlar hareketlidir ve düzenli biçimde iyon değişimini gerçekleştirirler. Su, genellikle ısı uygulanarak kafes yapıya zarar vermeden yapıdan uzaklaştırılır veya tersinir olarak yapıya alınabilir [3]. Zeolit malzemelerin bu özel gözenekli kafes yapıları, benzersiz özelliklerine ve uygulamalarına katkıda bulunur. Örneğin, moleküler boyutlarda tek tip gözeneklere sahip zeolitlerin mikro gözenekli doğası, belirli hidrokarbon moleküllerinin kristallere girmesine izin verirken, diğer moleküller moleküler boyuta göre reddedilir. Bu, katalitik reaksiyonlarda şekil seçiciliği (moleküler elek) olgusunu mümkün kılmaktadır [4]. Zeolit malzemelerin iyon değiştirme özellikleri değişebilir katyonlardan kaynaklanır ve su yumuşatma gibi birçok farklı uygulamalarda

kullanılmaktadır. Zeolitlerin yüksek yüzey alanı ve yüksek ısıl dayanımları, onları adsorbanlar, deterjanlar ve katalizörler dâhil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için arzu edilen malzemeler haline getirir [5].

Literatürde yaygın olarak kullanılan önemli analizlerden bazıları; Kızılötesi (IR) spektroskopisi ve spesifik yüzey alanı ile gözenek boyut dağılımının belirlenmesini sağlayan BET analizi yöntemleridir. Genellikle, spesifik uygulamalar için zeolitlerin özelliklerini belirlemede birkaç enstrümantal analizin bir kombinasyonu kullanılır. Spektroskopik tekniklerden FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) spektroskopisi, zeolitlerin incelenmesinde en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Zeolit minerallerinin yapısını, bağlarını ve kimyasal özelliklerini bulmada yararlı bir yöntemdir ve analitik olarak başarılı bir geçmişine sahiptir [6-8].

BET gaz adsorpsiyon teorisi, yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemelerde yüzey alanı ölçümünün temelidir ve dikkat çekici bir şekilde, BET yöntemi, ince taneli numune için kaba taneli numuneninkinden daha yüksek bir spesifik yüzey alanı verir [9]. BET yönteminde N₂ gazının iç yüzeylere kadar ulaşmaması nedeniyle, N₂ gazının sadece dış yüzeylerdeki adsorpsiyonu ölçülebilir [10]. Ayrıca malzemelerin tam olarak karakterize edilmesi isteniyorsa, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımları gereklidir. Mezoporların dağılımını belirlemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılmıştır. Bu yöntem, izotermin N₂ desorpsiyon dalını (kolunu) kullanır ve desorbe edilen adsorbat miktarını bu desorpsiyondan etkilenen ortalama gözenek boyutuyla ilişkilendirir. Yoğunlaştırılmış sıvı adsorbat (kor) buharlaştıktan sonra, kalınlık denkleminde bir tabaka hesaplanır. Bu tabakanın kalınlığı, basınçtaki her ardışık düşüşle azalır. Her adımda desorbe edilen ölçülen gaz miktarı, o adımda buharlaştırılan sıvı kora eşdeğer bir miktardan ve bu adımda ve önceki adımlarda korları buharlaştırılan gözeneklerin duvarlarından absorplanan miktardan oluşur [11].

Katalizör yüzeylerinin asit veya bazik özellikleri, iyon değişimi ve heterojen kataliz alanlarında önemli olan yüzey yapısının ilginç yönlerindedir. Asit/baz katalizli reaksiyonlar, teknolojik olarak en önemli heterojen katalitik dönüşüm sınıflarına aittir [12]. Asit/baz özellikleri birçok organik reaksiyonda önemli görünmektedir. Katı katalizörler üzerindeki asit bölgelerinin tipinin, gücünün ve sayısının karakterizasyonu için çeşitli fizyokimyasal teknikler geliştirilmiştir. Asitliği ölçmeye yönelik en eski tekniklerden biri, Hammett'in amin titrasyonlarına dayalı olarak katı asitlerin güçlerini sıralama önerisine dayanmaktadır. Yüzeysel asitliğini ve bazlığını karakterize etmek için kullanılan diğer fizyokimyasal teknikler, spektroskopik ölçümler (IR), kalorimetrik, gravimetrik veya termal desorpsiyon ölçümleriyle

birleştirilmiş asidik ve bazik gaz fazındaki çözücü moleküllerinin adsorpsiyonunu içerir. Bu farklı tekniklerin kullanımı birbirleriyle yakından ilişkilidir ve kombinasyonları halinde yüzeylerdeki asit/baz bölgelerinin tipi, sayısı ve gücünün bir karakterizasyonunu sağlayabilirler.

Katı bir yüzey üzerindeki asit bölgelerinin miktarı, asit kuvvetinin belirlenmesinden hemen sonra amin titrasyonu ile ölçülebilir. Amin titrasyon yönteminde indikatörler kullanılır ve yüzeye adsorbe edilen uygun indikatörlerin rengi asitlik kuvvetinin ölçüsünü verecektir. Yöntem, bir indikatör kullanılarak n-bütülamın ile petrol eteri içinde süspansiyon edilmiş katı bir asidin titre edilmesinden oluşur. Bu yöntem hem Bronsted hem de Lewis asitlerinin toplam miktarlarını verir ve normal renk değişiminin gözlemlenmesinin zor olduğu renkli veya koyu numunelere nadiren uygulanır.

Piridin, katı oksitlerin, zeolitlerin ve zeolit benzeri malzemelerin asitliği için yaygın olarak kullanılan bir çözücüdür. Bronsted asit bölgelerine (asidik hidroksiller), Lewis merkezlerine (örneğin, Al içeren katılar) ve katyonlara (alkali metaller, toprak alkaliler, nadir toprak veya geçiş metali iyonları gibi) bağlı piridin'in IR spektroskopisi, oldukça keskin bantlar vermeleri nedeniyle çok popülerdir. Bantların konumları, ilgili adsorpsiyon-desorpsiyon bölgelerinin tipik spektrumlarıdır. Örneğin, Bronsted asit bölgeleri 1540 cm^{-1} civarında bantlar oluşturur. Zeolitler gibi, kafes yapılarında Al içeren türlerde ise 1450 cm^{-1} civarındaki bantlar, Lewis asit bölgelerinin 'gerçek' bir göstergesidir. [12,13].

Bu çalışmada, ülkemizdeki doğal zeolit kaynaklarının değerlendirilmesinde benzer özellikte üretim yapılabileceği amacıyla yeni bir bakış açısı kazandırılmasıdır. Bu amaçla farklı Si/Al oranına sahip zeolitlerin fizikokimyasal özelliklerini XRD, SEM, BET, FTIR gibi enstrümantal testlerin bir kombinasyonu ile incelemiştir. Bu çalışmada sağlanan ilk özgün anlayış, iyon değiştirici, katalizör ve adsorban olarak endüstride yaygın kullanım alanı bulan zeolitler gibi mikro ve mezogözenekli katıların karakterizasyonunda enstrümantal analiz tekniklerinin kombinasyonu uygulanmıştır. Ayrıca özellikle petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılan ZSM-5 (MFI) tip zeolitlerin yüzey asitliği farklı iki yöntemle belirlenmiştir. Bu nedenle farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip yapay zeolitler; ZSM-5 (CBV 28014G, CBV 8014, CBV3024E) Zeolit Y (CBV500) ve Mordenit (CBV21A) Uluslararası bir zeolit firmasından (Zeolyst International Inc.) satın alınmıştır. X-ışını kırınım deseni (XRD), taramalı

elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve azot adsorpsiyonu-desorpsiyonu (BET) yöntemleri ile zeolitlerin karakterizasyonu ve yüzey özellikleri araştırılmıştır. Zeolitlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, 77 K'deki otomatik bir adsorpsiyon aleti kullanılarak ölçülmüştür. Isıl aktivasyona uğratılmış zeolitlerin yüzey asitliği FTIR ve n-bütülamın titrasyon yöntemi ile Hammett asitlik fonksiyonları incelenerek ölçülmüştür. Zeolitlerdeki Bronsted ve Lewis asidik bölgelerinin doğası, ısıl olarak aktifleştirilmiş numunelere piridin adsorpsiyonu-desorpsiyonu işlemleri uygulanarak FTIR spektrumları kullanılarak araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip ZSM-5 (CBV 28014, CBV8014, CBV 3024), mordenit (CBV21A) ve $\text{NH}_4\text{-Y}$ (CBV 500) zeolitleri uluslararası bir zeolit firmasından (Zeolyst International Inc.) satın alınmıştır. Zeolit örneklerinin üretici firma verileri Tablo 1'de listelenmiştir.

Zeolitlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, 77 K'deki bir valümetrik adsorpsiyon aleti (Quantachrome, Autosorb 1C) kullanılarak ölçüldü. IR ölçümleri, dağınık yansıtımlı infrared spektroskopisi (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT)) tekniği kullanılarak 4000 ila 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bir Perkin Elmer Spectrum100, FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. İnce toz haline getirilmiş zeolitlerin X-ışını kırınımı (XRD) modelleri ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında, $40\text{kV}/30\text{mA}$ $\text{CuK}\alpha$ ışınmasında ($\lambda=0,15406\text{ nm}$) Rigaku Ultima-IV difraktometresi kullanılarak 2° dk^{-1} tarama hızında ve $2^\circ - 50^\circ$ (2θ) aralığında kaydedilmiştir. Zeolitlerin SEM analizleri ESOĞÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Hitachi Regulus 8230 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazı ile karakterize edilmiştir.

Zeolitlerin ısıl (termal) aktivasyonu

Zeolit malzemelerin fiziksel modifikasyonu termal aktivasyon ile yapılmıştır. Zeolitler $0,212\text{ mm}$ parçacık boyutuna öğütüldü, boyutlandırılmış numunelerden 20 g tartılarak kül fırınına yerleştirildi. Termal aktivasyon, 90 dakikalık sabit bir süre için 500°C 'ye kadar kademeli olarak arttırılarak ($100,200, 300, 400$ ve 500°C) gerçekleştirildi. Aktivasyon süresi sonunda örnekler alınarak desikatörde 4 saat soğutuldu.

Tablo 1. ZSM-5, Y, Mordenit zeolitleri için üretici firma verileri

Zeolit Ticari Adı	Tip	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Mol oranı	Na+K, % wt	S _{BET} , m ² /g
CBV3024E	NH ₄ -ZSM-5	30	0,05	400
CBV8014	NH ₄ -ZSM-5	80	0,05	425
CBV28014G	NH ₄ -ZSM-5	280	0,05	400
CBV500	NH ₄ -Y	5,2	0,2	750
CBV21A	Mordenit	20	0,08	500

2.2. BET ölçümleri

Numunelerin yüzey alanları, Quantachrome Autosorb-1 aparatı ile -196 °C'de azot adsorpsiyonu gerçekleştiren BET yöntemi ile karakterize edildi. Quantachrome Autosorb-1, statik hacimsel yöntemle bazı denge buhar basınçlarında katı yüzey üzerine adsorbe edilen azot miktarını ölçerek çalışır. Veriler, adsorplanan maddenin (adsorbat) kritik sıcaklığının altında sabit bir sıcaklıkta tutulan katı adsorbantı içeren numune hücrelerine, boyutları bilinen bir adsorbat gazı (genelde azot gazı) miktarının alınmasıyla elde edilir. Adsorpsiyon meydana geldikçe, numune hücresi üzerindeki basınç, denge kurulana kadar değişir. Denge basıncında adsorbe edilen gaz miktarı, kabul edilen gaz miktarı ile adsorbantın yüzeyini doldurmak için gereken miktar arasındaki farktır. Veri toplama, azaltma ve hesaplama Quantachrome Autosorb yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. FTIR ölçümleri

Titreşimsel spektroskopik araştırmalar, zeolitlerdeki hidrasyon özellikleri, ara katman katyonları ve nem içeriği hakkında faydalı bilgiler verir. Ayrıca, su alıp verme (şişme) nedeniyle kristal simetrisindeki değişikliklerden kaynaklanan Si-O titreşimindeki değişiklikleri incelemek için yararlı bir araçtır. Zeolitlerin çalışmasında uygulanan FTIR spektroskopisi, analiz edilen malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlayan çok hassas bir tekniktir. Bandın ayrılması, farklı absorpsiyon frekanslarından dolayı birden fazla tipte hidroksil bağının varlığını gösterir. Spektrumda bulunan absorpsiyon bantları, her bir bağ tipi ile ilgilidir ve zeolit minerallerinin tanımlanması için gereklidir.

Zeolitlerin FTIR spektrumları, DRIFT (dağınmak yansıtımlı infrared spektroskopisi) tekniği kullanılarak 4000 ila 400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında bir Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresiyle kaydedildi. Bu cihaz oda sıcaklığında çalışan bir dedektör olan DTGS (Döteryumlu Tri Glisin Sülfat) dedektörü ile donanımlıdır. Zeolit örneklerinin spektrumları KBr seyreltme kullanılarak elde edildi ve referans olarak (background) ince toz haline getirilmiş KBr kullanıldı. Her numune için, 64 tarama yapılarak, 4 cm⁻¹ çözünürlükte geçirgenlik modunda çalışılmıştır. DRIFT tekniği herhangi bir numune ön hazırlığı gerektirmez. Bu durumda, yüksek duyarlılığa sahip dedektörlü DRIFT tekniği, inorganik katılarda yakın-

kızılötesi (NIR) bölgesindeki tüm spektrumları araştırmak için kullanılan birincil tekniktir [5].

Ağırlıkça yaklaşık %3 öğütülmüş zeolit, 1,559 kırılma indeksine ve 5-20 µm partikül boyutuna sahip, etüvde kurutulmuş spektroskopik dereceli 100 mg KBr içinde dağıtıldı. Yansıyan radyasyon ~%50 verimlilikte toplandı. Referans (background) KBr spektrumları elde edildi ve spektrumlar referansa oranlandı. Kullanılan dağınmak yansıma aksesuarı, özel olarak Perkin Elmer 100 FTIR spektrometresi için tasarlanmıştır. İki adet dört konumlu numune lamı ve sekiz adet numune kabı (hücre) içerir. Numune kabına (3 mm derinlik, 6 mm çap), bir agat havan içerisinde havan tokmağı kullanılarak ezilmiş %1-3 konsantrasyonda toz halinde KBr ile karıştırılmış numuneler yerleştirilmiştir. KBr ve zeolit numuneleri üzerinde adsorbe edilen suyu en aza indirmek için, gece boyunca 110°C'deki etüvde bekletilmiştir.

2.4. Asit miktarı tayini

Asit kuvveti ölçümleri ve asit miktarı tayini, Hammett indikatörleri kullanarak antititrasyon yöntemiyle ultrasonikasyon kullanılarak yapılmıştır [12]. Bu çalışmada H₀ ≤ +7,2'den H₀ ≤ -8,2'ye asit kuvveti değerlerine sahip Hammett indikatörleri kullanıldı. Numunelerin H₀ limitleri, uygun indikatörlerin adsorbe edilmiş formunun rengi gözlenerek belirlendi. Gözlemlenecek renk değişimlerine göre nötr kırmızı (pKa: 6,8), metil kırmızısı (pKa: 4,8), p-dimetilaminazobenzen (pKa: 3,3), timol mavisi (pKa: 2,8) indikatörleri kullanıldı.

Titrasyon işlemleri için (yaklaşık 0,02-0,04 g) numuneler tartıldı ve on şişeye aktarıldı. Şişelerin üzerine 1,5 mL petrol eteri eklendi. Tartımı alınan tüm numunelerin hepsi için 100 ml titrasyon çözeltisinden (0,5M n-bütülin) gerekli miktarlar olarak hesaplandı. Sırasıyla 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 1, 1,2, 1,6, 1,9 mmol/gr'lık çözeltiler hazırlamak için hesaplanan miktarlar 0,5 M n-bütülin çözeltisinden 0,02 derecelendirilmiş mikro pipetle çekilerek deney tüplerinin üzerine ilave edildi. Bu aşamadan sonra numuneler ultrasonik banyoda 60 dk kadar bekletildi. Ultrasonik banyodan alınan her süspansiyon kullanılan indikatör sayısına bağlı olarak dört değişik grup olacak şekilde birbirine yakın miktarlarda santrifüj tüplerine paylaştırıldı. Son olarak daha önceden hazırlanmış %0,1'lik indikatör çözeltilerinden numuneler üzerine damlatıldı. İndikatörün difüzyonu ve reaksiyonu için birkaç dakika sonra bazı grupların santrifüj tüplerindeki

indikatörlerin rengi asit renginden bazık renge döndü, bazıları ise değişmedi. Katı yüzeyin toplam asit miktarı renk değişimi gözlenen santrifüj tüplerinin mmol g⁻¹ değerlerinin toplamına eşittir.

Piridinin gaz fazından zeolit örnekleri üzerindeki adsorpsiyonu-desorpsiyonu DRIFTS tekniğiyle 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde elde edildi. Katı yüzeylerin yüzey asitliği önceden adsorplanmış piridinin sıcaklık programlı desorpsiyonu ile de belirlendi. Burada piridinin desorplanma hızı sıcaklığa karşı izlenmektedir. Örneğin adsorpsiyondan önceki spektrumu kaydedildikten sonra oda sıcaklığında buharlaşmış olan piridinin desorpsiyonuna geçildi. Adsorpsiyon spektrumları; başlangıçta, 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda alındı. Adsorpsiyondan sonra piridin kapatılarak, gaz fazındaki piridin vakumlanmış ve daha sonra desorpsiyon işlemine geçilmiştir. Desorpsiyon işlemleri, 100, 150, 200, 300 ve 400 °C'lerde vakum altında 10 dakika olarak uygulandı. Bunu izleyen kısa soğumadan sonra tekrar spektrumlar alındı. Her çalışılan süre ve sıcaklık için aynı koşullarda KBr spektrumları referans olarak çekildi ve aradaki fark spektrumları alındı [13].

3. Bulgular

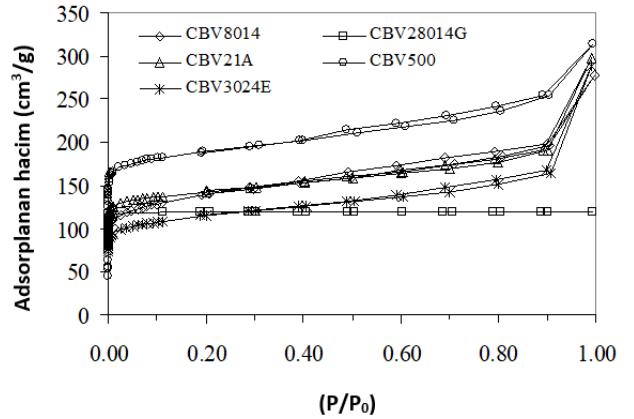
3.1. BET spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizi

Şekil 1, 77 K'deki N₂'un adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Farklı zeolit türleri için yüzey alanları ve gözeneklerinin yapısı BET tekniği ile belirlenmiştir. BET yöntemi, dış yüzey alanlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılabilir. Yüzey alanları, BET denklemi kullanılarak azot izotermelerinden hesaplanır.

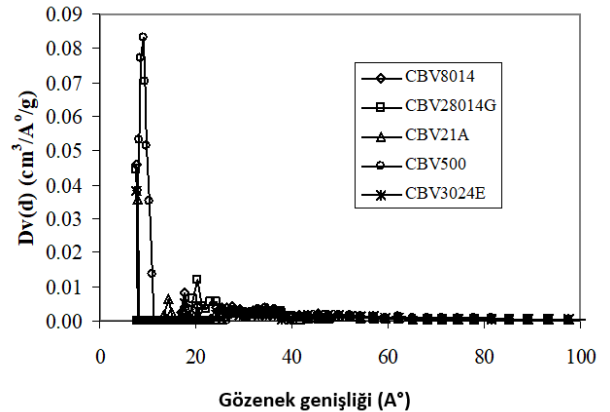
Adsorpsiyon izoterminin şekli, adsorpsiyon süreci ve adsorbat için mevcut yüzey alanının kapsamı hakkında nitel bilgi sağlayabilir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre, izotermelerin türü, Tip I ve Tip IV izotermelerinin kombinasyonuna (karışımına) benzemektedir. Düşük bağıl basınçlarda, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde hızlı bir artış gözlenir, bunu daha yüksek bağıl basınçlarda neredeyse yatay bir düzlem (plato) izler, bu da oldukça mikro gözenekli malzemeleri göstermektedir. Grafiğe bakıldığında adsorpsiyon histeresis döngüsünün bulunmaması, yapıda mezo gözenekliliğin olmadığını göstermiştir. Bu durumda zeolitlerin çoğunlukla mikro gözenekler içerdiğini ve sadece küçük bir mezo gözenek katkısı olduğu öne sürülebilir.

Herhangi bir gözenekli katının dokusal karakterizasyonu (ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi) için, yüzey alanı kavramı tam bir

görsel sonuç vermez. Malzemenin tam olarak karakterize edilmesi isteniyorsa, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımları da gereklidir. Gözenekli bir malzemenin yapısal heterojenliği, genellikle gözenek boyut dağılımı açısından karakterize edilir. Bu gözenek boyut dağılımı, sağlam (katı) bir içyapı modelini temsil eder. Gözenek boyut dağılımı, gözenekli malzemenin hem kinetik hem de denge özellikleri ile yakından ilişkilidir ve belki de karakterizasyon için en önemli husustur. Şekil 2, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak elde edilen zeolitlerin gözenek boyut dağılımını (PSD) göstermektedir. Gözeneklerin silindirik bir şekle sahip olduğu varsayılarak hesaplanmıştır [14]. Zeolitler, 0,7–2nm (7–20 Å°) ve 2–6,5nm (20–65 Å°) civarlarında iki pik sergilemektedir. Zeolitlerin mikro gözenekler ve mezo gözenekler içerdiği görülmektedir. Spesifik yüzey alanı, 0,01 ila 0,15 bağıl basınç aralığında Brunauer-Emmett-Teller (BET) denkleminde elde edilmiştir. Mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu zeolitlerin, mikro gözenek alanları ve mikro gözenek hacimleri t-plot analizinden elde edilmiştir. Tablo 2, incelenen zeolit numuneleri için elde edilen bu değerleri vermektedir.



Şekil 1. Zeolitlerin 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 2. Zeolitlerin gözenek boyut dağılımına karşılık gelen eğriler

Tablo 2. Zeolitlerin fiziksel özellikleri (yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları)

Zeolitin Ticari Adı	S _{BET} (m ² /g)	S _{mikro} (m ² /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	D _p (Å)
CBV3024	424	283	0,116	0,255	24,11
CBV8014	507	368	0,157	0,304	23,99
CBV28014	471	379	0,183	0,285	24,15
CBV500	728	561	0,220	0,395	21,69
CBV21A	550	437	0,171	0,295	21,44

3.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR spektroskopisi, tek tek mineraller, kristal olmayan katkılar hakkında gerekli bilgilerin elde edilmesini ve aynı zamanda organik maddenin varlığının tespit edilmesini sağlar. Kızılötesi radyasyonun katılar tarafından absorpsiyonu, kritik olarak atom kütesine ve bu minerallerin yapılarındaki atomlar arası bağların uzunluk, kuvvet ve kuvvet sabitlerine bağlıdır. Ayrıca, birim hücrenin genel simetrisinin kısıtlamaları ve birim hücre içindeki her atomun yerel site simetrisi (yer simetrisi) tarafından kontrol edilir [6]. Ayrıca kızılötesi radyasyonun absorpsiyonu, mineral parçacıkların boyutu ve şeklinin yanı sıra [15] bir dereceye kadar kristal düzenden de güçlü bir şekilde etkilenir [16].

Zeolitlerin karakterizasyonu için orta-kızılötesi spektrumlar (4000-400 cm⁻¹) dikkate alınmıştır. Kızılötesi spektrumların ön yorumu, zeolit yapı tipi, grubu ve çift halkalar (halka şeklinde birbirini izleyen çift bağlar), büyük gözenek açıklıkları gibi ikincil yapı birimleri hakkında önemli bilgileri sağlar. Zeolitlerde bulunan ana yapısal gruplar, kızılötesi modellerinden tespit edilebilir. Parmak izi bölgesini temsil eden 1500-400 cm⁻¹ aralığındaki kızıl ötesi spektrumları, zeolit kafeslerinin tanımlanmasında kalitatif karakterizasyonu gösterir. 1300-400 cm⁻¹ bölgesindeki zeolitlerin kızılötesi spektrumları, iki titreşim sınıfından (türünden) oluşmaktadır: (i) Kafes yapıdaki değişikliklere duyarlı olanlar; tüm zeolit kafeslerdeki birincil yapı birimleri (taşları) (Primary Building Unit, PBU) olan, TO₄ tetrahedral kafesin iç titreşiminden kaynaklananlar. (ii) Birincil yapı birimlerinin (düzgün dört yüzlü birimler) geometrik dizilimlerinden oluşan ikincil yapı birimleri (Secondary Building Unit, SBU) olan düzlem dışı bağlar ile ilgili titreşimler, halkalar ve gözenekler gibi

çok yüzlü yapı taşlarından kaynaklananlar (Tablo-3) [17]. Zeolit yapıları ise tekrar eden bu SBU birimlerinden oluşmaktadır.

Genellikle zeolitlerde 1100 cm⁻¹ civarında keskin bir pik fark edilir. Bu pik, hidratlı (sulu) üç boyutlu ağ şeklindeki zeolit yapılarına has bir özelliktir. Bu bölgedeki en güçlü titreşim, birincil olarak oksijen atomları ile ilişkili olan veya alternatif olarak asimetrik gerilme modu olarak tanımlanan $\leftarrow O T \rightarrow \leftarrow O$ hareketleri içeren bir T-O gerilmesine atfedilir [18]. Si-O'nun tam konumu, katyonlardan elektron çekme (alma) eğilimi gösteren zeolitteki elektronegatif grupların toplamı ile değişir. Böylece çift oksijenin elektronları çekmesi için bağ zayıflatma eğilimi ile rekabet edecek daha sert Si-O bağı ve dolayısıyla daha yüksek bir frekans ile sonuçlanır. Si-O frekansı yer değiştirmeye duyarlıdır. Si-O grubunun yakınında bir OH veya bir NH grubunun varlığı, hidrojen bağı nedeniyle genellikle gerilme frekansını 500-800 cm⁻¹'e azaltır. 1100 cm⁻¹ civarındaki geniş bant, SiO₄ tetrahedrallerinin asimetrik gerilmesine atfedilmiştir [19]. Daha yüksek bir dalga sayısına geçiş, Si-O bağ mesafesi, Al-O bağ mesafesinden daha kısa olduğu için büyük miktarlarda başka katyonların varlığından kaynaklanmaktadır. 1000 cm⁻¹'de daha zayıf bir omuzun (shoulder) varlığı, katyon boşlukları tarafından oluşturulan $\equiv Al-OH$ yuvalarını (boşluklarını) içeren titreşime atanır. 750 cm⁻¹ ve altındaki bölgede, kafes bileşimindeki değişimi yansıtan absorpsiyonun sayısı ve sıklığında birçok farklılık vardır. 750-700 cm⁻¹'deki absorpsiyon pikleri, SiO₄ gruplarının simetrik gerilme titreşimine karşılık gelir. 649, 544 ve 468 cm⁻¹ civarındaki bandlar, SiO₄ gruplarının bükülme titreşimi veya 4 üyeli silikat zincir halkalarının titreşim modları ile ilgilidir. SiO₄'ün gerilme titreşimi, Si-O...HO-Si iç tetrahedral bağlarının varlığını gösteren daha düşük frekansa kaymaktadır.

Tablo 3. Zeolitlerin karakteristik FTIR bantları [20]

İç tetrahedral birimler	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)	Dış Bağlantılar (Dış tetrahedraller)	Dalga sayısı aralığı (cm ⁻¹)
Asimetrik gerilme	1250-950	Çift halka	650-500
Simetrik gerilme	720-650	Gözenek açıklığı	420-300
T-O bandı	500-420	Simetrik gerilme	820-750
		Asimetrik gerilme	1150-1050 omuzu

Esas olarak T atomları ile ilişkili veya alternatif olarak simetrik modlar $\leftarrow O T O \rightarrow$ olarak tanımlanan hareketleri içeren gerilme modlarına aittir ve 820-650 cm⁻¹ civarında yer alırlar. Simetrik gerilme

modları ayrıca 720-650 cm⁻¹ alt spektral bölgesinde bir tetrahedral gerilmenin dâhil olmasıyla, 820-750 cm⁻¹ daha yüksek bölgeye kayarlar. Bunlar, yapıya duyarlı dış bağlanmaları yansıtan (dış

tetrahedrallerdeki) dış bağlantılara ait simetrik gerilime olarak sınıflandırılır. Yaklaşık 650 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bandı, zeolit yapısının alümina tetrahedrası ile Al^{3+} arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu bölgedeki pikin bölünmesi, yapıdaki daha yüksek O-Si-O açılardan kaynaklanmaktadır [20, 21]. İndüksiyon periyodu sırasında oluşan moleküldeki atomun küçük çekirdeklerinin konsantrasyonu, 558 cm^{-1} civarındaki kafes titreşim yoğunluğu kullanılarak takip edilebilir. Bu titreşim açıkça artar, bu da T atomlarının çift halkalarının sayısındaki artışı gösterir.

541 ve 472 cm^{-1} civarındaki keskin orta bantlar, spektrumdaki simetrik TO_4 gerilme bölgesine aittir. Bu absorpsiyonlar ya TO_4 bükülmesinden ya da AlO_4 ve SiO_4 tetrahedrallerinin dış bağlantısının hareketinden kaynaklanır. 1480 - 1380 cm^{-1} 'deki zayıf bant, gözeneklerde bulunan fazla alüminadan etkilenebilir. 4000 - 3000 cm^{-1} civarındaki geniş zayıf bant, su moleküllerinin ve aminlerin hidrojen grubunun gerilme titreşimine atfedilir.

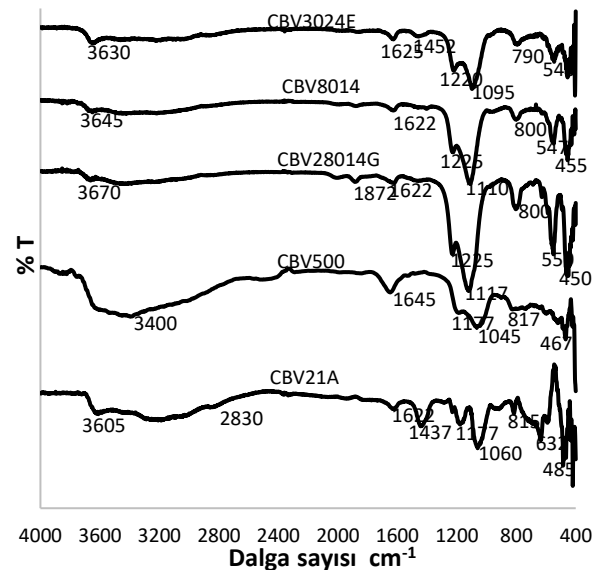
Dış bağlantı frekansları esas olarak spektrumun 600 - 500 cm^{-1} iki bölgesinde meydana gelir. İlkinde orta yoğunlukta bir bant, kafesteki çift halkalı çökyüzlülerin varlığıyla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, D-4 ve D-6 halkalarına sahip zeolit kafeslerinin tümü, 550 cm^{-1} bölgelerinde bir orta bandına sahiptir. İkinci ana dış bağlantı frekansı, zeolitlerde gözenek açıklığı oluşturan izole edilmiş halkaların nefes alma (breathing motion) hareketine atfedilir. 3600 cm^{-1} 'deki omuz ile 3626 cm^{-1} dalga sayılarındaki OH gerilme modları, iki farklı Brönsted bölgesinin yanı sıra 3678 cm^{-1} (Si-OH) ve 3743 cm^{-1} (Al-OH) nedeniyle. Çeşitli yazarlar [6, 13, 15], 3660 cm^{-1} 'deki band için; kafesteki ekstra Al türleri ile ilişkili OH gruplarına ve 3690 cm^{-1} 'deki band için, Al-OH tipine bağlı olarak değiştiğini bildirmiştir: (i) 3740 cm^{-1} civarındaki OH bandı, zeolit yüzeyindeki tıkanmış OH gruplarından kaynaklanabilir. (ii) 3650 cm^{-1} civarındaki OH bandı, muhtemelen $[\text{AlO}]^+$ türlerine bağlı asidik olmayan OH gruplarından kaynaklanabilir. (iii) 3610 cm^{-1} civarındaki OH bandı, asidik OH gruplarından kaynaklanabilir. [20, 21].

Yoğun faz spektrumlarında, amin, şablonlar (templates) veya yapı yönlendirici ajanlar, 3400 cm^{-1} civarında bir bağlanma gösterir ve seyreltik çözeltide, 3600 cm^{-1} 'e yakın bir bağ, serbest yapı yönlendirici ajanlara veya şablonlara karşılık gelir. Şablonlar oksijence daha az elektronegatif olduğundan, şablonlardaki hidrojen bağları daha zayıftır ve buna bağlı olarak frekans kaymaları da daha azdır.

IR spektrumlarını oluşturmak için zeolitlerin kafes yapısı özelliklerini yorumlarken, bu dış bağlantı bölgelerinin yanı sıra spektrumdaki genel modelin de dikkate alınması önemlidir. Hafif yapısal farklılıklar, genellikle bantların asimetrisi ile tespit edilebilir.

Yaygın zeolit türleri, kafes yapısı değişimine daha az duyarlı olan iç tetrahedral mod gibi benzer spektral özelliklere sahiptir, ancak yine de bazı yapısal farklılıklar gösterirler.

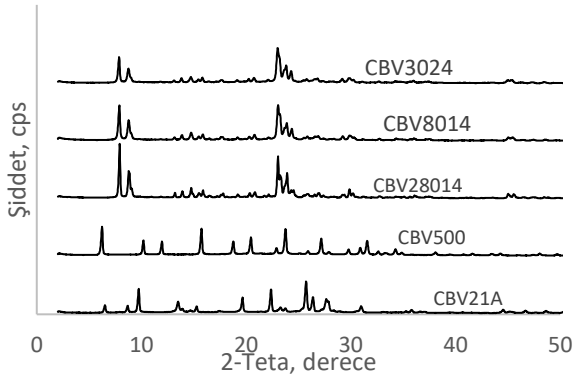
Şekil 3, zeolit örneklerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Hidroksil titreşimleri 4000 - 3000 cm^{-1} aralığındaki spektral bölgede, 1500 - 400 cm^{-1} aralığındaki bölgede de kristal yapı gözlemlenebilir. Yakın -IR bölgesi (4000 - 3000 cm^{-1}), farklı OH gruplarının doğası veya kökeni hakkında değerli bilgiler verir. Zeolitlerin spektrumları, amonyum iyonları için tipik olan 1600 cm^{-1} civarında bir bant sergiler. 1225 , 1220 , 1177 , 790 , 800 ve 815 cm^{-1} 'lerdeki güçlü ikili görünen bantlar ile 550 - 560 cm^{-1} 'lerdeki karakteristik bantlar, simetrik ve asimetrik Si-O-Si veya Si-O-Al bağlarını doğrularlar. 1000 - 1200 cm^{-1} bölgesindeki güçlü absorpsiyon bantları, zeolitlere ve ayrıca silika ve kuartz için SiO_4 , AlO_4 tetrahedrallerinin iç titreşimine atfedilmiştir. 1095 , 1110 , 1117 , 1045 ve 1060 cm^{-1} civarındaki bantlar, Si-O-T bağlantısının iç asimetrik gerilme titreşimine atfedilir ve zeolit artan Si/Al oranı ile daha yüksek dalga sayılarına doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu kayma, silisyuma kıyasla biraz daha düşük alüminyum kütlelerinden kaynaklanmaktadır [22]. 800 cm^{-1} 'e yakın bant, dış bağlantıların (tetrahedrallerinin) simetrik gerilmesine ve 550 cm^{-1} 'e yakın güçlü bant, dış bağlantıların çift beş halkalı kafes titreşimine atfedilmiştir. Yaklaşık 450 cm^{-1} 'deki absorpsiyon, SiO_4 ve AlO_4 iç tetrahedralin T-O eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 550 ve 450 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları, zeolitlerin kristal yapısının karakteristiğidir. 3670 , 3645 , 3630 , 3605 ve 3400 cm^{-1} 'deki bantlar, farklı kristalografik konumlarında bulunan silanol gruplarına (Si-OH-Al) atfedilmiştir. 3735 cm^{-1} 'deki bantlar, alüminosilikat yapısında bulunan Al-OH ve Si-OH gruplarına atfedilmiştir [23].



Şekil 3. Zeolit numunelerinin FTIR spektrumu

3.3. X-ışını kırınım (XRD) deseni

Zeolitlerin XRD analizinde $2\theta = 10-50^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmış, karakteristik XRD grafikleri Şekil 4'te ve katalizörlerin kristal özellikleri Tablo 4' te verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden zeolitlerin hekzagonal (altıgen) yapısına ait ana karakteristik piklerin korunduğu gözlemlenirken, yaklaşık $2\theta = 20-30^\circ$ açı aralığında amorf silika yapısına ait pikler gözlenmektedir. Tablo 4'de zeolitlerin XRD grafiklerinden yararlanılarak belirlenen kristal özellikleri verilmiştir. Tablodaki d_{100} değeri kristal düzlemler arasındaki mesafeyi; a_0 değeri ise karakteristik örgü parametresini ifade etmektedir. Tabloda zeolitler için bulunan " d_{100} " ve " a_0 " değerlerinin literatürle benzer olduğu görülmektedir [22, 23]. Kristal örgü parametresi " a_0 "; iki birim kristal hücrenin merkezleri arasındaki uzaklıkları ifade etmekte ve birim kristal hücrenin boyutları hakkında bilgi vermektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde CBV500 için bu değer diğer zeolitlerin kristal hücrelerinden daha geniş olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç, yapıya eklenen alüminyumun kristal yapı içerisine girerek birim hücre boyutlarını arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4. Zeolit numunelerinin XRD ölçümleri

Tablo 4. Zeolit katalizörlerinin kristal özellikleri

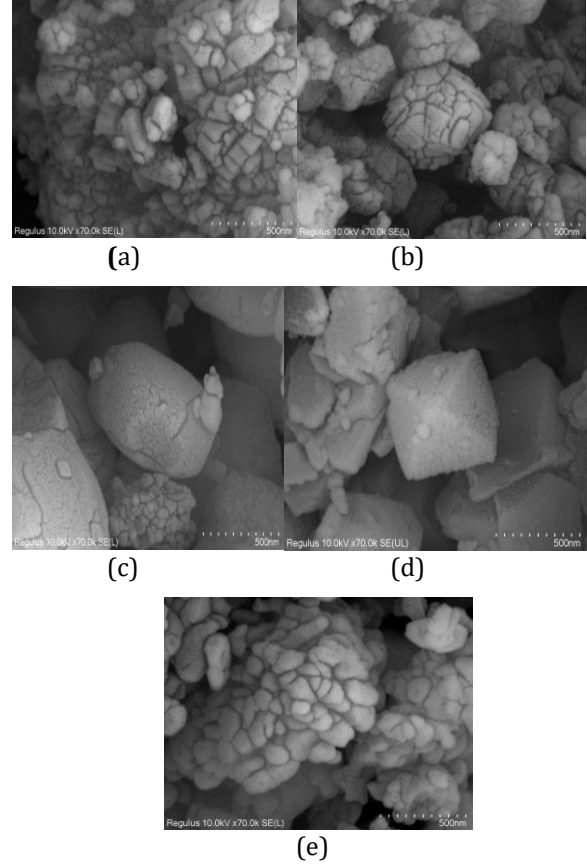
Zeolit	$2\theta(^{\circ})$	$d_{100}(\text{nm})$	$a_0(\text{nm})^*$
CBV3024	7,90	1,12	1,293
CBV8014	7,92	1,11	1,281
CBV28014	8,10	1,09	1,286
CBV500	9,78	0,90	1,628
CBV21A	6,26	1,41	1,039

$$* a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}$$

3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Zeolitlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, tüm zeolitlerin kristal yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 5). CBV28014 zeolitinin kübik gözenekli yapıya, CBV500 zeolitinin hekzagonal (altıgen) gözenekli

yapıya ve diğerlerinin tabakalı (lamelar) gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Zeolitlerin parçacık boyutlarının homojen küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği görülmektedir. Bu sonuçlar XRD desenleriyle de kanıtlanmıştır [23].



Şekil 5. Zeolitlerin SEM fotoğrafları (a) CBV3024, (b) CBV8014, (c) CBV28014, (d) CBV500 (e) CBV21A

3.5. Zeolitlerin yüzeysel özelliklerinin belirlenmesi

İndikatörlerin kullanıldığı amin titrasyon yönteminde, yüzeyde adsorbe edilen uygun indikatörün rengi asit gücünün bir ölçüsünü verecektir. Renk, indikatörün asit formunun rengiyse, katının H_0 fonksiyonunun değerleri indikatörün eşlenik asidinin pK_a 'sına eşit veya ondan daha düşüktür. Renk testi, kurutulmuş, toz haline getirilmiş katının bir test tüpüne aktarılması ve benzen içine indikatör çözeltisi eklenmesiyle yapıldı. Asit kuvvetini belirleyebilmek için $H_0 \leq +7,2$ 'den $H_0 \leq -8,2$ 'ye kadar değişen indikatörler kullanıldı. Numunelerin H_0 limitleri, Hammett indikatörlerinin adsorbe edilmiş formunun rengi gözlemlenerek belirlendi. Zeolitlerin asit dayanımları +2,8 ile +6,8 arasında değişmiştir (Tablo 5). Amin titrasyon yönteminde beklendiği gibi Si/Al oranı düşüktüğü toplam asitlik artmıştır [12,13].

Tablo 5. Aktifleştirilmiş zeolitlerin asit gücü dağılımları

Zeolit	Asit miktarı (mmol/g)				Toplam asit miktarı (mmol/g)
	H ₀ ≤ +2.8	H ₀ ≤ +3.3	H ₀ ≤ +4.8	H ₀ ≤ +6.8	
CBV3024 (ZSM-5)	-	0,3	0,3	0,2	0,8
CBV8014 (ZSM-5)	-	0,2	0,2	0,3	0,7
CBV28014 (ZSM-5)	-	-	0,1	0,3	0,4
CBV500 (NH ₄ -Y)	-	0,2	0,3	0,5	1,0
CBV 21A (Mordenit)	-	0,2	0,3	0,3	0,8

FTIR spektroskopisi, zeolitlerin yapısını araştırmak ve zeolit gözeneklerindeki reaksiyonları izlemek için kullanılır. Spesifik olarak, zeolit kafesinin titreşim frekanslarından yapısal bilgi elde edilebilir [13]. Zeolitlerin kafes yapısını tamamlayan silanol grupları esas olarak dış yüzeyde bulunmaktadır. H-formundaki zeolitler için, bir Si ve bir Al atomu arasında köprü oluşturan hidroksil grupları, güçlü Bronsted asit özelliklerine sahiptirler [24]. Yüzeysel asit bölgelerinin türü (Bronsted veya Lewis asitliği), konsantrasyonu ve erişilebilirliği, amonyak adsorpsiyonu veya piridin adsorpsiyonu-desorpsiyonu ile belirlenebilir. Zeolitler iki çeşit asitliğe sahiptir; Bronsted veya Lewis asitliği. Katalitik açıdan en önemlileri, yapısal hidroksil grupları olarak bilinen Bronsted asit bölgeleridir [25].

Isıl olarak aktifleştirilen zeolitlerin; ZSM-5 (CBV 28014G, CBV 8014, CBV3024E) Zeolit Y (CBV500) ve Mordenit (CBV21A), öncelikle piridin adsorpsiyonu spektrumları; başlangıçta, 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda alınmıştır. Adsorpsiyondan sonra piridin kapatılarak, gaz fazındaki piridin vakumlanmış ve daha sonra desorpsiyon işlemine, 100, 150, 200, 300 ve 400 °C'lerde tabii tutulmuşlardır. Aktifleştirilmiş zeolitlerin tümünde, güçlü Lewis (1620, 1590 ve 1445 cm⁻¹) ve Bronsted (1530 cm⁻¹) asit bölgelerinde piridin adsorpsiyonuna atfedilen bantlar açıkça gözlenmiştir. [23,24] CBV21A (mordenit) zeoliti için 1645 cm⁻¹'de Bronsted asit bölgesine atfedilebilen ek bir bant daha gözlenmiştir [25]. Lewis asit bölgelerindeki piridin adsorpsiyonuna atfedilen 1445 cm⁻¹ civarındaki bant, desorpsiyon sıcaklığının 400 °C'ye kadar artmasıyla önemli ölçüde değişmemiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gözlemlenen davranış, piridin'in yüzey Lewis asit bölgelerine kuvvetli bir şekilde bağlandığını ve N₂ tarafından uzaklaştırılmadığını gösterir [26]. Tüm çalışmalar boyunca 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Bronsted asit bölgesi bantlarının yoğunluğu çok az miktarda azalmıştır. Dolayısıyla aktiflenmiş zeolitlerdeki Lewis asit bölgelerindeki piridin molekülleri desorpsiyon bantları, Bronsted asit bölgelerinde desorpsiyona uğrayanlardan çok daha güçlüdür [27]. Bazı araştırmacıların [16, 28] bu pike hem Bronsted hem

de Lewis asit bölgelerinin bir katkısı olduğunu belirttiği gibi, 1490 cm⁻¹ etrafındaki üçüncü güçlü bant, fiziksel olarak adsorplanmış piridinden kaynaklanmaktadır [24]. Bu çalışmadan FTIR ile elde edilen sonuçlar, literatürde bildirilen farklı Si/Al oranlarına sahip zeolitler için elde edilenlerle benzer sonuçlardır [23–30].

4. Tartışma ve Sonuç

Numune hazırlama protokolü sayesinde, adsorbe edilmiş suyun etkisini ortadan kaldıran DRIFT-FTIR spektrumlarına dayalı olarak farklı zeolitlerin objektif karşılaştırmasını mümkün kılar. Farklı zeolit minerallerinin spektrumlarında O–H ve Si–O gerilmelerine ait bant alanlarının boyutları da karakteristiktir. Zeolit minerallerinin ve bileşenlerinin kalitatif olarak belirlenmesi sırasında, karışımlardaki zeolit minerallerinin tanımlanmasına yardımcı olan parmak izi bölgesine ait karakteristik absorpsiyon bantlarının konumu kullanılır. Bu gelişmelere dayanarak, endüstrinin birçok alanında zeolit analizinde kızılötesi spektrometrisinin uygulanmasını geliştirmek ve ayrıca diğer geleneksel analitik tekniklerle hâlihazırda analiz edilmiş örnekleri yeniden gözden geçirmek makul görünmektedir. Metodoloji, gözenekli numunelerin analizi için potansiyel olarak oldukça faydalı olabilir ve onu maliyet ve zaman açısından daha verimli hale getirebilir.

Zeolitlerin geniş endüstriyel uygulamaları nedeniyle, yüzey alanı kavramına ek olarak dokusal karakterizasyonun belirlenmesi gerekir, bu bağlamda gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı dikkate alınmalıdır. Si/Al oranı adsorban olarak kullanılan zeolitlerde yüzey seçiciliğini etkileyen ana etmendir. Zeolit katalitik aktivitesi ve seçiciliğinin, Si/Al oranındaki değişikliklerden güçlü bir şekilde etkilendiği görülmektedir. Si/Al oranı arttığında spesifik yüzey alanında bir azalma gözlenmiştir. Zeolitlerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, Tip I ve IV izotermelerinin kombinasyonunu sergilemektedir. Gözenek boyut dağılımı, zeolitlerin hem mikro gözenekler hem de az miktarda mezo gözenekler içerdiğini göstermektedir.

Zeolit yüzeyinin doğasını daha iyi tanımlayabilmek için XRD, SEM, FTIR ve BET gibi analiz teknikleri birlikte uygulanmıştır. Zeolitlerin yüzey özellikleri, endüstrideki kataliz uygulamalarında oldukça önemlidir. Zeolitlerin BET özgül yüzey alanları, Si/Al molar oranlarının yüksek olması (SiO₂/Al₂O₃ mol oranı) nedeniyle yüksektir, ancak Si/Al oranı arttıkça özgül yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Ayrıca numunelerin FTIR spektrumları, aktif zeolit katalizörlerinde mevcut olan normal dört yüzütlü tetrahedral kafes yapısına (iç tetrahedral, PBU) ek olarak bir miktar ekstra kafes yapılarını (dış tetrahedral, SBU) içerdiklerini göstermiştir. Alüminyum ile bağlantılı hidroksil gruplarına

atfedilen FTIR spektrumlarında gözlemlenen 3660 cm^{-1} 'deki geniş band, bu ekstra kafes yapısını destekler niteliktedir. SEM analizlerinden kristal yapıya sahip zeolitlerin parçacık boyutlarının homojen küresel parçacıklardan oluştuğu ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği görülmektedir. Aynı zamanda bu durum XRD desenleriyle de uyumludur.

Zeolitler geniş bir endüstriyel uygulama alanı bulabilen, smektit grubunun mikro gözenekli üyeleridir. Zeolitlerin kullanım alanlarındaki katalitik aktivitesi ve seçiciliği, katı yüzey asit-baz özelliği ile sınırlandırılabilir. Yüzeysel asit-baz özelliğinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerin güvenilirliği ve uygulanabilirliği büyük önem kazanmaktadır. Numune hazırlama protokolü, adsorbe edilen suyun etkisini ortadan kaldıran DRIFT-FTIR spektrumlarına dayalı olarak farklı zeolitlerin objektif karşılaştırmasını mümkün kılar. DRIFT yöntemi, dinamik adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecini kaydederek bunların izlenmesini sağlar. DRIFT ve amin titrasyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı bu çalışmada, ısıl olarak aktifleştirilmiş zeolitlerin yüzeysel asidik olarak belirlenmiştir. Piridin yönteminin DRIFT adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, zeolitlerin kuvvetli Lewis asit bölgeleri ve zayıf Bronsted asit bölgeleri olduğunu göstermiştir. Amin titrasyon yöntemi, Si/Al oranı düştükçe toplam asitliliğin arttığını ortaya koymuştur. Aktifleştirilmiş zeolitler ham zeolitlerle karşılaştırıldığında, aktif numunelerin asitliliği bir miktar düşüş göstermiştir. Bu durum, suyun ve organik maddelerin zeolit yapısından tamamen uzaklaştırılmasına bağlanabilir.

Sentetik, yapay zeolitler farklı endüstriyel uygulamalarda en sık kullanılan malzemelerdir. Son yıllarda deterjan sanayisinde fosfat kullanımı çevre kirliliğine sebep olduğu için bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu sebeple sentetik zeolitler, deterjanlarda ve temizleyicilerde katkı maddesi olarak fosfatların yerine ve su yumuşatma uygulamalarında kullanılmaktadır. Genel olarak, yeşil kimya gereklilikleri göz önüne alındığında, zeolitler; petrokimyasal reaksiyonlar için katalizör olarak birçok çevresel kirleticinin uzaklaştırılmasında, absorban ve iyon değiştirici olarak endüstriyel atık suların arıtılmasında ve katkı maddesi olarak deterjan endüstrisinde kullanımları sebebiyle ümit verici malzemelerdir. Dolayısıyla bu makalede farklı zeolitlerin 4 farklı karakterizasyon yöntemi ile (XRD, SEM, FTIR ve BET yöntemleriyle) morfolojilerinin belirlenmesi ve çıkan sonuçların birbiri ile korelasyonu sonraki çalışmalara maliyet ve zaman açısından avantaj sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenen bir projenin (202015D19) bir parçasıdır.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Rogers, B., Adams, J., Pennathur, S. 2013. Nanotechnology: The Whole Story, CRC Press. Boca Raton, 395s.
- [2] Zecchina, A., Bordiga, S., Groppo, E. 2011. The structure and reactivity of single and multiple sites on heterogeneous and homogeneous catalysts: Analogies, differences, and challenges for characterization methods. ss. 1-27. Zecchina, A., Bordiga, S., Groppo, E., ed. 2011. Selective Nanocatalysts and Nanoscience: Concepts for Heterogeneous and Homogeneous Catalysis, Wiley, 348s.
- [3] Flanigen, E. M. 2001. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. ss 11-37. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs P.A., Jensen, J.C. ed. 2001. Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Science B.V., Netherlands, 1062s.
- [4] Kunkeler, P. J., Downing, R. S., Van Bekkum, H. 2001. The use of bulky molecules as probes for investigating the contributions of the external and internal pore-wall activities of zeolite catalysts. ss 987-1001. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jensen, J.C. ed. 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science B.V., Netherlands, 1062s.
- [5] Maesen, T., Marcus, B. 2001. The zeolite scene: An over-view. ss 1-9. Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jensen, J.C. ed. 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier Science B.V., Netherlands, 1062s.
- [6] Volkov, D. S., Rogova, O. B., Proskurnin, M. A. 2021. Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. *Agronomy*, 11(9),1-30.
- [7] Helfrecht, B. A., Semino, R., Pireddu, G., Auerbach, S. M., Ceriotti, M. 2019. A new kind of atlas of zeolite building blocks. *The Journal of Chemical Physics*, 151(15), 154112.
- [8] Gates, W. P., Komadel, P., Madejová, J., Bujdák, J., Stucki, J. W., Kirkpatrick, R. J. 2000. Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites. *Applied Clay Science*, 16(5-6), 257-271.

- [9] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [10] Su, L. 2019. Research Progress in Organosilane Modification of Clay Minerals. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 39(1), 124-130.
- [11] Valverde, J. L., Cañizares, P., Sun Kou, M. R., Molina, C. B. 2000. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 424-432.
- [12] Wang, K., Wang, X., Li, G. 2006. Quantitatively study acid strength distribution on nanoscale ZSM-5, Microporous and Mesoporous Materials, 94, 325-329.
- [13] Akçay, M. 2004. FT-IR Spectroscopic Investigation of the Adsorption Pyridine on The Raw Sepiolite and Fe-Pillared Sepiolite from Anatolia, *Journal of Molecular Structure*, 694, 21-26.
- [14] Önal, M., Sarıkaya, Y. 2007. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172(1), 14-18.
- [15] Fan, M., Dai, D., Huang, B. 2012. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis*, 3, 45-68.
- [16] Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. 2019. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
- [17] Flanigen, E.M., Szymanski, H.A., Khatami, H. 1971. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks, In: *Molecular Sieve Zeolites-I*. American Chemical Society, 16, 201-229.
- [18] Roy, B. N. 1990. Infrared Spectroscopy of Lead and Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(4), 846-855.
- [19] Alosious Gonsago, C., Albert, H. M., Umamaheswari, R., Joseph Arul Pragasam, A. 2012. Spectral, optical, and thermal studies of pure and Zn (II)-doped L-histidine hydrochloride monohydrate (LHHC) crystals. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 110(2), 839-845.
- [20] Byrappa, K., Kumar, B.S. 2007. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry*, 19(6), 4933-4935.
- [21] Tabassum, N., Rafique, U., Ashraf, M. A. 2018. Novel Method for Doping of Vanadium into Zeolites Synthesized from Industrial Refused Materials and Application for Environmental Remediation. *Ekoloji*, 27(106), 1519-1532.
- [22] Ali, M.A., Brisdon, B., Thomas, W.J. 2003. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. *Applied Catalysis A: General*, 252(1), 149-162.
- [23] Shirazi, L., Jamshidi, E., Ghasemi, M.R. 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(12), 1300-1306.
- [24] Çağlar, B., Afşin, B., Çubuk, O., Tabak, A., Erdal, Eren., Porikli, S. 2010. Asit Aktifleştirilmiş Bentonit (Ünye) Numelerindeki Asidik Merkezlerinin Teşhisi. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 3(1), 73-89.
- [25] Abdul-Moneim, M., Abdelmoneim, A. A., Geies, A. A., Farghaly, S. O. 2018. Synthesis, Characterization and Application of Cancrinite in Ground Water Treatment From Wadi El-Assiuti Area, Assiut-Egypt. *Assiut University of Bulletin Environmental Researches*, 21(1), 23-40.
- [26] Vandegehuchte, B. D., Thybaut, J. W., Detavernier, C., Deduytsche, D., Dendooven, J., Martens, J. A., Marin, G. B. 2014. A Single-Event MicroKinetic assessment of n-alkane hydroconversion on ultrastable Y zeolites after Atomic Layer Deposition of alumina. *Journal of Catalysis*, 311, 433-446.
- [27] Van der Bij, H. E., Weckhuysen, B. M. 2015. Phosphorus promotion and poisoning in zeolite-based materials: synthesis, characterisation and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7406-7428.
- [28] Costa, C., Dzikh, I.P., Lopes, J.M., Lemos, F., Ribeiro, F.R. 2000. Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 154(1-2), 193-201.
- [29] Dai, Q., Zhu, Q., Lou, Y., Wang, X. 2018. Role of Brønsted acid site during catalytic combustion of methane over PdO/ZSM-5: Dominant or negligible? *Journal of Catalysis*, 357, 29-40.
- [30] Kianfar, E., Hajimirzaee, S., Mehr, A. S. 2020. Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: a review. *Microchemical Journal*, 156(104822), 1-9.

Düşen Ağırlıklı Deflektometre Ölçümlerinde Asfalt Sıcaklığı Etkisi

Fırat ERKMEN*¹, Figen KALYONCUOĞLU²

^{1,2}Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 16.12.2022, Kabul / Accepted: 10.04.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Defleksiyon,
Gerihesaplama,
Sıcaklık,
Referans,
Düzeltilme,
FWD

Öz: Karayolu ağları, ülkemizde en yaygın kullanılan ulaşım ağıdır. Yol yapımında kullanılan büyük kaynakların doğru yönetilmesi ve harcamaların optimum düzeye düşürülmesi için bakım - onarım ihtiyaçlarının doğru şekilde belirlenip, doğru zamanda uygun metotların uygulanması yüksek önem taşımaktadır. Bakım - Onarım planlamasında üstyapının mevcut yapısal ve fonksiyonel durumunun belirlenmesi gerekmektedir. Mevcut yapısal ve fonksiyonel durum, laboratuvar çalışmaları ve araştırma çukuru gibi yöntemlerle belirlenebileceği gibi tahribatsız test metotları kullanılarak da belirlenebilir. Yol üstyapısının yapısal durumu tahribatsız olarak Düşen Ağırlıklı Deflektometreleri (FWD) ile belirlenebilir. Esnek üstyapılarda yapılan FWD ölçümlerinde Bitümlü Sıcak Karışım (BSK) tabakaların ölçüm sonuçları sıcaklık ile değişkenlik göstermektedir. Bu çalışmada asfalt sıcaklığının esnek üstyapılarda defleksiyon ölçümleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Effect of Asphalt Temperature on Falling Weight Deflectometer Measurements

Keywords

Deflection,
Backcalculation,
Temperature,
Reference,
Correction,
FWD

Abstract: Highway networks are the most widely used transportation network in Turkey. It is very important to determine the maintenance and repair needs correctly and to apply appropriate methods at the right time in order to manage the large resources used in road construction and to reduce the expenditures to the optimum level. The current structural and functional condition of the pavement should be determined in the maintenance - repair planning. The existing structural and functional condition can be determined by methods such as laboratory studies and research pit, or it can be determined using non-destructive testing methods. The structural condition of the road pavement can be determined non-destructively with Falling Weight Deflectometers (FWD). In FWD measurements on flexible pavements, the measurement results of Hot Mixture Asphalt (HMA) layers vary by temperature. In this study, the effect of asphalt temperature on deflection measurements of flexible pavements was investigated.

1. Giriş

Karayolu ulaşımı ülkemizde en yaygın kullanılan ulaşım ağıdır. Ülkemizde toplam 68.526 km yol ağının 28.306 km' lik bölümü BSK olarak hizmet vermektedir[1]. Bu rakam 2010 yılı verilerinde 10.014 km[2], 2015 yılında ise 18.174 km[3] olarak gözükmektedir. BSK yol miktarları her yıl artmakta ve yol inşaatlarına ayrılan bütçeler de artış göstermektedir. Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM) stratejik planına göre karayolu ağındaki tüm sathi kaplamalı yolların, trafikteki ağır taşıt oranları dikkate alınarak BSK kaplamaya dönüştürülmesi hedeflenmektedir[4].

Her yıl artan BSK kaplama miktarları yol yapımına kullanılan kaynağın da artmasına neden olmaktadır.

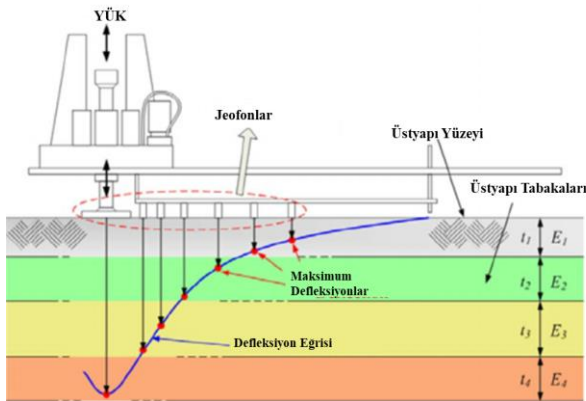
Yol yapımında kullanılan bu büyük kaynağın doğru yönetilmesi ve maliyetlerin azaltılması için bakım - onarım ihtiyaçlarının doğru şekilde belirlenip, doğru zamanda uygun metotların uygulanması gerekmektedir.

Bakım - Onarım metotlarının belirlenmesinde en uygun zamanın ve en uygun yöntemin belirlenmesi için üstyapının mevcut yapısal ve fonksiyonel durumunun belirlenmesi gerekmektedir. Mevcut yapısal ve fonksiyonel durum, laboratuvar çalışmaları ve araştırma çukuru gibi yöntemlerle belirlenebileceği gibi günümüz teknolojisinde tahribatsız test metotları kullanılarak da belirlenebilir. Tahribatsız test metotlarının kullanılması ile üstyapı verilecek zararın önlenmesinin yanı sıra, test süresinin büyük ölçüde

azalması nedeni ile örnekleme miktarında da çok yüksek artışlar sağlanacaktır[5].

Yol üstyapısının yapısal durumu tahribatsız olarak FWD ile belirlenebilir. FWD geçici yükleme esasına göre çalışır ve üstyapının taşıma kapasitesini belirler. FWD cihazlarında kuvvet, kılavuz sistemli bir kütle (düşen ağırlık) tarafından üretilir. Kütle önceden belirlenmiş bir veya daha fazla yüksekliğe kaldırılır ve düşürülür. Kaplamaya iletilen ortaya çıkan kuvvet darbesi, yarım sinüs dalgasının şekline yaklaşır. Yükleme belirli bir frekansta ve zaman aralığında yapılır. FWD tarafından uygulanan darbe etkisi, yük uygulama süreleri çok farklı olsa bile, standart dingil yüklerinin oluşturduğu etkiye son derece yakındır ve diğer tahribatsız test yöntemlerinden daha başarılı sonuçlar vermektedir[6].

Uygulanan yüke karşılık üstyapıda oluşan defleksiyonlar, merkez jeofondan uzaklaştıkça üstyapının tüm tabakalarından taban zemini tabakasına doğru sıralanacak şekilde üstyapıyı temsil ederler. Dolayısıyla en uçta yer alan jeofon yalnızca taban zeminini, yük merkezi altında yer alan jeofon ise tüm tabakaları temsil etmektedir. Bu nedenle oluşan defleksiyon eğrisinin şekline göre üstyapının hangi tabakasının yüksek dayanıma sahip olduğu konusunda ön değerlendirme yapılabilir.



Şekil 1. FWD Defleksiyon Eğrisi [7]

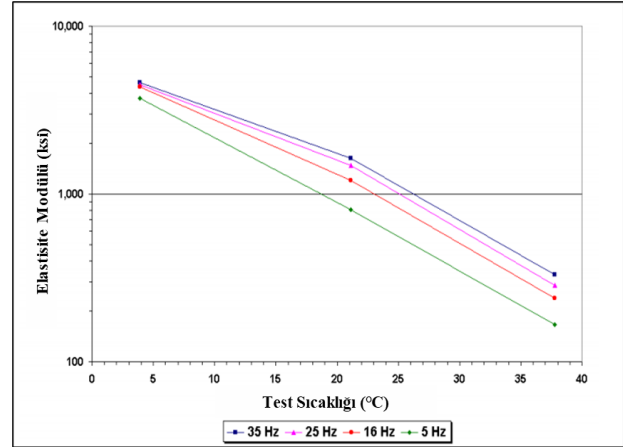
Bu çalışmada Şekil 1'de ekipmanları gösterilen Dynatest marka 8082 model 176 seri numaralı HWD (Yüksek Ağırlıklı Düşen Ağırlık Deflektometresi) ölçüm cihazı kullanılmıştır. Dynatest HWD ölçümü Şekil 2' de yer almaktadır.

Dynatest 8082-176 HWD cihazı 30 ile 320 kN arasında ayarlanabilir yük aralığında test yapmaya uygun ekipmana sahiptir. Cihaz uygulanan yük miktarının saptanması için yük hücresi ve 10 adet defleksiyon ölçümü için jeofona sahiptir. Yük sinyalleri ve 10 adet defleksiyon kanallarının tamamı 40-200 milisaniye arasında değişen bir zaman penceresinde zamana bağlı olarak kayıt edebilen ve örnekleme devresi 0,05 milisaniye aralıklarla kullanılan kanal sayısından bağımsız olarak her bir kanalı tarayan jeofonlara sahiptir.



Şekil 2. Dynatest 8082-176 HWD Cihazı

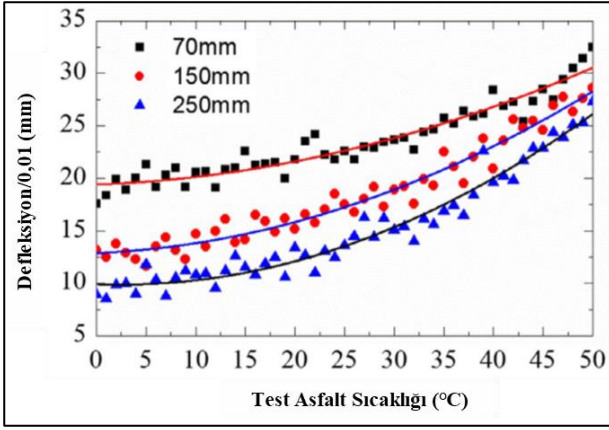
Esnek üstyapılarda BSK tabakaların dayanımı, sıcaklık, yükleme zamanı ve yük miktarı parametrelerine göre değişiklik gösterir. Şekil 3' teki grafikte, laboratuvar testleri sonucunda sıcaklık ve yükleme zamanı arttıkça, BSK tabakanın dayanımının (esneklik modülü) azaldığı gözlemlenmektedir[8].



Şekil 3. Elastisite Modülü - Sıcaklık Etkisi [8]

Defleksiyon ölçümleri sırasında kaplama sıcaklığı yakından izlenmesi gereken bir faktördür. Asfalt kaplamaları test edilirken, asfalt tabakasının sertliği sıcaklığının bir fonksiyonu olduğundan, kaplama sıcaklığı değiştiğinde defleksiyon da değişir. Daha yüksek sıcaklıklarda, asfaltın sertliği azalır, dolayısıyla defleksiyonlar artar.

2017 yılında Çin' in Zhengzhou bölgesinde yapılan çalışmada BSK kaplama içerisine 70 mm, 150 mm ve 250 mm derinliklerde yerleştirilen sıcaklık sensörleri ile farklı sıcaklıklarda defleksiyon verileri toplanmış ve defleksiyon değişimleri gözlemlenmiştir. Şekil 4' te bu çalışmanın sonuçlarına göre elde edilen veriler, sıcaklık değerlerinin yükseldikçe defleksiyon verilerinin de yükseldiğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışmadan sıcaklık ölçüm derinliği de arttıkça sıcaklığın defleksiyon üzerindeki etkisinin azaldığı sonucuna varılabilir[9].



Şekil 4. Defleksiyon - Asfalt Sıcaklığı Değişimi [9]

Brezina vd. (2022), tarafından Çekya' da yapılan bir çalışmada BSK kaplamaların taşıma kapasitesinin değerlendirilmesi, deflektometre ile ölçülen defleksiyonların analizi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Yapılan değerlendirmede kaplama sıcaklığı uzun süreli ölçülerek deflektometre sonuçları üzerindeki etkilerinin analizi araştırılmıştır. Sıcaklık düzeltmesi, ölçülen defleksiyonlar ve geri hesaplanmış BSK tabaka modülleri üzerinde geliştirilmiştir. Her iki prosedürde de 20 °C referans sıcaklığa göre hesaplamalar yapılmış ve iki metodun farklılıkları belirtilmiştir [10].

$$E_{BSK} = E_{ölçüm} \times e^{-0,0387 \times (20 - T_{ölçüm})} \quad (1)$$

Burada E_{BSK} referans sıcaklık BSK tabaka modülü, $E_{ölçüm}$ ölçüm sıcaklığı BSK tabaka modülü, $T_{ölçüm}$ ise ölçüm asfalt sıcaklığıdır.

Defleksiyon ölçümlerinde esnek kaplamaların sıcaklığa bağlı değişimi nedeni ile kaplamaların değerlendirilebilmesi için ölçülen defleksiyon değerlerinin belirli bir referans sıcaklık değerine göre düzeltilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada belirlenen bir test kesiminde farklı sıcaklıklarda defleksiyon ölçümleri yapılarak hesaplanan elastisite modülleri ile elastisite modülü - sıcaklık değerlendirmeleri üzerinden sıcaklık düzeltme metodu geliştirilmiştir.

Defleksiyon ölçümlerinde defleksiyon değerlerinin ve dolayısıyla esnek üstyapıların elastisite modüllerinin sıcaklık ile doğrudan ilişkili olması, yıl genelinde yüksek sıcaklık etkisi altında olan kesimlerde BSK tabakaların elastisite modülünün daha düşük olmasına, dolayısıyla taşıma kapasitesinin daha az olmasına neden olmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında defleksiyon ölçümleri referans sıcaklıklarının sabit bir sıcaklık değeri olarak kabul edildiği görülmüştür. Erzurum'da yıllık ortalama hava sıcaklığı 5,7 °C iken, Mersin bölgesinde ise 19,2 °C'dir. Türkiye geneli için yıllık ortalama sıcaklık 5 °C ile 50 °C arasında değişiklik göstermektedir. Bu nedenle tek bir referans sıcaklık kabul edilmesi, yıl genelinde asfalt sıcaklığı düşük olan Erzurum bölgesi gibi soğuk bölgelerde gereğinden fazla kalınlıkta üstyapı

tasarımı yapılmasına, yıl genelinde asfalt sıcaklığı yüksek olan Mersin bölgesi gibi sıcak bölgelerde ise gereğinden daha az kalınlıkta üstyapı tasarımı yapılmasına neden olacaktır. Bu durum soğuk bölgelerde gereksiz yatırım maliyetlerine, sıcak bölgelerde ise erken bozulan üstyapılar nedeni ile yeniden yapım ya da bakım - onarım maliyetlerine neden olacaktır.

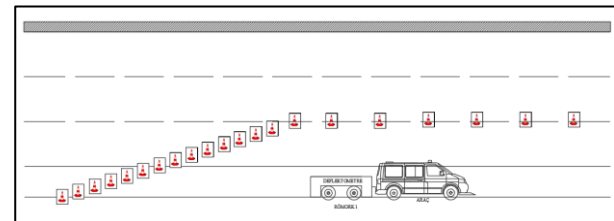
2. Materyal ve Metot

Ülkemiz koşullarında sıcaklık metodu geliştirilmesi amacıyla Ankara Çevre Otoyolu üzerinde O-20/09 Kontrol Kesimi 005 Numaralı tabela konumunda belirlenen noktalarda Dynatest HWD cihazı ile, farklı mevsimlerde gün boyu sıcaklık ve defleksiyon ölçümleri yapılmıştır. Belirlenen ölçüm noktaları Şekil 5'te yer almaktadır.



Şekil 5. HWD ve Sıcaklık Ölçümleri Çalışma Kesimi

Ölçümün güvenli bir şekilde yapılabilmesi için Ankara Emniyet Müdürlüğü Bölge Trafik Denetleme Şube Müdürlüğü'nden gerekli izinler alınmış ve Şekil 6'da yer alan çizime uygun olarak, Şekil 7 ve Şekil 8'de görüldüğü gibi ölçüm bölgesi trafiğe kapatılmıştır.



Şekil 6. Çalışma Kesimi Güvenlik Önlemleri Çizimi

Yapılan ölçümlerde belirlenen her bir ölçüm noktası yanına sıcaklığın sürekli olarak takip edilebilmesi için birer delik açılmış ve bu delikler düzenli aralıklarda su ile doldurulmuştur. Suyun sıcaklığı belirli bir süre boyunca termometre ile takip edilmiştir. Su sıcaklığı asfalt iç sıcaklığı ile eşit olduğu zaman termometrede okunan değer sabitlenmiş ve bu değer ölçümde asfalt sıcaklığı olarak esas alınmıştır.



Şekil 7. Çalışma Kesimi Güvenlik Önlemleri



Şekil 8. Asfalt Sıcaklığının Tespiti

Defleksiyon ölçümleri her bir noktada 540 kg ağırlık 3 farklı yükseklikten 3 kez düşürülecek ve ölçüm yapılacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır.



Şekil 9. Defleksiyon Sensörlerinin Ölçüm Noktalarına Yerleştirilmesi

Ölçümler 01.05.2021 tarihinde Şekil 5' de belirtilen 4 adet noktada, 07.11.2021, 21.11.2021, 24.04.2022 ve

03.07.2022 tarihlerinde ise bankette yer alan 2 adet noktada gün boyunca yapılmıştır. Farklı zamanlarda yapılan ölçümlerde, cihazın konumu her seferinde aynı noktada olacak şekilde hassas olarak Şekil 9'daki gibi ayarlanmış ve her ölçüm periyodu arasında ölçüm cihazı farklı bir bölgede bekletilmiştir. Ölçümler arasındaki zamanda ölçüm cihazı ya da herhangi bir ekipmanın ölçüm noktalarına gelecek güneş ışığı ve ısıyı engellemesi önlenmiş ve ortamdaki sıcaklık değişiminin ölçümlere olan etkisi ölçülmüştür. Ölçümlerde elde edilen örnek veriler Tablo 1'de yer almaktadır.

Tablo 1. 1 Numaralı Ölçüm Sıcaklık Değerleri

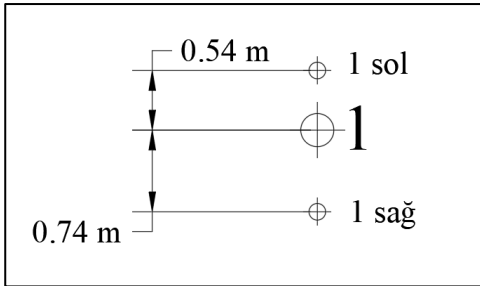
Test No	Düşürme No	Asfalt Sıcaklığı (°C)	Yüzey Sıcaklığı (°C)	Hava Sıcaklığı (°C)	D1 (µ)
1	1	23.6	28.4	23.5	305.90
1	2	23.6	28.4	23.5	402.70
1	3	23.6	28.4	23.5	396.20
2	4	23.9	27.4	24.8	304.30
2	5	23.9	27.4	24.8	408.70
2	6	23.9	27.4	24.8	593.40
3	7	24.8	37.2	25.1	338.00
3	8	24.8	37.1	25.1	439.50
3	9	24.8	36.8	25.1	636.00
4	10	25.8	36.5	26	327.30
4	11	25.8	36.5	26	439.80
4	12	25.8	36.4	26	632.60
5	13	29.7	43.7	26.8	352.10
5	14	29.7	43.7	26.8	452.60
5	15	29.7	43.7	26.8	648.40
6	16	29.7	42.2	27.6	359.40
6	17	29.7	42	27.5	459.20
6	18	29.7	41.8	27.5	650.00
7	19	30.6	43.6	27.7	364.00
7	20	30.6	43.6	27.7	453.50
7	21	30.6	43.4	27.7	644.90
8	22	31	41.6	27	374.10
8	23	31	41.5	27	474.10
8	24	31	41.4	27	674.60
9	25	31.3	42.5	27	375.70
9	26	31.3	42.4	27	479.20
9	27	31.3	42.2	27	676.80
10	28	31.5	40.6	27.1	373.00
10	29	31.5	40.5	27.1	473.20
10	30	31.5	40.5	27.1	667.80
11	31	31.2	37.3	26.5	375.20
11	32	31.2	37.3	26.5	478.30
11	33	31.2	37.2	26.5	677.60
12	34	31	37.8	26.8	377.60
12	35	31	37.9	26.8	476.10
12	36	31	38	26.8	674.70
13	37	30.9	36.8	26.6	359.40
13	38	30.9	36.8	26.6	452.00
13	39	30.9	36.8	26.6	643.20
14	40	30.6	35.8	27	370.50
14	41	30.6	35.8	27	468.30
14	42	30.6	35.8	27	663.70
15	43	30.6	35.1	26.7	368.10
15	44	30.6	35	26.7	469.80
15	45	30.6	34.9	26.6	663.40
16	46	30.3	33.4	26.6	372.00
16	47	30.3	33.4	26.6	474.70
16	48	30.3	33.4	26.6	672.00

FWD testinin analizi için, tabaka modüllerinin geri hesaplanmasında, tabaka kalınlığının doğru ölçülmesi gerekmektedir. Tabaka kalınlığı verilerinin güvenilir bir kaydı sağlamak için yeterli sayıda karot alınmalıdır[11]. Yapılan ölçümlerin geri hesaplamasında kullanılmak üzere Karayolları 4.Bölge Müdürlüğü Araştırma ve Geliştirme Başmühendisliği ekipleri tarafından 28.04.2022 tarihinde Şekil 10'da görüldüğü gibi Karot çalışması yapılmıştır.

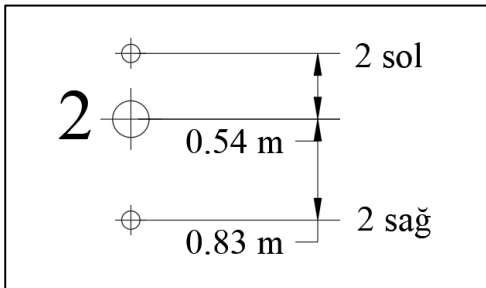


Şekil 10. Karot Çalışmaları

Karot çalışmasının yapıldığı tarihte, ölçüm işlemleri tamamlanmadığı için karotlar ölçüm noktalarından alınmamıştır. Bu nedenle karotlar ölçüm noktalarının iki tarafından alınıp enterpolasyon ile ölçüm noktası kalınlığı belirlenmiştir. Yapılan karot çalışma noktaları Şekil 11 ve Şekil 12'de, enterpolasyon hesapları ise Tablo 2 ve Tablo 3'te yer almaktadır.



Şekil 11. 1 Numaralı Ölçüm Noktası Karot Noktaları



Şekil 12. 2 Numaralı Ölçüm Noktası Karot Noktaları

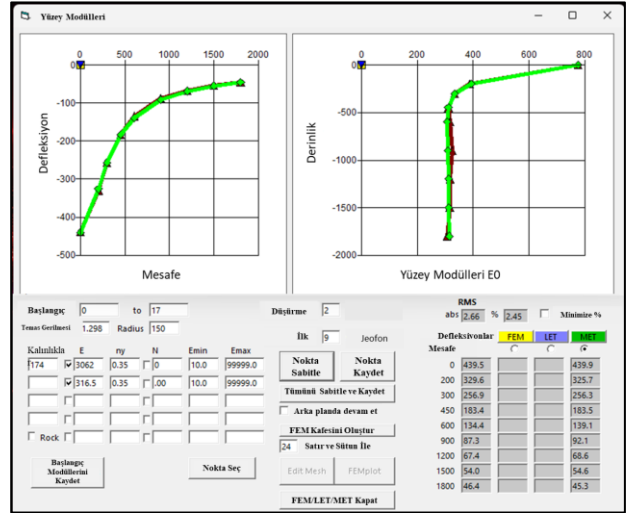
Tablo 2. 1 Numaralı Ölçüm Noktası Tabaka Kalınlığı

Nokta	Uzaklık (cm)	Kalınlık (mm)
1 sağ	54	113
Ölçüm Noktası	0	174
1 sol	74	259

Tablo 3. 2 Numaralı Ölçüm Noktası Tabaka Kalınlığı

Nokta	Uzaklık (cm)	Kalınlık (mm)
2 sağ	54	114
Ölçüm Noktası	0	177
2 sol	83	275

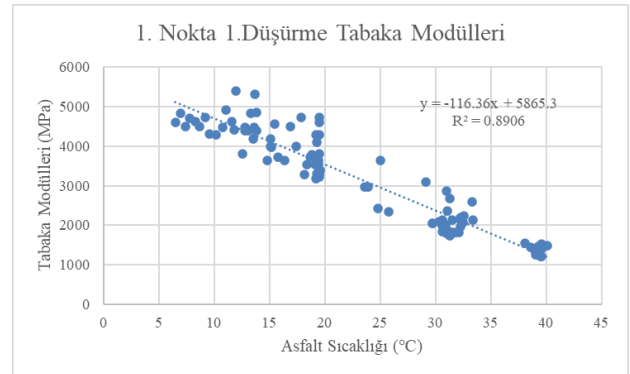
Toplanan ölçümlerin geri hesaplama analizleri Elmod 6 yazılımı ile tamamlanarak her yük düşürümüne ait Tabaka Modülleri hesaplanmıştır. Elmod 6 yazılımı ile geri hesaplaması aşamalarında yazılımın FEM/LET/MET modülü Denk Kalınlık Metodu (MET) kullanılmıştır. Elmod 6 yazılımı MET modülü yazılım görüntüsü Şekil 13'te yer almaktadır.



Şekil 13. Elmod 6 Geri Hesaplama Modülü

3. Bulgular

Yapılan analizler sonucunda elde edilen modül ve sıcaklık değerleri grafik üzerinde Şekil 14'te gösterilmiştir.



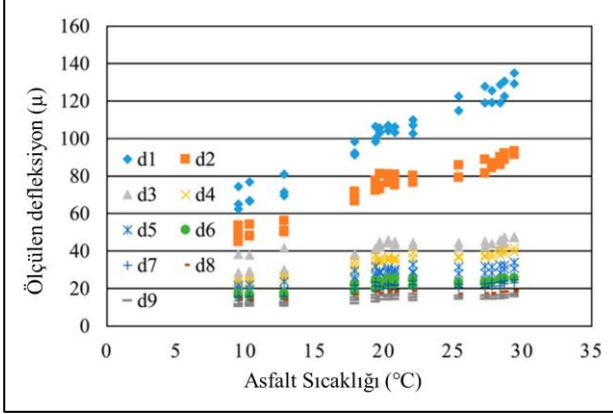
Şekil 14. 1.Nokta 1.Düşürmeler Tabaka Modülü Sonuçları

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan literatür çalışmalarında geliştirilen sıcaklık düzeltme metotları incelenmiş ve bu çalışma ile karşılaştırılmıştır. 1993 yılında yayınlanan AASHTO "Üstyapı Yapısal Tasarımı İçin AASHTO Rehberi" dokümanında yer alan düzeltme metodu üstyapının tüm tabakalarını temsil eden merkez defleksiyon

değerinin 20 °C ye düzeltilmesi şeklinde geliştirilmiştir[12].

Fakat üstyapının kalınlığına bağlı olarak, BSK tabakaların sıcaklığından 2. ve 3. defleksiyon ölçümleri de etkilenebilir. Bu durum Mehranfar ve Modarres tarafından yapılan bir çalışmada, Şekil 15' te açıklanmıştır[13].



Şekil 15. Asfalt Sıcaklığının Defleksiyon Değerlerine Etkisi[13]

Bu makale çalışması kapsamında alınan ölçümlerden en düşük sıcaklık olan 6,5 °C' de toplanan verilerin analizi sonucunda elde edilen BSK tabaka modülü 4592,9 MPa olarak hesaplanırken; en yüksek sıcaklık olan 40,1 °C' de ise 1477,7 MPa olarak hesaplanmıştır. 20 °C referans alınması durumunda ise ölçüm noktasının BSK tabaka modülü 3545.6 MPa'dır. Dolayısıyla sıcaklık düzeltmesi 40,1 °C' de yapılan bir FWD test sonucunu %29, 6,5 °C' de yapılan bir FWD test sonucunu ise %58 oranında değiştirmektedir. Yapılan FWD ölçümlerinde doğru sıcaklık düzeltme metodunun seçilmemesi; ölçümlerin yapılması, analiz edilmesi, raporlanması aşamalarında birçok emek ve harcamanın boşa gitmesine neden olacağı gibi, değerlendirilen kesimlerde gerekli takviye kalınlıklarının fazla hesaplanması durumunda gereksiz yapım maliyetleri ya da az hesaplanması durumunda yolların erken bozularak çok daha büyük bakım - onarım maliyetlerine neden olacaktır. Bu nedenle ülkemizde yapılacak defleksiyon ölçümlerinde hava ve asfalt sıcaklığının da ölçülmesi ve modül hesaplaması sonucu bir sıcaklık düzeltme metodu kullanılması yüksek önem taşımaktadır. Ayrıca ülkemiz bölgelerindeki iklim farklılıkları nedeniyle hava ve asfalt sıcaklıkları incelenerek, referans sıcaklık belirleme çalışmasının yapılması yararlı olacaktır.

Teşekkür

Yazarlar Karayolları Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Üstyapı Geliştirme Şubesi Müdürlüğü' ne veri temini, Karayolları 4.Bölge Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Başmühendisliğine karot çalışmaları, Komsa

Mühendislik İnşaat Sanayi Ticaret A.Ş.' ye ölçüm cihazı temini ve ölçümlerin yapılması çalışmalarına olan katkılarından dolayı teşekkür eder.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM), 2022. Yol Ağı Bilgileri. Erişim Tarihi: 21.11.2022, <https://www.kgm.gov.tr/sayfalar/kgm/sitetr/kurumsal/yolagi.aspx>
- [2] Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM), 2010. 2010 Mali Yılı Performans Programı. Erişim Tarihi: 21.11.2022, <https://www.kgm.gov.tr/SiteCollectionDocuments/KGMdocuments/Kurumsal/PerformansProgrami/10performans.pdf>
- [3] Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM), 2015. 2015 Yılı Performans Programı. Erişim Tarihi: 21.11.2022, <https://www.kgm.gov.tr/SiteCollectionDocuments/KGMdocuments/Kurumsal/PerformansProgrami/15performans.pdf>
- [4] Karayolları Genel Müdürlüğü (KGM), 2019. 2019 - 2023 Stratejik Planı. Erişim Tarihi: 21.11.2022, [https://www.kgm.gov.tr/SiteCollectionDocuments/KGMdocuments/Kurumsal/StratejikPlan/strateji\(2019-2023\).pdf](https://www.kgm.gov.tr/SiteCollectionDocuments/KGMdocuments/Kurumsal/StratejikPlan/strateji(2019-2023).pdf)
- [5] Haas, R., Hudson, W.R., Zaniewski, J.P. 1994. Modern pavement management, Krieger Publishing Company, 583, Florida.
- [6] Shahin, M.Y., 1994. Pavement Management For Airports, Roads, And Parking Lots. Kluwer Academic Publishers, 450, Massachusetts
- [7] Choi, J.W., Wu, R., Pestana, J.M., Harvey, J., 2010. New Layer-Moduli Back-Calculation Method Based On The Constrained Extended Kalman Filter. Journal of Transportation Engineering, 136(1), 20-30.
- [8] Fernando, E.G., Liu, W., 2001. Development Of A Procedure For Temperature Correction Of Backcalculated Ac Modulus, FHWA/TX-01/1863-2, 45.
- [9] Zheng, Y., Zhang, P., Liu, H., 2019. Correlation Between Pavement Temperature and Deflection Basin Form Factors of Asphalt Pavement. International Journal of Pavement Engineering, 20(8), 874-883.

- [10] Březina, I., Machel, O., Zavrel, T., 2022. Temperature Correction of Deflections and Backcalculated Elasticity Moduli Determined from Falling Weight Deflectometer Measurements on Asphalt Pavements. Communications-Scientific letters of the University of Zilina, 24(1), Zilina, Slovakia, D1-D8.
- [11] Sağlık, A., Güngör, A.G., 2008. Karayolları Esnek Üstyapılar Projelendirme Rehberi. Karayolları Genel Müdürlüğü,148 ,Ankara.
- [12] Khan, Z.H., Islam, M.R., Tarefder, R.A., 2019. Determining Asphalt Surface Temperature Using Weather Parameters. Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), 6(6), 577-588.
- [13] Lukanen E.O., Stubstad, R.N., Briggs, R. 2002. LTPP Guide To Asphalt Temperature Prediction And Correction, FHWA-RD-98-085, 71.

Farklı Bir Yöntemle 2-(2-Metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit Eldesi

Melek GÖKMEN KARAKAYA*¹

¹Uşak Üniversitesi, Banaz Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, 64500, Uşak, Türkiye

(Alınış / Received: 10.01.2023, Kabul / Accepted: 16.06.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

2-(2-Metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit, Metronidazol, Yükseltgeme, FTIR, NMR, İTK

Öz: Metronidazol Dünya Sağlık Örgütü'nün temel ilaçlar listesinde yer alan ilk defa 1959 yılında Fransa'da Rhone Poulanc Araştırma laboratuvarında keşfedilen antibiyotik ve antiprotozoal ilaç etkin maddesidir. Metronidazolün insan vücudunda bulunan bakteriler tarafından ve araştırma laboratuvarlarında çeşitli metotlarla kontrollü olarak yükseltgenerek ilgili aldehite veya daha da yükseltgenerek ilgili asite yükseltgendiği 1975 yılından günümüze yayınlanan çalışmalarda gösterilmiştir. Birçok bilim insanı makalenin konusu aldehiti reaktif olarak kullanarak schiff bazı eldesi, oksim oluşumu ve redüktif aminasyon reaksiyonlarını yayınlamıştır. Metronidazolün yükseltgenmesi sucul ortamlar için önemlidir. Atık sulardaki metronidazolün arıtılması amacıyla, çeşitli yöntemlerle metronidazolün yükseltgenmesi için hesaplamalı ve deneysel çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu çalışmada, literatürden farklı bir yöntemle 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit, metronidazolün kontrollü yükseltgenmesi reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bu reaksiyon, dibi yuvarlak bir reaksiyon balonunda oda sıcaklığında eşit ekivalentlerde metronidazol ve piridinyum klorokromatın diklorometan içindeki çözeltisinin 24 saat manyetik olarak karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yükseltgenme reaksiyonu sonucunda elde edilen ham ürün yaklaşık yarı yarıya reaksiyona girmemiş metronidazolü ve yükseltgenmiş ürün aldehiti içermektedir. Ürünün ¹H-NMR, FTIR spektroskopik analizleri ve erime noktası tayini amacıyla saflaştırılması için İTK yöntemi kullanılmıştır.

A Different Method for Synthesis of 2-(2-Methyl-5-nitro-1H-imidazol-1-yl)acetaldehyde

Keywords

2-(2-methyl-5-nitro-1H-imidazol-1-yl)acetaldehyde, Metronidazole, Oxidation, FTIR, NMR, TLC

Abstract: Metronidazole was discovered for the first time in 1959 at the Rhone Poulanc Research laboratory in France. It is an antibiotic and antiprotozoal drug active substance, which is on the World Health Organization's list of essential drugs. It has been shown by the studies carried out since 1975 that metronidazole was oxidized to the related aldehyde or further oxidized to the related acid by the bacteria in the human body and in the research laboratories by various methods. Many scientists have published many articles, containing schiff base synthesis, oxime formation and reductive amination reactions, using as a reactive substance aldehyde, the subject of this article. The oxidation of metronidazole is important for aquatic environments. On this subject, various computational and experimental studies are available in the literature in order to treat wastewater with various oxidation methods. In this study, 2-(2-methyl-5-nitro-1H-imidazol-1-yl)acetaldehyde was obtained by the controlled oxidation reaction method which was different from the literature. In this method in a round bottom flask, equal equivalent metronidazole and pyridinium chlorochromate were solved in dichloromethane. The solution was stirred magnetically for 24 hours at room temperature. The crude product contains approximately half-and-half unreacted metronidazole and the product aldehyde. The product was purified by TLC method for ¹H-NMR, FTIR spectroscopic analysis and melting point determination.

1. Giriş

Metronidazol (MTZ) ilk defa 1959 yılında Fransa da Rhone Poulanc Araştırma laboratuvarında keşfedilmiştir [1]. Metronidazol Dünya Sağlık Örgütü'nün temel ilaçlar listesinde yer alır. Mide, karaciğer, deri, vajina, eklemler, beyin ve omurilik, akciğer, kalp veya kan dolaşımının bakteriyel infeksiyonların tedavisi için dünya çapında kullanılan yarı sentetik 5-nitroimidazol grubu antiprotozoal ve antibiyotik ilaç etkin maddesidir. Trikomonas vajinalis adlı kamçılı bir protozoonun neden olduğu trichomoniasis, amiplerin neden olduğu amipli dizanteri ve giardia lamblia'nın neden olduğu giardiasis tedavilerinde kullanımı örnek verilebilir. Bir dizi aerobik ve anaerobik bakteri ve parazit türlerini içeren etiyolojik ajanların sebep olduğu gastrointestinal infeksiyonların tedavisinde Flagyl® olarak pazarlanan metronidazol tek başına veya diğer terapötik ilaçlarla 60 yıldan uzun süredir klinik kullanımdadır [2-5]. Bu infeksiyonlardan biri hafif ila orta şiddette *Clostridium difficile* (*C. Difficile*) infeksiyonudur (CDI). CDI antibiyotik kullanımına bağlı ishalin önde gelen nedenidir. Soğuk algınlığı veya grip gibi viral bir infeksiyonun tedavisinde kullanılmaz.

Hayvan deneylerinde (farelerde ve ratlarda) metronidazol molekülünde bulunan elektro pozitif azot ve elektronegatif oksijen içeren nitro grubunun nükleik asitler, amino asitler gibi vücutta bulunan yapı taşları ile etkileşime girmesinden dolayı belirli kanser veya tümör türlerine neden olduğu düşünülmektedir [6-10]. Güçlü kanserojen davranışı nedeniyle, Amerika Birleşik Devletlerinde MTZ'nin diğer nitroimidazoller (other nitroimidazoles) adı ile 6. Sırada hayvanlarda ekstra etiket kullanımı yasaklanmış ilaçlar (Drugs prohibited for extralabel use in animals.) kategorisinde, "(a) The following drugs, families of drugs, and substances are prohibited for extralabel animal and human drug uses in food-producing animals." "Türkçe çevirisi: (a) Aşağıdaki ilaçlar, ilaç aileleri ve maddeler, gıda üreten hayvanlarda etiket dışı hayvan ve insan ilacı kullanımı için yasaklanmıştır." (a) maddesinde 1987 yılında yerini almıştır [11]. Avrupa Ülkelerinde metronidazol, 2010 yılında (EU) 37/2010 Nolu Komisyon kararının eki Tablo 2 de (yasaklanan maddeler) yer almıştır ve gıda üreten hayvanlarda kullanımı yasaklanmıştır [10-13]. Ancak insan popülasyonundaki klinik kullanımı hala artmaktadır. Tedavi için metronidazol kullanan insanlarda bu tür etkilerin görülüp görülmeyeceği henüz bilinmemektedir [11]. Bu nedenle, karsinogenezde yer alan mekanizmaları açıklamak için düzenli araştırma çalışmaları gereklidir.

Metronidazol molekülü nitro grubu içermesinden dolayı birçok kristallendirme deneyleri için iyi bir reaktif olarak kullanılmıştır. Çeşitli kristalleri literatürde mevcuttur [14-16].

Bu çalışmada metronidazol literatürde verilen metotlardan farklı bir metot kullanılarak 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit bileşiğine kontrollü bir şekilde yükseltgenmiştir. Bu aldehit bileşiği, amin grubu içeren çeşitli moleküllerle schiff bazı eldesi için reaktif olarak yaklaşık elli yıl önce literatürde yerini almıştır. Bu aldehit ile oksim eldesi, primer aminlerle redüktif aminasyon reaksiyonu sonucu sekonder amin eldesi ve sekonder aminlerle redüktif aminasyon reaksiyonu ile tersiyer amin eldesi gibi çalışmalar günümüzde hala sürdürülmektedir [17-27]. Schiff bazı eldesi organik kimyada önemli bir alana sahiptir ve schiff bazları ligant olarak da görev yapabilmektedir [28, 29].

Metronidazol ve potasyum dikromat reaktif olarak kullanılarak 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit bileşiği eldesi ilk defa 1975 yılında Samuel Sidney Berg ve arkadaşları tarafından literatüre geçmiştir [17]. 1998 yılında Li-Xi Yang ve arkadaşları ilk basamakta okzalil klorür reaktif ve çözücü olarak diklorometan, ikinci basamakta dimetil sülfoksit ve üçüncü basamakta trietilamin reaktif kullanarak metronidazolden aldehit elde etmişlerdir [20]. Ding ve arkadaşları 2008 yılında çözücü olarak diklorometan, reaktif olarak dimetil sülfoksit ve okzalil klorür kullanarak hazırlanmış çözeltinin -78° santigratta 20 dakikada soğumasını sağladıktan sonra 1 saat -78°C da manyetik olarak karışmasını sağlamışlardır. Sonra trietilamin ekleyerek 1 saat daha -78°C da manyetik olarak karışmasını beklemişler ve bu aşamadan sonra oda sıcaklığına gelmesine müsaade etmişler ve su ilave ederek reaksiyonu bitirip, ilgili aldehit ürünü elde etmişlerdir [24]. 2013 yılında Singh ve arkadaşları reaktif olarak asetik asit ve N-bromoftalimid, katalizör olarak perklorik asit ve çözücü olarak su kullanarak 24 saatte, 35°C da ilgili aldehit bileşiğini elde etmişlerdir [18].

2014 yılında Anderson ve arkadaşları Li-Xi Yang ve arkadaşlarının kullandığı metodu geliştirerek makalenin başlığı olan aldehiti sentezlemişlerdir [30]. Yine 2014 yılında Khan ve arkadaşları metronidazolü bazik ortamda permanganat kullanarak 48 saatte 25°C da ilgili aldehite yükseltgemişlerdir [31]. Günümüzde Ma ve beraber çalıştığı kişiler, Ding ve arkadaşları gibi dimetil sülfoksit ve okzalil klorür kullanarak -78°C da metronidazolü ilgili aldehite yükseltgemişlerdir [26]. Bu çalışmada oda sıcaklığında diklorometan içinde metronidazol piridinyum klorokromat ile yükseltgenerek makalenin başlığı aldehite yükseltgenmiştir.

Biyolojik sistemlerde spesifik etki/etkiler için tasarlanmış ilaçlar sucül çevre için özel bir atık sınıfında değerlendirilirler [32]. Çeşitli ilaç bileşikleri sucül ekosisteme belediyelerin kanalizasyon arıtma tesislerinden ve/veya endüstrinin arıtma tesislerinden girmektedir [33]. İlaç atıkları özellikle antibiyotik atıkları sucül çevrede bakterilerin antibiyotiklere karşı direnç geliştirmesine neden

olmaktadır [34-37]. Metronidazolün suda yükseltgenerek bozulması çok önemlidir ve bu amaçlarla çeşitli çalışmalar yapılmıştır [32, 38, 39, 40].

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan metronidazole Across firmasından, çözücüler ve TLC Silica gel 60 F254 Merck firmasından, Piridinyum klorokromat Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak satın alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Çözücüyü vakumda uzaklaştırmak için Heidolph Laborota 4000 efficient rotary evaporatör, TLC kontrolü için CAMAG UV lambası (366 nm), erime noktası tayini için Stuart automatic melting point SMP40 cihazı, tartım işlemleri için Precisa XB 220A hassas terazi kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. Deneysel Prosedür

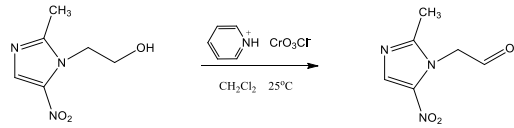
Metronidazole ticari olarak satın alındı. 100 mL lik dibi yuvarlak bir balonda metronidazol (1.0 mmol, 0.171 g) diklorometan (80 mL) içinde dışarıdan tuz buz ile soğutularak manyetik olarak karıştırılmaya başlandı. Ticari olarak satın alınmış piridinyum klorokromat (1.0 mmol, 0.215 g) ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon TLC de kontrol edildi. Mobil faz olarak hekzan : etilasetat : etanol ; 10 : 5,5 : 1 oranlarında hazırlanan çözelti kullanıldı. Elde edilen aldehitin ince tabakada yürüdüğü yolun, çözücünün yürüdüğü yola oranı R_{fURUN} 0.40, metronidazolün yürüdüğü yolun çözücünün yürüdüğü yola oranı R_{fMTZ} 0.25 olarak hesaplanmıştır. Makalenin konusu aldehit % 48 verimle literatürden farklı olarak sarı katı madde olarak elde edildi. İlgili literatürde aldehitin fiziksel durumu belirtilmemiştir [26]. Erime noktası Start point 90.6°C End point 92.6°C Mean value 91.6°C Clear Point 92.6°C olarak ölçüldü. Sentezlenen aldehitin nükleer manyetik rezonans spektroskopisi analiz sonuçları literatür verileriyle uyum içindedir. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.75 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 5.22 (s, 2H), 2.51 (s, 3H). Burada 9.75 ppm deki tekli pik aldehit protonuna, 7.98 ppm deki tekli pik aromatik protonuna, 5.22 deki tekli pik $-(CH_2)-$ metilen protonlarına ve 2.51 deki tekli pik aromatik halkada süstitüe $-(CH_3)$ protonlarına aittir. 7.22 ppm deki pik döterokloroforma ait piktir.

2.2.2. Spektroskopik Analiz

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi analizleri Varian 400 MHz NMR cihazı ile Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Cavit KAZAZ tarafından gerçekleştirilmiştir. FTIR spektroskopisi Perkin Elmer cihazı ile Uşak Üniversitesi UBATAM da alınmıştır.

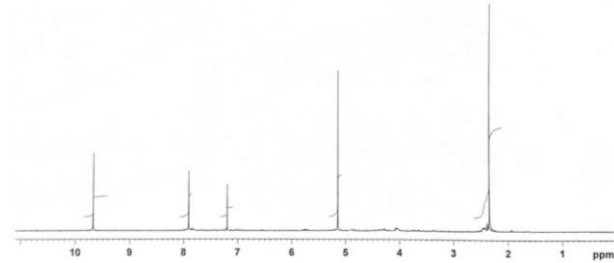
3. Bulgular

Metronidazole piridinyum klorokromat ile diklorometan içinde aldehite yükseltgenerek literatürden farklı yöntemle 56910-52-2 CAS numaralı 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit açık sarı katı olarak elde edilmiştir. Erime noktası 91.6°C olarak tespit edilmiştir. Reaktif metronidazol ve ürün 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehitin açık formüllerini gösteren reaksiyon denklemi Şekil 1. de verilmiştir. Literatürde verilen metotlardan farklı bir yöntemle elde edilen makalenin konusu aldehitin hekzan : etilasetat : etanol ; 10 : 5,5 : 1 oranlarında hazırlanan mobil faz ile ince tabakada yürütülmesi sonucu aldehitin aldığı yolun çözücünün aldığı yola oranı 0.45 (R_f) olarak bulunmuştur. 1H -NMR Spektromu literatürde verilen değerlerle uyum içindedir.



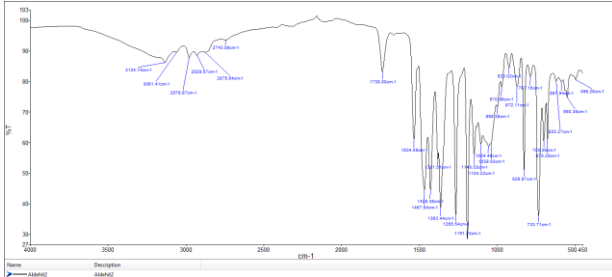
Şekil 1. Metronidazolün metilen klorür içinde pridinyum klorokromat ile oda sıcaklığında 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehite yükseltgenmesini gösteren reaksiyon denklemi

Şekil 2. de 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehitin 1H -NMR spektroskopisi verilmiştir.

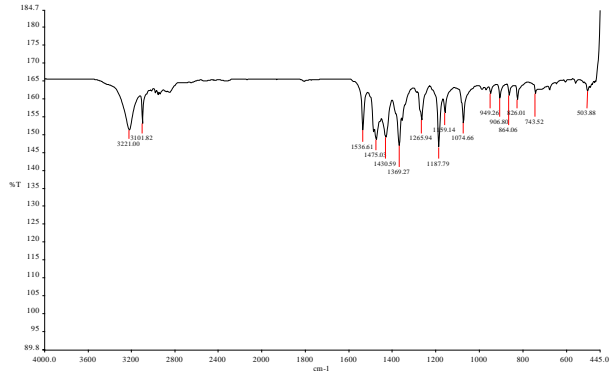


Şekil 2. 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehitin 1H -NMR Spektroskopisi

Diklorometanda çözülmüş 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehitin FTIR Spektroskopisi Şekil 3. de verilmiştir. FTIR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 3134, 3061, 2978, 2929, 2875, 2743, 1738, 1534, 1467, 1428, 1381, 1363, 1265, 1191, 1148, 1104, 1054, 1039, 998, 970, 928, 872, 826, 787, 733, 700, 676, 620, 587, 550, 496. Spektrumda en belirgin bantlardan biri karbonil grubuna ait 1720-1740 cm^{-1} arasında beklenen 1738 cm^{-1} de gözlenen aldehit grubuna ait piktir. Şekil 4. de verilen metronidazolün FTIR spektroskopisinde 3221 cm^{-1} de gözlenen geniş şiddetli hidroksil ($-O-H$) grubundaki gerilme Şekil 3. teki spektrumda gözlenmemiştir. Bu durum hidroksil ($-OH$) grubunun aldehit ($-HC=O$) grubuna yükseltgendiğini göstermektedir.



Şekil 3. Metilen klorürde çözülmüş 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehitin FTIR Spektroskopisi



Şekil 4. Metilen klorürde çözülmüş metronidazolün FTIR Spektroskopisi

Zhenkum ve arkadaşları çalışmalarında ilgili aldehitin sentezini şu şekilde yazmışlardır. -78°C de 350 mL metilen klorürde çözülmüş, manyetik olarak karıştırılan susuz dimetil sülfoksit (DMSO) (51 mL, 719 mmol) çözeltisine, 2M 35 mL metilen klorürde hazırlanmış okzalil klorür çözeltisi yavaş bir şekilde ilave edilir. Bu çözelti 20 dakika -78°C da karıştırılır ve metronidazolün (10 g, 58 mmol) DMSO (50 mL) ve CH_2Cl_2 (100 mL) içindeki çözeltisi ilave edilerek -78°C da 1 saat daha karıştırılır. Daha sonra bu çözeltiye trietilamin (100 mL, 719 mmol) ilave edilerek 1 saat daha -78°C da karışmasına izin verilir. Süre bitiminde reaksiyon karışımının oda sıcaklığına yükselmesine izin verilir. HPLC için uygun ultra saf su (200 mL) reaksiyon karışımına ilave edilir ve CH_2Cl_2 (3×300 mL) ile ekstraksiyon yapılır. Organik fazlar birleştirilir ve susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücü vakumda uzaklaştırılır. Reaksiyon ürün karışımı silika jel dolgululu kolonda MeOH : CH_2Cl_2 (3:97) mobil fazı ile ayrılır. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 89.75 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 5.22 (s, 2H), 2.51 (s, 3H) [26].

Zhenkum ve arkadaşları çalışmalarında -78°C ye inmişlerdir. Bu çalışmada kriyogenik sıcaklığa inilmemiştir. Çevre için avantajlı bir yükseltgenme metodu oluşturulmuştur. Ancak verim (%48) düşüktür. Verimi arttırmak için reaksiyon şartları değiştirilmiştir. İlk olarak süre uzatılmıştır ve 12 saatte bir ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edilmiştir. Verim artmamıştır ve beşinci günün sonunda ürün kaybolmuştur. Yükseltgeyici reaktif piridinyum klorokromatın ekvivalenti 2 katına çıkartıldığında da verimin artmadığı görülmüştür. Çözücü olarak aseton tercih edildiğinde reaksiyon başlatıldıktan 24 saat sonra ince tabaka

kromatografisi ile reaksiyonun gidişatı incelendiğinde ürünün az miktarda oluştuğu tespit edilmiş ve 48 saat sonra reaksiyona girmemiş metronidazolün ve az miktarda oluşan ürünün ortamda parçalandığı görülmüştür. Bu durum atık sularındaki metronidazolün tek ve çok lambalı tübüler fotoreaktörlerde UV/ H_2O_2 işlemi ile bozulması ile karşılaştırılabilir [32, 38].

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit molekülü, metronidazole ve pridyum klorokromat reaktifleri ile diklorometan çözücü olarak kullanılarak literatürden farklı bir yöntemle elde edilmiştir. Deneysel prosedürde belirtilen çözücüde Rf değeri hesaplanmıştır. Literatürde verilen prosedürde verim yüksektir, ancak kriyogenik sıcaklıkta çalışmak gerekmektedir. Yeni geliştirilen metot oda sıcaklığında işlemektedir. Kriyogenik sıcaklığa ulaşamayan laboratuvarlar için ideal bir metottur. Sentetik organik kimya alanında sürdürülebilirliği destekleyen bir sentez yöntemi keşfedilmiştir. Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi analizi literatür verileri ile uyum içindedir. Ancak ilgili literatürlerde reaksiyon ürünü 2-(2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il)asetaldehit molekülünün fiziksel durumundan bahsedilmemiştir [26]. Ürün bu çalışmada açık sarı renkli katı olarak elde edilmiştir ve erime noktası ortalama değer 91.6°C olarak ölçülmüştür. Metronidazoledeki hidroksi grubunun yükseltgenmesi ile elde edilen aldehit molekülü, literatürde belirtildiği gibi diğer organik bileşiklere örneğin schiff bazına, oksim bileşiğine, hetero halkalı bileşiklere geçiş için önemli bir reaktif molekül olarak kullanılmıştır ve muhtemel çeşitli yeni moleküller için reaktif olarak kullanılmaya devam edilecektir. Makalenin yazarı tarafından bu molekülle ilgili çalışmalar devam etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2015/MF008 nolu "Climbazole ve Metronidazole Türevlerinin Sentezi" başlıklı bilimsel araştırma projesi olarak desteklenmiştir. Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopik analizi Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Prof. Dr. Abdullah MENZEK ve Prof. Dr. Cavit KAZAZ'a teşekkür ederim.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederim.

Kaynakça

- [1] Cosar, C., Julou, L. 1959. Activity of (Hydroxy-2'Ethyl)-1 Methyl-2 Nitro-5 Imidazole (8823, RP) in Experimental *Trichomonas vaginalis* Infections. *Ann. Inst. Pasteur*, 96(2), 238-41.
- [2] Leitsch, D. 2019. A review on metronidazole: an old warhorse in antimicrobial chemotherapy. *Parasitology*, 146(9), 1167-1178.
- [3] Nicol, C. S., Barrow, J., Redmond, A. 1960. Flagyl (8823 RP) in the treatment of trichomoniasis. *British Journal of Venereal Diseases*, 36(3), 152.
- [4] Rodin, P., King, A. J., Nicol, C. S., Barrow, J. 1960. Flagyl in the treatment of trichomoniasis. *British Journal of Venereal Diseases*, 36(3), 147.
- [5] Leitsch, D. 2019. A review on metronidazole: an old warhorse in antimicrobial chemotherapy. *Parasitology*, 146(9), 1167-1178.
- [6] Rustia, M., Shubik, P. 1979. Experimental induction of hepatomas, mammary tumors, and other tumors with metronidazole in noninbred Sas: MRC (WI) BR rats. *Journal of the National Cancer Institute*, 63(3), 863-868.
- [7] Cavaliere, A., Bacci, M., Amorosi, A., Del Gaudio, M., Vitali, R. 1983. Induction of lung tumors and lymphomas in BALB/c mice by metronidazole. *Tumori Journal*, 69(5), 379-382.
- [8] Bendesky, A., Menéndez, D., Ostrosky-Wegman, P. 2002. Is metronidazole carcinogenic? *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 511(2), 133-144.
- [9] Cavaliere, A., Bacci, M., Vitali, R. 1984. Induction of mammary tumors with metronidazole in female Sprague-Dawley rats. *Tumori Journal*, 70(4), 307-311.
- [10] Adil, M., Iqbal, W., Adnan, F., Wazir, S., Khan, I., Khayam, M. U., Kamal, M.A., Ahmad, S., Ahmed, J., Khan, I. N. 2018. Association of metronidazole with cancer: a potential risk factor or inconsistent deductions? *Current Drug Metabolism*, 19(11), 902-909.
- [11] Code of Federal Regulation. 1987. Title 21, Chapter I, Part 530, Subpart E, § 530.41 Drugs prohibited for extralabel use in animals. [21 CFR 530.41\(a\)\(6\)](#) and [https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-E/part-530/subpart-E/section-530.41#p-530.41\(a\)\(6\)](https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-E/part-530/subpart-E/section-530.41#p-530.41(a)(6)) (Erişim Tarihi: 13.01.2023)
- [12] Commission Regulation. 2010. (EU) No 37/2010, on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin, Official Journal of the European Union, L 15/1. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ>:[L:2010:015:0001 :0072:en:PDF](#) (Erişim Tarihi: 13.01.2023)
- [13] Sales of veterinary antimicrobial agents in 31 European countries in 2019 and 2020, Trends from 2010 to 2020 Eleventh ESVAC report. https://www.ema.europa.eu/en/documents/report/sales-veterinary-antimicrobial-agents-31-european-countries-2019-2020-trends-2010-2020-eleventh_en.pdf (Erişim Tarihi: 13.01.2023)
- [14] Kalinowska-Lis, U., Felczak, A., Chęcińska, L., Zawadzka, K., Patyna, E., Lisowska, K., Ochocki, J. 2015. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of water-soluble silver (I) complexes of metronidazole drug and selected counter-ions. *Dalton Transactions*, 44(17), 8178-8189.
- [15] Athar, F., Husain, K., Abid, M., Agarwal, S. M., Coles, S. J., Hursthouse, M. B. Maurya, M.R., & Azam, A. 2005. Synthesis and Anti-Amoebic Activity of Gold (I), Ruthenium (II), and Copper (II) Complexes of Metronidazole. *Chemistry & biodiversity*, 2(10), 1320-1330.
- [16] Ahmadi, F., Shabrandi, N., Hosseinzadeh, L., Azizian, H. 2019. Two DNA binding modes of a zinc-metronidazole and biological evaluation as a potent anti-cancer agent. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids*, 38(7), 449-480.
- [17] BERG, S. S., BW, S. 1975. Derivatives of 4-and 5-nitro-2-methylimidazol-1-yl-acetaldehyde. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 10(2), 171-177.
- [18] Singh, S. K., Khan, M. U., Swami, M. N., Parihar, S.S., Tiwari, S., Nigam, S. K. 2013. Kinetics of oxidation of metronidazole with N-bromophthalimide in aqueous acetic acid medium, *International Journal of Green and Herbal Chemistry*, 2(3), 535-542.
- [19] Craighead, M., Palin, R., Murray, N., Lindsay, D. 2012. Preparation and use of redox derivatives of known pharmaceutical compounds. *World Intellectual Property Organization*, WO2012063085 A2 2012-05-18.
- [20] Yang, L.X., Hofer, K.G., 1998. Pharmaceutical compounds comprising polyamines substituted with electron-affinic groups, *World Intellectual Property Organization*, WO9814190 A1 1998-04-09.
- [21] Yang, L. X., Hofer, K. G. 1996. Reductive amination of nitroimidazole aldehyde with diamines using sodium triacetoxyborohydride. *Tetrahedron letters*, 37(34), 6081-6084.
- [22] Baxter, E. W., Reitz, A. B. 2004. Reductive aminations of carbonyl compounds with borohydride and borane reducing agents. *Organic reactions*, 59, 1-714.

- [23] Goerlitzer, K., Klanck, S. 2000. Metronidazole Derivatives with Intramolecular Equivalents of Reduction. *Chem Inform*, 31(10), no-no.
- [24] Ding, C.Z., Kim, I.H., Wang, J., Ma, Z., Jin, Y., Combrink, K.D., Lu, G., Lynch, A.S., 2008. Preparation of nitroheteroaryl-containing rifamycin derivatives as antibacterial agents, World Intellectual Property Organization, WO2008008480 A2 2008-01-17.
- [25] Xu, B., Ding, X., Wu, Y., Cui, L., Qian, P., Wang, D., Zhao, Y. 2018. Synthesis and antibacterial activity of oxazolidinone derivatives containing nitro hetero aromatic moiety. *Chemical Research in Chinese Universities*, 34(1), 51-56.
- [26] Ma, Z., He, S., Yuan, Y., Zhuang, Z., Liu, Y., Wang, H., Chen, J., Xu, X., Ding, C., Molodtsov, V., Lin, W., Robertson, G.T., Weiss, W.J., Pulse, M., Nguyen, P., Duncan, L., Doyle, T., Ebright, R.H., Lynch, A. S. 2022. Design, Synthesis, and Characterization of TNP-2198, a Dual-Targeted Rifamycin-Nitroimidazole Conjugate with Potent Activity against Microaerophilic and Anaerobic Bacterial Pathogens. *Journal of medicinal chemistry*, 65(6), 4481-4495.
- [27] Lee, R.E., Cherian, P.T., Hurdle, J.G., Wu, X. 2015. Treatments for gastrointestinal conditions, World Intellectual Property Organization, WO2015138753 A1 2015-09-17.
- [28] K Hijazi, A., A Taha, Z., M Ajlouni, A., M Al-Momani, W., M Idris, I., A Hamra, E. 2017. Synthesis and biological activities of lanthanide (III) nitrate complexes with N-(2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene) nicotinohydrazide Schiff Base. *Medicinal Chemistry*, 13(1), 77-84.
- [29] Soğukömeroğulları, H. G., Başaran, E. 2022. Hidrazon Türevi Yeni Fe (II), Co (II), Ni (II) ve Cu (II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(2), 216-222.
- [30] Anderson, R. F., Smaill, J. B., Patterson, A. V., Ashoorzadeh, A., Ackerley, D. F., Copp, J. N., Mowday, A.M., Williams, E.M., Guise, C.P., Koch, C., Kachur, A., Dolbier Jr, W. R. 2015. U.S. Patent Application No. 14/368,261.
- [31] Khan, A. A. P., Khan, A., Asiri, A. M., Azum, N., Rub, M. A., Khan, S. B., Rahman, M.M., Al-Youbi, A. O. 2014. Study of the base-catalysed oxidation of the anti-bacterial and anti-protozoal agent metronidazole by permanganate ion in alkaline medium. *Research on Chemical Intermediates*, 40(4), 1703-1714.
- [32] Johnson, M. B., Mehrvar, M. 2008. Aqueous metronidazole degradation by UV/H₂O₂ process in single-and multi-lamp tubular photoreactors: kinetics and reactor design. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(17), 6525-6537.
- [33] Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., Costanzo, S. D. 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *Science of the total environment*, 407(8), 2711-2723.
- [34] Elmolla, E. S., Chaudhuri, M. 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of hazardous materials*, 172(2-3), 1476-1481.
- [35] Elmolla, E. S., Chaudhuri, M. 2010. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), 445-449.
- [36] Luo, Y. I., Mao, D., Rysz, M., Zhou, Q., Zhang, H., Xu, L., JJ Alvarez, P. 2010. Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe River, China. *Environmental science & technology*, 44(19), 7220-7225.
- [37] Chee-Sanford, J. C., Mackie, R. I., Koike, S., Krapac, I. G., Lin, Y. F., Yannarell, A. C. Maxwell, S., Aminov, R. I. 2009. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste. *Journal of environmental quality*, 38(3), 1086-1108.
- [38] Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F. 2010. CFD modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H₂O₂ process in single and multilamp photoreactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(11), 5367-5382.
- [39] Wang, Q. Q., Wang, D. X., Wu, Y. L., Li, L. X., Sun, X. Y. 2022. Synthesis of polyoxometalate-based complexes and photocatalytic degradation of metronidazole. *Journal of Solid State Chemistry*, 309, 122966.
- [40] Yıldız, B., Yücel, A., & Hanay, Ö. 2022. In-situ generation of H₂O₂ in heterogeneous Fenton-like process with Fe/Ni bimetallic particle for Metronidazole degradation. *Separation Science and Technology*, 1-15.

PVT Entegreli CO₂ İle Çalışan Hibrit Bir Isı Pompası Sisteminin Performans Analizi

Cihanşah AĞ*¹, Önder KIZILKAN²

¹Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 32200, Isparta, Türkiye

²Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 32200, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 10.01.2023, Kabul / Accepted: 02.05.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

PVT,
CO₂,
Isı pompası,
Güneş enerjisi

Öz: Dünyada ve ülkemizde insan nüfusu sürekli olarak artış eğilimi göstermektedir. Bu artışın doğal bir sonucu olarak tüketim artmaktadır. Artan tüketimlerin başında ise enerji ihtiyacı gelmektedir. Yeryüzünde sınırlı ve her geçen gün azalmakta olan enerji kaynaklarının birçoğu ise gezegene kullanımlarıyla beraber zararlar vermektedirler. Tercih edilen bu çevreci ve sürdürülebilir enerji kaynakları sayesinde ise çevre kirliliğinde azalma ve küresel ısınmada yavaşlama sağlanmaktadır. Bu çevreci kaynakların başında ise güneş enerjisi gelmektedir. Bu çalışmada PVT'li ve çevreci CO₂ akışkanlı hibrit bir ısı pompası ile tasarlanan bir evin ısınma ve elektrik enerjisi ihtiyacının karşılanması için bir sistem tasarımı ile teorik incelemesi yapılmıştır. İlk aşamada, çalışmada tasarlanan evin ısınma enerjisi ihtiyacı belirlenmiştir. Daha sonrasında ise PVT'nin modellenmesi ile termal ve elektriksel analizleri yapılmıştır. Son olarak da ısı pompasının termodinamik analizi gerçekleştirilmiştir. Dizayn edilen sistem özelinde yapılan bu analiz ve belirlemeler sonucunda ise gerek CO₂ akışkanı gerekse farklı akışkanlar ile sistem karşılaştırmak suretiyle birçok parametrede bulgular elde edilmiştir. Elde edilen bulgular grafik ve çizelge formatında karşılaştırmalı şekilde makalede verilmiştir.

Performance Analysis of a PVT Integrated CO₂ Powered Hybrid Heat Pump System

Keywords

PVT,
CO₂,
Heat Pump,
Solar energy

Abstract: The human population in the world and in our country is constantly increasing. As a natural consequence of this increase, consumption is increasing. At the beginning of the increasing consumption is the need for energy. Many of the limited and decreasing energy resources on earth cause harm to the planet with their use. Thanks to these preferred environmental and sustainable energy sources, a reduction in environmental pollution and a slowdown in global warming are achieved. Solar energy is one of these environmental sources. In this study, a system design and theoretical analysis have been made to meet the heating and electrical energy needs of a house designed with a hybrid heat pump with PVT and environmentally friendly CO₂ fluid. In the first stage, the heating energy need of the house designed in the study was determined. Afterward, the thermal and electrical analyzes of the PVT were modeled. Finally, the thermodynamic analysis of the heat pump was carried out. As a result of these analyzes and determinations made specifically for the designed system, findings in many parameters were obtained by comparing the system with both CO₂ fluid and different fluids. The obtained findings are given in the thesis in graphic and chart formats comparatively.

1. Giriş

Enerji konusunda sürdürülebilirlik ve enerji verimliliği kavramları son yıllarda önem kazanmıştır. Sürdürülebilirlik, doğanın gelecek ihtiyaçlarını tehlikeye atmadan doğal hareketin her aşamasına etki etmesini öncelikli olarak ifade eden bir

kavramdır. Ayrıca enerjiyi düşük maliyetle, sürekli, çevreye duyarlı ve ulaşılabilir hale getirmede sürdürülebilirlik son derece önemli başarıya yol açmıştır. Enerjinin sürdürülebilirliği ile yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı artmıştır. Enerji verimliliği kavramı ise enerji alanında daha az enerji kullanarak işlemleri gerçekleştirmeyi

amaçlamaktadır. Enerji alanında yapılan faaliyetlerin kalitesi, performansı ve miktarı azaltılmadan enerji tüketiminin azaltılması amaçlanmaktadır. Bilindiği gibi enerji kaynakları sınırlıdır ve enerji kaynakları ne kadar yenilenebilir ve verimli hale getirilebilirse bu kaynakların kullanım ömrü de uzatılabilmektedir [1]. Bayrakçı ve Özgür'ün [2] gerçekleştirdiği bir başka çalışmada kritik üstü çevrimli ve tek kademeli CO₂ akışkanının ısı pompalarında çıkış sıcaklığının ekserji verimine etkisi incelenmiştir.

Fotovoltaik-termal kollektör, elektrik ve termal enerji üretimini tek bir cihazda birleştiren önemli teknolojilerden biridir. Bu teknoloji güneş enerjisi dönüşümü için son derece önemlidir. Buhar sıkıştırılmalı ısı pompası, binaların termal enerji ihtiyaçları için hâlihazırda en uygun temiz teknoloji olarak kabul edilmektedir. Bu iki teknolojinin entegre bir "fotovoltaik-termal güneş destekli ısı pompası" sisteminde kombinasyonu, yenilenebilir enerji kaynakları tarafından karşılanan bina termal ihtiyaçlarının yüksek bir kısmına ulaşılmasına ve fotovoltaik- termal toplayıcı ve ısı pompasında enerji verimliliğini arttırmasına neden olmaktadır [3]. Daghigh ve diğerleri [4] sıvı bazlı PVT kollektörlerinin avantajlarını araştırdıkları bir çalışmada PVT kollektörlerindeki ısınma sorununu ortadan kaldırmak için su ve soğutucu akışkanları birlikte kullanmışlardır.

Enerji, iş yapabilme gücü olarak ifade edilmektedir. Bunun dışında her türlü üretim ve tüketim için gerekli kaynaklar olarak da tanımlanabilir. Tarihte çeşitli dönemlerin koşullarına bağlı olarak bilim ve teknoloji olanakları doğrultusunda değişik unsurlardan enerji kaynakları olarak yararlandığı görülmektedir. Günümüzde termo-dinamik bilim ilkeleri çerçevesinde enerjinin yüksek düzeyde bir kaynağa sahip olduğu görülmüştür [5]. İki kademeli CO₂ akışkanının transkritik çevrimli bir ısı pompası sisteminin termodinamik analizi çalışmasında CO₂ akışkanının etkili bir şekilde kullanılabilmesi için Yüce'nin [6] sistem basınçlarının optimize edilmesi gerektiği ifade edilmiştir

PVT destekli ısı pompası sistemleri fotovoltaik-termal hibrit kollektörler ile direkt genleşmeli ısı pompası sistemlerinin birleştirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Güneş radyasyonu PVT kollektörlerine düşüp aynı zamanda kollektördeki fotovoltaik hücreler sayesinde elektriğe ve ısıya dönüştürülmektedir. PVT teknolojisinde hücrelerin arka kısmında bulunan ısı alıcılar fotovoltaik hücrelerin sıcaklığını düşürüp hücre sıcaklığının uygun değer çalışma sıcaklığında olmasını sağlamaktadır. Bu uygun değer sıcaklık 25°C olarak tespit edilmiştir. Bu sistemlerde fotovoltaik hücrelerin sıcaklığının artmaması elektrik

verimliliğini en uygun değerde olmasına yardımcı olmaktadır. PVT kollektörleri ara ısı değiştiriciye ısı kaynağı olurken kompresöre elektrik kaynağı sağlamaktadır [7]. Hibrit FotoVoltaik-Termal ısı pompası sistemlerini farklı iklimlerdeki enerji ve ekonomik performanslarını Noro ve Lazzarin çalışmalarında incelemişlerdir [8].

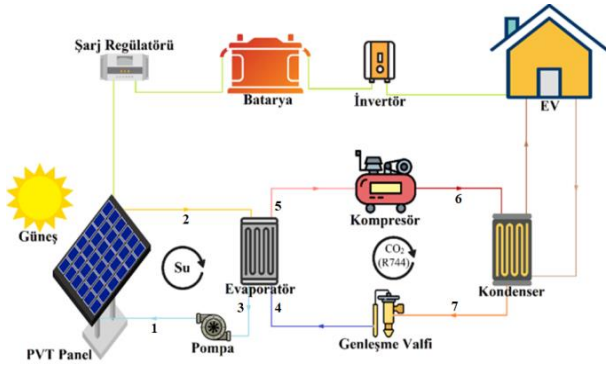
Bu makalede, çevreci CO₂ akışkanlı hibrit bir PVT'li ısı pompası ile evin ısıtma ve elektrik ihtiyacının karşılanması amaçlanmaktadır. Bu maksatla öncelikle Antalya ilinde dizayn edilecek olan evin ısıtma ve bununla birlikte elektrik ihtiyacı belirlenecektir. Analizler Antalya ilinde ısıtma ihtiyacının olduğu kasım, aralık, ocak, şubat ve mart, ayları için yapılacaktır. Hesaplamalarda EES (Engineering Equation Solver) programı kullanılmıştır. Isı pompasında CO₂ ile mukayese amaçlı ticari olarak yaygın olan R290 ve R32 akışkanları kullanılacaktır. Sonrasında ihtiyacın belirlenmesi ile gerekli PVT ve akü adetleri ile şarj regülatör akımı belirlenecektir. Bu belirlemeler ışığında inceleme ve karşılaştırmalar yapılarak ayrıntıları ile makalede sunulacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. PVT entegreli hibrit ısı pompası sistemi

Şekil 1 de görüleceği üzere, tasarlanan sistem ile PVT güneş hücreleri vasıtasıyla evin elektrik ihtiyacının karşılanması amaçlanmıştır. Şekilden görüneceği üzere, elektrik ihtiyacının karşılanması için PVT ile beraber inverter, şarj regülatörü ve bataryadan oluşmaktadır. Üretilen elektrik enerjisini depo etmek için batarya kullanılmaktadır. İnverter PV aracılığı ile üretilen ve depolanan doğru akım (DC) elektrik enerjisini alternatif akım (AC) elektrik enerjisine çevirmektedir. Şarj regülatörünün amacı akü ya da akü grubunun fazla şarjdan veya yüksek voltajdan zarar görmesini engellerken güneş panellerinden gelen voltajı ve akımı dengelemeye yarayan teknolojik cihazlardır [9].

PVT'nin soğutulması için sirküle eden soğutma suyu, enerjisini CO₂ ile çalışan ısı pompasına aktarmaktadır. Isı pompasında, PVT'den gelen ısı enerjisi ile evaporatörde CO₂ akışkanı buharlaşarak kompresöre doymuş buhar olarak girer. Kompresörde akışkan sıkıştırılarak kızgın buhar halini alır. Burada dikkat edilmesi gereken bir husus, kompresör çıkışında akışkan süper kritik bölge üstündedir. Kondensere gelen akışkan ısı enerjisini evin ısıtılması için aracı akışkana aktararak sıvılaşır ve doymuş sıvı olarak kondenserden çıkar. Genleşme valfine giren akışkanın basıncı düşürülerek tekrar evaporatöre girer.



Şekil 1. PVT entegreli hibrit ısı pompası sistemi

Yapılan bu çalışmada, Antalya ili sınırları içerisinde tasarlanan ve yer alan tek katlı, tek odalı betonarme 48 m² olarak TS 825 [10] standartları esas alınıp ilgili tablolardan yararlanılarak çalışmaya uygun ev dizayn edilmiştir. Hesaplamalar, ısıtma ihtiyacının olduğu kışım, aralık, ocak, şubat ve mart ayları için yapılmıştır. Sistem tasarlanırken evaporatör dış ortam sıcaklık farkı $\Delta T = 7 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak alınmıştır [11]. Pompa izentropik verimi ($\eta_{is,p}$) %87.5 [12], kondenser sıcaklığı $40^\circ\text{C} + \Delta T$, kompresör izentropik verimi ise ($\eta_{is,c}$) %80 olarak alınarak analizler gerçekleştirilmiştir [13].

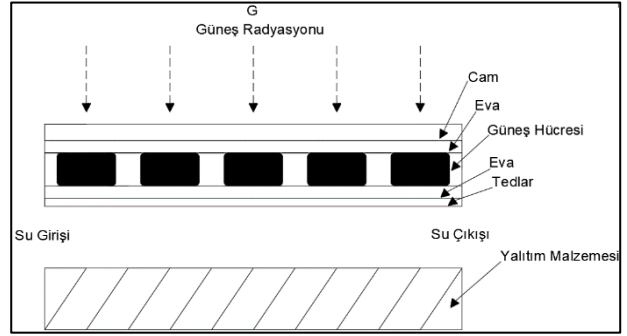
PVT hesaplamalarında kullanılmak üzere, Antalya ilinin ilgili aylara ilişkin etkili güneşlenme saatlerindeki ortalama dış ortam sıcaklıkları, radyasyon değerleri ve ortalama rüzgar hızları Tablo 1 de verilmiştir. Antalya ilinin yıllık ortalama radyasyon değeri ise 2.713 kWh/m² olarak kabul edilmiştir [14,15].

Tablo 1. Antalya ili etkili güneşlenme saatlerindeki ortalama sıcaklık ve radyasyon değerleri

	Ocak	Şubat	Mart	Kasım	Aralık
Sıcaklık (°C)	7.37	8.43	10.47	13.26	9.07
Radyasyon (W/m ²)	424.8	496.4	598.6	567.9	484.5
Rüzgar hızı (km/h)	14.6	13.4	13.3	11.2	12.4

PVT katmanlardan oluşan bir yapıya sahiptir. En üst kısmında koruyucu cam tabaka, onun altında ise Eva tabakasıdır. Eva iyi radyasyon geçirgenliğine ve güneş ışığına karşı düşük bozunabilirliğe sahip bir malzeme olan etilen vinil asetattır. Bu termoplastik bir polimer olup, güneş modüllerinde kapsülleme maddesi olarak kullanılır, çünkü düzeneğe ısı uygulayarak güneş pillerinin etrafında bir sızdırmazlık ve yalıtkan film oluşturur. Hava girişini ve nem oluşumunu engeller, güneş ışığının zamanla bozulmasına karşı dirençli iken güneş enerjisinin geçmesini sağlar [16]. Üçüncü tabakada ise güneş radyasyonunu elektrik enerjisine çeviren güneş hücreleri yer almaktadır. Dördüncü tabakada ise tekrar Eva kullanılmıştır. Beşinci tabakada yalıtım için kullanılan Tedlar ise hava koşullarına karşı yüksek direnç ve doğal mukavemet, düşük nem, buhar, yağ geçirgenliği ve geniş bir yelpazeye sahip termoplastik bir floropolimer malzeme olan Polivinil

florür anlamına gelir. Sıcaklık çalışma aralığı -70°C ila $+110^\circ\text{C}$ 'dir. Ayrıca Tedlar, şeffaf olduğundan yüksek derecede ışık spektrumu geçirgenliği sağlar [17]. Altıncı tabakada su giriş çıkış kanalları mevcuttur, bu tabakalar PV ve PVT'yi birbirinden ayıran temel farklılıktır. Bu tabakadan geçen akışkan güneş radyasyonu ile ısınan ve bu sebepten ötürü oluşan verim kaybı ve yıpranmanın önüne geçmektedir. Yedinci ve son tabakada ise yalıtım malzemesi kullanılmıştır. PVT' nin kesit görüntüsü ise Şekil 2 de verilerek katmanları belirtilmiştir.



Şekil 2. PVT panel kesit görseli

PVT sistemi için Siemens firmasına ait SP75 paneller tercih edilmiştir. Paneller aracılığı ile elde edilecek elektrik enerjisi ise akü aracılığı ile depolanarak inverter aracılığı ile ev için kullanılacaktır.

Tablo 2. Siemens SP75 model PV panelin özellikleri [18]

Kısa Devre Akımı, I_{sc} (A)	4.8
Açık Devre Gerilimi, V_{oc} (V)	21.7
I_{sc} İçin Sıcaklık Katsayısı, T_{sc} (Amper/°C)	0.00206
V_{oc} İçin Sıcaklık Katsayısı, T_{oc} (Volt/°C)	0.077
Modül Çalışma Gerilimi, V_{mp} (Volt)	17
Modül Başına Güç, P_{mpp} (W)	75
Referans şartlarda maks. güç noktasında modül akımı, I_{max} (A)	3.051
Referans şartlarda maks. güç noktasında modül gerilimi V_{max} (V)	14.53

PVT'nin termal modellemesi ile ilgili denklemler Sarhaddi vd., [19]'nin yapmış oldukları makaleden alınmıştır. İlgili evin elektrik ihtiyacını PVT ile sağlamak ve depo etmek için gerekli olan ekipman sayılarını belirlemek amaçlı kullanılan denklemler ise Grozdev [20]'in tezinden temin edilmiştir.

2.2. Isı pompası sisteminin termodinamik analizi

Tasarlanan sistemin genel kütle denkleği, bu ifade giren ve çıkan kütlelerdeki eşitliği göstermektedir;

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

Termodinamiğin 1. Yasasına göre sistemin genel enerji denkliği şu şekilde ifade edilir;

$$\dot{Q} + \sum \dot{m}_{in} h_{in} = \dot{W} + \sum \dot{m}_{out} h_{out} \quad (2)$$

PVT su çevriminde için kütle denkliği [13];

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_{su,PVT} \quad (3)$$

PVT için enerji denge denklemi aşağıda yazılmıştır;

$$\dot{m}_2 h_2 = \dot{Q}_U + \dot{m}_3 h_3 \quad (4)$$

Buradan, \dot{Q}_U fotovoltaik hücreden alınan ısı enerjisi şu şekilde ifade edilmiştir;

$$\dot{Q}_U = \dot{m}_{su,PVT} (h_2 - h_3) \quad (5)$$

PVT çevrimdeki pompa için enerji denge denklemi şu şekildedir;

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{W}_{P,PVT} = \dot{m}_2 h_2 \quad (6)$$

Buradan, $\dot{W}_{p,pv}$ PVT çevrimindeki pompa gücü şu şekilde elde edilmiştir;

$$\dot{W}_{P,PVT} = \dot{m}_{su,PVT} (h_2 - h_1) \quad (7)$$

Isı pompası CO₂ çevrimi için kütle denkliği;

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_5 = \dot{m}_6 = \dot{m}_7 = \dot{m}_{Ref} \quad (8)$$

Evaporatör için enerji dengesi aşağıdaki gibi yazılmıştır;

$$\dot{Q}_{evap} = \dot{m}_{Ref} (h_4 - h_7) = \dot{m}_{su,PVT} (h_3 - h_1) \quad (9)$$

Kondenser kapasitesi ise aşağıdaki formülden belirlenmiştir.

$$\dot{Q}_{con} = \dot{m}_{Ref} (h_5 - h_6) \quad (10)$$

Kompresör için enerji dengesi denklemi şu şekilde gösterilmiştir;

$$\dot{W}_c \eta_{is,c} + \dot{m}_4 h_4 = \dot{m}_5 h_5 \quad (11)$$

Buradan, \dot{W}_c kompresör kapasitesi aşağıdaki gibi elde edilmiştir;

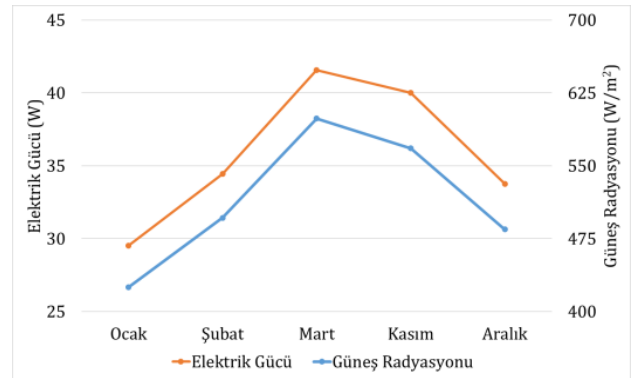
$$\dot{W}_c = \frac{\dot{m}_{Ref} (h_5 - h_4)}{\eta_{is,c}} \quad (12)$$

Performans katsayısı (COP) değeri, aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$COP = \frac{\dot{Q}_{con}}{\dot{W}_c} \quad (13)$$

3. Bulgular

Bu bölümde, teorik olarak analizi yapılan PVT entegreli ısı pompası sistemi üzerinden gerçekleştirilen teorik analiz, karşılaştırma ve sonuçlar derlenmiştir. Analizlerde, öncelikli olarak PVT performansının belirlenmesi için, Tablo 2'de özellikleri belirtilen güneş hücresi verileri kullanılarak aylara göre elektrik üretilebilecek elektrik gücü hesap edilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere, kış şartları için yapılan hesaplamalarda, en yüksek elektrik üretimi mart ayında gerçekleşmiştir. Aynı zamanda bu ayda, ortalama güneş radyasyonu değeri en büyüktür. En düşük elektrik gücü ise, güneş radyasyonu düşük olduğundan ocak ayı için belirlenmiştir.



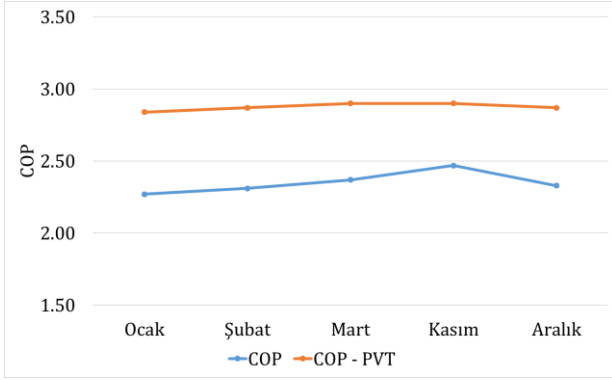
Şekil 3. Aylara göre güneş radyasyonu değişiminin elektrik üretimine etkisi

Antalya ilinde tasarlanan evin ısıtmaya ihtiyacı için, belirtilen aylardaki meteorolojik veriler kullanılarak TS825 doğrultusunda hesaplamalar yapılmıştır. Analiz sonucunda, elde edilen sonuçlar, Tablo 3'te verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere, evin ısıtma yükü, en fazla ocak ayı için hesaplanmıştır. Bunun nedeni, ocak ayında Antalya ilinin diğer aylara kıyasla daha soğuk olmasıdır.

Tablo 3. Tasarlanan evin belirlenen aylardaki ısıtma ihtiyacı

	Ocak	Şubat	Mart	Kasım	Aralık
Isıtma İhtiyacı (kW)	0.783	0.698	0.431	0.346	0.706

Farklı aylar için, evin ısıtma ihtiyacının CO₂ ile çalışan ısı pompası analiz sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Analizlerde, ısı pompasının, hava kaynaklı ve PVT kaynaklı olarak iki farklı çalışma durumu göz önüne alınmıştır. İlk durumda, ısı pompası, gerekli ısı enerjisini, dış ortamdan almakta, ikinci durumda ise, PVT'den çekilen ısı enerjisi, ısı pompasına aktarılmaktadır. Şekilden görüleceği üzere, hava kaynaklı (PVT'siz) ısı pompasının soğutma COP değeri, ilgili aylar için PVT'li ısı pompasının performans değerinden daha düşük çıkmıştır.



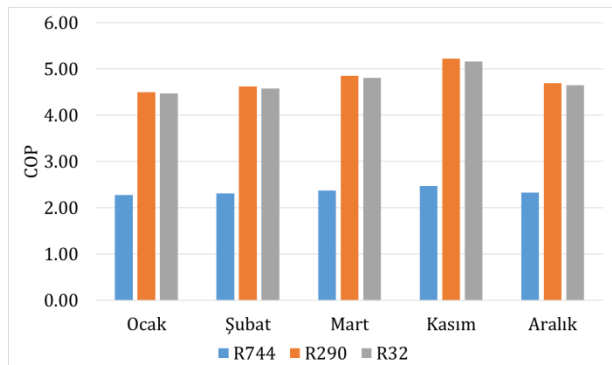
Şekil 4. PVT'li ve PVT'siz ısı pompası sisteminin performansının karşılaştırılması

Yapılan analizlerde, çevreci, sürdürülebilir, zararsız, zehirsiz, vb., özelliklerinden dolayı CO₂ akışkanı tercih edilmiştir. Fakat elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere, ısıtma ihtiyacı için, ısı pompasının COP değeri nispeten düşüktür. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için, analizlerde, CO₂ akışkanı, ticari olarak kullanılan R290 ve R32 akışkanları ile karşılanmıştır. Belirtilen üç akışkanın termodinamik özellikleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. R744, R290 ve R32 akışkanlarının özellikleri [21]

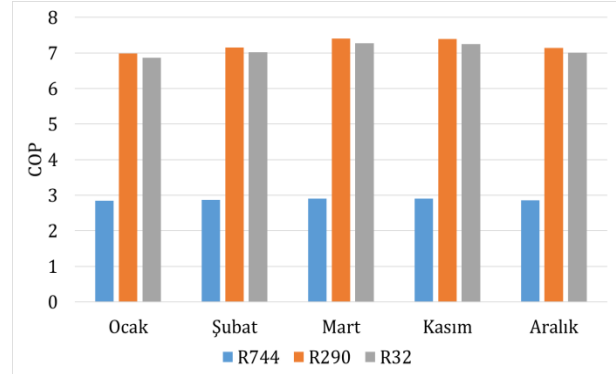
	R744	R290	R32
Emniyet Sınıfı	A1	A3	A2L
Küresel Isınma Potansiyeli (GWP)	1	3	677
Ozon Tüketme Potansiyeli (ODP)	0	0	0
Kritik Sıcaklık (°C)	30.98	96.74	78.11
Kritik Basınç (MPa)	7.38	4.25	5.78
Normal Kaynama Sıcaklığı (°C)	-78.46	-42.11	-51.65

Şekil 5'te, üç farklı akışkan için yapılan ısı pompası analizi sonucu performans karşılaştırması verilmiştir. Farklı aylar için yapılan analizler sonucu, R290 akışkanının en yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Analizler, PVT'siz ısı pompası durumu için yapılmıştır. Şekilden görüleceği üzere, R290 akışkanı kullanılması halinde, CO₂ akışkanının neredeyse iki katı yüksek COP değerleri elde edilmiştir. Tablo 6'da da belirtildiği üzere, çevresel açıdan bakıldığında, R290 akışkanının küresel ısınma potansiyeli, CO₂'ye yakındır.



Şekil 5. PVT'siz ısı pompası performansının farklı akışkanlar için karşılaştırılması

Şekil 6'da ısı pompası sisteminin PVT entegreli durumu için yapılan analiz sonuçları verilmiştir. Önceki sonuçlara benzer olarak, bu durumda da R290 akışkanı en iyi performansı sergilemiştir. Ayrıca, iki şekil kıyaslandığında, PVT entegreli sistemin daha verimli olduğu açıkça görülmektedir.



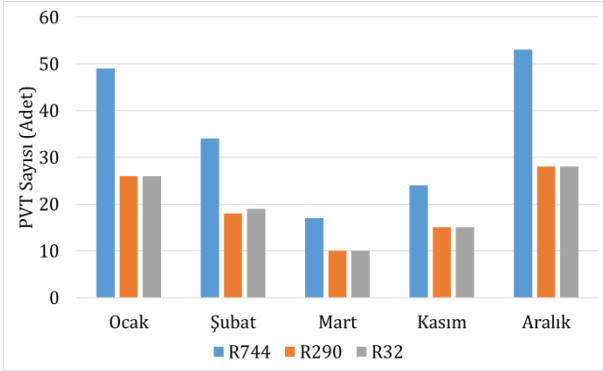
Şekil 6. PVT'li ısı pompası performansının farklı akışkanlar için karşılaştırılması

Çalışmanın son bölümünde, tasarlanan evin elektrik ihtiyacının belirlenmesi için gerekli PVT ve kapasite hesabı yapılmıştır. Bu amaçla, öncelikle evin elektrik ihtiyacının belirlenmesi için Tablo 5'te belirtilen cihazların kullanıldığı kabul edilmiştir

Tablo 5. Tasarımı yapılan evdeki elektrik tüketen eşyaların detaylı verileri [22, 23]

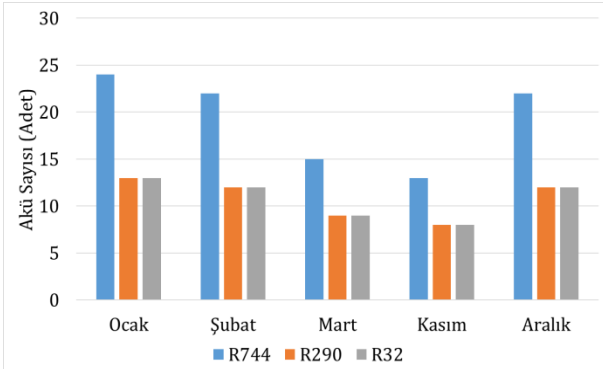
Ürün Adı	Enerji tüketimi veya güç katalog değeri	Çalışma süresi	Günlük enerji tüketimi (kWh)
Led TV	51 kWh/1000h	4 h/gün	0.204
Mini buzdolabı	137 kWh/yıl	8 h/gün	0.400
Çamaşır Makinesi	65 kWh/yıl	1 h/gün	0.243
Mini fırın	1650 W	15 dak/gün	0.412
Ütü	2400 W	30 dak/hafta	0.171
Led Aydınlatma	7 W	4 adet×5 h/gün	0.140
Elektrikli Süpürge	450 W	30 dak/hafta	0.032

Evin ilgili aylarda ihtiyaç duyduğu ısınma ihtiyacı baz alınarak hesaplanan ısı pompası elektrik ihtiyacı da üç farklı akışkan CO₂, R290 ve R32 için hesaplanmış ve gerekli PVT sayıları farklı aylar için Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, mart ayı için PVT sayısının en az, aralık ayı için ise en çok olduğu tespit edilmiştir. Burada dikkati çeken bir diğer husus ise, farklı akışkanların kullanıldığı ısı pompası sistemleri için, en az PVT sayısı R290 akışkanı için bulunmuştur.

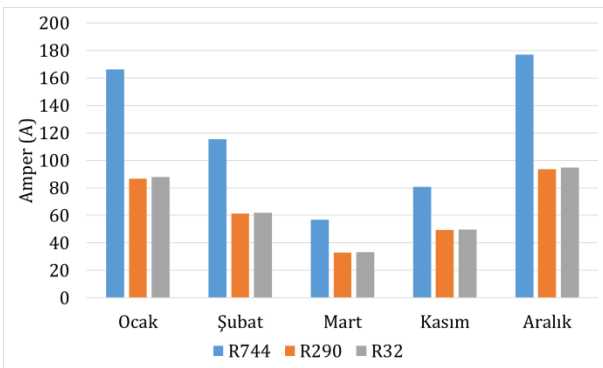


Şekil 7. PVT'li ısı pompası ile evin elektrik ihtiyacı için gerekli PVT sayıları

Güneşin olmadığı (gece) durumlar veya yetersiz kaldığı durumlar için evin elektrik ihtiyacının karşılanabilmesi için, elektrik enerjisinin depo edilmesi gerekmektedir. Bu maksatla, yapılan analizlerde, gerekli batarya sayıları da farklı aylar için ve farklı akışkanların kullanıldığı ısı pompası sistemi için tespit edilmiştir (Şekil 8). Şekilden de görüleceği üzere, güneş enerjisinin nispeten yüksek olduğu mart ayı için en az batarya sayısı hesap edilmiştir. Ayrıca, dizayn edilen sistem için ihtiyaç duyulan şarj regülatörü akımının ilgili aylar için mukayesesi farklı akışkanlar için Şekil 9 da verilmiştir.



Şekil 8. PVT'li ısı pompası ile evin elektrik ihtiyacı için gerekli batarya sayıları



Şekil 9. PVT'li ısı pompası ile evin elektrik ihtiyacı için gerekli şarj regülatör akımı

4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan bu çalışmada hibrit bir sistem olan PVT entegreli ısı pompası sisteminin farklı çalışma

akışkanları için analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde dizayn edilen bir evin ısıtma ihtiyacının ve elektrik ihtiyacının çevreci bir şekilde karşılanabilmesi için hibrit sistemin tasarımı ve analizleri yapılmıştır.

Analizlerde, evin ısıtma ihtiyacı, TS 825 standardına göre hesaplanmış ve ısıtma ihtiyacının en düşük kasım ayında (0.3459 kW) ve en yüksek ocak ayında (0.7832 kW) olduğu tespit edilmiştir. En yüksek ısıtma ihtiyacını karşılamak için PVT entegreli CO₂ akışkanlı ısı pompasının COP değeri 2.841 ve PVT entegresiz ısı pompası durumunda ise 2.273 olarak hesap edilmiştir. PVT entegreli ısı pompasının COP değeri ilgili aylar için ortalama olarak %22 daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca, CO₂ kullanılan ısı pompası sisteminin performansı, ticari olarak kullanılan farklı iş akışkanları R290 ve R32 ile karşılaştırılmıştır. Isıtma ihtiyacının en yüksek olduğu ocak ayı için R290 akışkanı en yüksek performansı sergilemiş ve ısı pompasının COP değeri 6.982 olarak tespit edilmiştir. Karşılaştırma sonucu, en verimli akışkanın R290 olduğu tespit edilmiş ve CO₂'e göre %59.96, R32'ye göre ise %1.84 daha verimli olduğu görülmüştür.

Tasarlanan evin elektrik ihtiyacı analizlerinde ise, ısı pompasında R290 ve R32 akışkanının kullanılması durumunda ihtiyaç duyulan elektrikli enerji için gerekli PVT sayısı 28 adet olarak hesaplanmıştır. CO₂ akışkanının kullanılması halinde yapılan hesaplamalarda ise PVT sayısı 53 adet olarak belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucunda bir evin ısıtma ve elektrik ihtiyacının karşılanmasında CO₂ akışkanlı PVT entegreli bir ısı pompası sisteminin R290 ile R32 ticari akışkanlara kıyasla daha düşük verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Semboller ve İndisler

h	enthalpi (kJ/kg)
\dot{m}	kütlesel debi (kg/s)
\dot{Q}	ısı (W)
PVT	fotovoltaik termal
T	sıcaklık (°C)
\dot{W}	iş (W)
η	verim
COP	performans katsayısı
<i>Alt indisler</i>	
C	kompresör
con	kondanser
evap	evaporatör
in	giren
is	izentropik
out	çıkan
P	pompa
Ref	çalışma akışkanı
U	faydalı

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Şensoy, B. 2019. Güneş enerjisi destekli ısı pompası sistemlerinin performans analizi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [2] Özgür, A. E., & Bayrakçı, H. C. 2010. CO₂ Soğutucu Akışkanlı Isı Pompalarında Soğutucu Akışkan Çıkış Sıcaklığının Ekserji Verimine Etkisi. Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 73-78.
- [3] Alessandro, M., Aste, N., Claudio, D. P., & Fabrizio, L. 2021. Photovoltaic-thermal solar-assisted heat pump systems for building applications: Integration and design methods. Energy and Built Environment, 1-18.
- [4] Daghigh, R., Ruslan, M. H., & Sopian, K. 2011. Advances in liquid based photovoltaic/thermal(PV/T) collectors. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4156-4170.
- [5] Akova, İ. 2010. Enerji Ve Alternatif Enerji Kaynakları. İstanbul Üniversitesi, Açık ve Uzaktan Eğitim Fakültesi, Coğrafya Ders Notları.
- [6] Yüce, M. 2016. İki Kademeli CO₂ Transkritik Çevrimli Bir Isı Pompası Sisteminin Termodinamik Analizi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [7] Lorenzo, C., & Narvarte, L. 2019. Performance indicators of photovoltaic heat-pumps. Heliyon, 1-16.
- [8] Noro, M., & Lazzarin, R. M. 2018. Hybrid Photovoltaic-Thermal Heat Pump Systems: Energy And Economic Performance Evaluations In Different Climates. International Journal of Low-Carbon Technologies, 76-83.
- [9] Anonim, 2022a. Solar Şarj Kontrol Cihazı Nedir? Ne değildir? PWM MPPT Farkı. <https://solaravm.com/gunes-enerjisi-solar-sarj-kontrol-cihazlari-hakinda#:~:text=Solar%20%C5%9Farj%20kontrol%20cihaz%C4%B1%20veya,ve%20ak%C4%B1m%C4%B1%20dengelemeye%20yaranan%20cihazlard%C4%B1r.> (Erişim tarihi: 08.11.2022)
- [10] TSE, 2009. TS 825 Binaların Isı Yalıtım Kuralları. TSE, Ankara.
- [11] Erten, S., Koşan, M., İşgen, F., Demirci, E., Aktaş, M. 2021. Thermodynamic Analysis of Industrial Cooling Systems with the Usage of Different Types of Evaporators: Experimental Study. Gazi University Journal of Science. 1145-1161.
- [12] Bahadır, M. B. 2019. Güneş Enerjisi Destekli Bir Organik Rankine Çevriminin Simülasyonu Ve Analizi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Antalya.
- [13] Kızılkın, Ö. 2004. Kompresörlü Soğutma sistemlerinde Farklı Soğutucu Akışkanlar İçin Aşırı Kızdırma Ve Aşırı Soğutma Etkisinin Termoekonomik Yönden İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [14] Anonim, 2021. Türkiye Global Güneş Radyasyonu Uzun Yıllar Ortalaması. https://www.mgm.gov.tr/kurumici/radyasyon_iller.aspx?il=antalya (Erişim tarihi 12.01.2021)
- [15] Anonim, 2022c. Antalya. <https://www.havaturkiye.com/weather/maps/city?FMM=11&FYY=2011&LMM=11&LYY=2021&WMO=17300&CONT=trtr®ION=0005&LAND=TU&ART=WST&R=0&NOREGION=0&LEVEL=162&LANG=tr&MOD=tab> (Erişim tarihi: 08.01.2022)
- [16] Anonim, 2022e. What is the EVA? <https://www.eco-greenenergy.com/what-is-the-eva/#:~:text=EVA%20is%20ethylene%20vinyl%20acetate,film%20around%20the%20solar%20cells.> (Erişim tarihi: 06.03.2022)
- [17] Anonim, 2022f. Tedlar- PET-AI Foil- Tedlar. [https://sinovoltaics.com/learning-center/materials/tedlar-pet-ai-foil-tedlar/#:~:text=Tedlar%20is%20the%20brand%20name,\(%2D70%C2%B0C%20to%20%2B](https://sinovoltaics.com/learning-center/materials/tedlar-pet-ai-foil-tedlar/#:~:text=Tedlar%20is%20the%20brand%20name,(%2D70%C2%B0C%20to%20%2B) (Erişim tarihi: 07.04.2022)
- [18] Anonim, 2022d. Siemens Solar Panels direct from Bullnet. https://www.siemens.co.uk/sp75_sp70.html (Erişim tarihi: 01.01.2022)
- [19] Sarhaddi, F., Farahat, S., Ajam, H., Behzadmehr, M. & Adeli, M. M. 2010. An improved thermal and electrical model for a solar photovoltaic thermal (PV/T) air collector. Applied Energy. 2328-2339.
- [20] Grozdev, M. 2010. Alternatif Enerji Kaynakları: Güneş Enerjisi Ve Güneş Pilleri. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

- [21] Mota-Babiloni, A., Joybari, M. M., Navarro-Esbrí, J., Mateu-Royo, C., Barragán-Cervera, A., Amat-Albuixecha, M. & Molés, F. 2020. Ultralow-temperature refrigeration systems: Configurations and refrigerants to reduce the environmental impact. *Systèmes frigorifiques à ultra-basse température : configurations et frigorigènes permettant de réduire l'impact environnemental. International Journal of Refrigeration*. 147-158.
- [22] Anonim, 2022g. <https://www.arcelik.com.tr/> (Erişim tarihi: 13.05.2022)
- [23] Anonim, 2022h. <https://www.lighting.philips.com.tr/consumer> (Erişim tarihi: 13.05.2022)

Determination and Mathematical Modeling of Drying Kinetics of Avocado Slices by Tunnel Type Solar Drying and Microwave Drying Method

Sevil KARAASLAN*¹, Kamil EKİNCİ²

¹Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering, 32200, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 17.01.2023, Kabul / Accepted: 16.03.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

Avocado,
Solar tunnel dryer,
Microwave,
Modeling

Abstract: Within the scope of this study, drying studies of avocado fruit using a tunnel type solar dryer was experimentally carried out in Isparta conditions. At the same time, avocado slices were dried in household microwave assisted convective drier. In the study, avocado fruits were studied at 4 mm slice thickness. Also, time dependent moisture content, drying rate and drying characteristics of avocado slices are reported. Avocado fruits with an initial moisture content of $71.51 \pm 0.35\%$ (on a wet basis) were dried both by solar tunnel drying and by microwave methods until their moisture content was $14.23 \pm 0.16\%$ (on a wet basis). Drying processes took approximately 3 days for avocados with 4 mm slice thickness in the solar powered system. In the microwave dryer, dehydration times were founded as 76, 34 and 14 minutes, respectively, at 180W, 360W and 540W microwave powers. The drying data got from the assays were modelled with 8 different model equations. While determining the best model equation, R^2 , should be the largest; SEE, RMSE and χ^2 should be the minimum. In both drying methods, the most suitable dehydration model equation was founded as the Alibaş model equation.

Tünel Tipi Güneş Enerjili Kurutucu ve Mikrodalga Kurutma Yöntemi ile Avokado Dilimlerinin Kuruma Kinetiğinin İncelenmesi ve Matematiksel Modellenmesi

Anahtar Kelimeler

Avokado,
Güneş enerjili tünel tipi
kurutucu,
Mikrodalga,
Modelleme

Öz: Bu çalışma kapsamında, tünel tipi güneş enerjili kurutucu ile Isparta şartlarında avokadonun kurutma denemeleri deneysel bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca avokado dilimleri ev tipi mikrodalga destekli konvektif kurutucuda kurutulmuştur. Denemelerde avokado meyveleri 4 mm dilim kalınlıklarında çalışılmıştır. Bunlara ek olarak, avokado dilimlerinin zamana bağlı olarak nem içeriği, kuruma hızı ile kuruma karakteristikleri rapor edilmiştir. İlk nem içeriği 71.51 ± 0.35 (y.b) olan avokado meyveleri, hem tünel tipi güneş enerjili kurutma yöntemi ile hem de mikrodalga kurutma yöntemi ile nem içeriği 14.23 ± 0.16 (y.b) olana kadar kurutulmuştur. 4 mm dilim kalınlığına sahip avokadoların güneş enerjili tünel tipi kurutma sisteminde kurutma işlemleri yaklaşık 3 gün sürmüştür. Mikrodalga kurutucuda kurutma süreleri 180W, 360W ve 540W mikrodalga güçlerinde sırasıyla 76, 34 ve 14 dakika olarak bulunmuştur. Denemelerden elde edilen kurutma verileri, 8 farklı matematiksel model eşitliğe uygulanmıştır. En iyi model eşitliği belirlerken, R^2 'nin en büyük, SEE, RMSE ve χ^2 'nin en küçük olması gerekmektedir. Her iki kurutma yönteminde de, en uygun kuruma modeli, Alibaş model eşitliği olarak bulunmuştur.

1. Introduction

Avocado is a perennial herb from the (*Persea americana* Mill.) *Lauraceae* family. Avocado originating from Central America is grown in many countries, including Turkey, in semi-tropical and tropical regions [1]. Avocado is a tropical fruit with a rich nutritional component and important oil

ingredient. Avocado typically has a smooth texture, buttery consistency, and rich flavor, unlike most fruits that are sweet or acidic [2]. The limited cultivation areas, high nutritional value and unique taste of avocado are its main economic features. Although its homeland is Central Mexico, it is also grown in different countries such as Indonesia, the United States, Brazil, Colombia and Turkey [3]. Avocado,

* Corresponding author: sevilkaraslan@isparta.edu.tr

which grows in tropical and semi-tropical regions, is a type of fruit that does not like too much cold. For this reason, avocados are not grown in every region and many countries meet their avocado needs from other countries [1]. Due to the availability of regions with suitable climates for avocado harvest and the high selling price in the market, avocado cultivation in Turkey is rising day by day. Avocado fruit production, which exceeded 5.5 million tons in 2016, has risen rapidly in the recent twenty years in the world. With this increased production, consumption has also increased. The most important reason for the increased consumption is that the fruit is rich in proteins, lipids, carotenoids, vitamins, fibers, unsaturated fatty acids and polyphenols [4]. In recent years, new areas where avocados are used on a global level have also been created [3]. Considering avocado production, there are a limited number of products (avocado oil, avocado puree, avocado juice, etc.) in the market. Therefore, there is significant potential for developing new products from avocados [1]. Avocado fruit can be consumed raw or cooked, as well as in many different processed forms. One of them is the drying process. Quality properties such as color, texture, gloss and porosity are adversely affected in the drying of avocados. Fruit flesh is washed and separated from the peel and seeds and is dried by different methods [5]. For this purpose, spray drying and drum drying techniques are mostly used. In addition, microwave, high pressure, pulsed electric field and ultrasound applications are also available to improve the quality and shelf life of freshly cut avocados.

Drying is the best protection technique used to preserve the quality and stability of harvested crops, to prevent decay and chemical deterioration caused by microorganisms, and to provide a longer shelf life.

In its shortest definition, drying can be expressed as "removal of water from the product". With drying, the mass and volume of the product are reduced, and at the same time, it provides convenience during storage, packaging, transportation and transportation processes [6]. The purpose of drying is to obtain products with good color, aroma and taste with low energy consumption in the shortest possible time. The method of drying in the sun in the open area is the oldest known drying method. In this method, the products are dried for a very long time, very large areas are needed for drying, the labor requirement is high, micro molds occur on the product and the product is exposed to dust, insects, birds and other microorganisms due to drying in the open area.

For this reason, many drying methods such as solar tunnel, convective, microwave, vacuum, infrared, fluidized bed, osmotic, spray and freeze drying have been developed since ancient times [7].

The solar drying technique used to dry many agricultural products has been used since ancient times. Passive solar cabinet dryers are mostly inexpensive units with simple construction and high applications used for domestic purposes. A solar tunnel dryer with an auxiliary fan, with a drying capacity of 25 kg/m², was tested in Indonesia for drying various agricultural products [8].

Microwave drying is based upon the principle of rapid dehumidification through the release of thermal energy through the vibration of water molecules in food.

With this method, it is possible to dry the products in a very short time compared to other methods [9]. Modeling the dehydration processing mathematically is a significant section of dehydration technology [10]. Mathematically modeling and simulating drying curves under various circumstances is highly significant for achieving more adequate studies. Based on this, various applications of mathematical modeling have been carried out to simulate post-harvest processes. Since the dehydration characteristics of each of the agricultural products are different from each other and vary according to drying conditions and methods, by modeling the drying process, we should be determined the drying kinetics. To date, many valuable studies have been performed with solar dryers used to dry various vegetables and fruits such as organic tomatoes, bananas, mint, grapes, tomatoes and apples as sources [11, 12, 13, 14, 15, and 16]. Although avocado is a fruit with high antioxidant activity, besides its high nutritional value, there are very few scientific studies on drying avocado fruits in the literature.

In this study, it was purposed to indicate the drying behavior of avocado fruit, to determine the optimum drying method at the final moisture values determined by tunnel type solar drying and microwave drying method. In addition, the mathematical thin layer drying model was determined by comparing eight different model equations that best describe it based on experimental data

2. Material and Method

The avocado fruit (*Persea americana Mill.*) used in the experiments was bought from a regional bazaar in Isparta (Turkey). The fruits were hand washed, dried with a towel and peeled. It was then cut into crescent-shaped slices of approximately 50 mm in diameter and 4 mm in thickness. The average initial moisture content of 3 repetitions of avocado slices of 50 grams dried in an oven was calculated to be 71.51±0.35 (w.b.) It was dehydrated until an ultimate moisture content of about 14.23±0.16 (w.b.) was reached.

2.1. Tunnel type solar dehydration of avocado slices

The solar powered tunnel dryer, which we used in the trial studies, was designed by Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering at Isparta University of Applied Sciences and installed on the department land (Figure 1).

This dryer has a drying tunnel where products are placed, a solar collector, an axial fan and a solar battery. The sections are all mounted on a metal counter. It has a black hexagonal channel solar collector, connected directly to the solar tunnel. In addition, the surface of the solar panels covered with a transparent polycarbonate film is 2 meters long and 1.9 meters wide. The solar cell module placed in the solar tunnel dryer is 150W to transfer the air through the fan carrier. The tunnel type solar dryers are arranged in parallel from east to west, facing South (Figure 1).



Figure 1. Solar dryer assembly

2.2. Microwave drying

The dehydration trials of avocados were performed using an Arcelik MD 594 (Turkey) microwave oven with a max. output of 800 W operating at 2450 MHz (12.24 cm wavelength) with specifications of 230 V, 50 Hz, and 2650 W. The microwave drier could be operated at five different microwave levels: 180, 360, 540, 720, and 900 W (Figure 2).

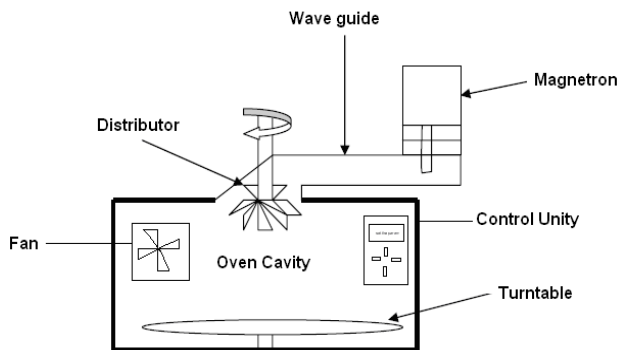


Figure 2. Schematic diagram of the microwave oven

The avocado slices out of the refrigerator were kept at room temperature for 2 h before they were dried in the microwave oven for the experiments. About 100 g of avocado slices were then weighed using an

(Sartorius GP3202, Germany) electronic scale with an accuracy of 0.001 g. The dehydration stage was made real by drying sliced avocado samples with 180, 360, and 540 W microwave power. During the drying trials, each sample was located in the middle of the revolving glass plate of the microwave drier. Each experiment was carried out in 3 replicates in line with a predetermined schedule related to the microwave power and time. Finally, the average of the obtained results was taken.

2.3. Determination of moisture content, moisture ratio and drying rate

To calculate the initial moisture content of fresh avocado, 50 g fruit slices were dried in an oven at 105°C for 24 hours. Measurement of moisture content was made thrice and then averaged. The moisture contents (MR) of the dehydrated avocado slices were provided by calculating the following Equation (1).

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (1)$$

The values in Equation 1 are respectively expressed as follows. MR is the moisture ratio (unitless), M_t is the moisture content of the sample at any given time (g water/g dry matter), M_e is the equilibrium moisture content (g water/g dry matter), and M_0 is the initial moisture value (g water/g dry matter).

Due to the long drying times, the M_e value is quite small compared to the M_t and M_0 values. Therefore, the MR equation ($(M_t - M_e) / (M_0 - M_e)$) has been simplified to (M_t / M_0) [17].

The drying rate is one of the most significant parameters in dehydration kinetics. The drying rate equation used to reveal the connection between the drying time and drying rate of the avocado fruit and was calculated using the formula below:

$$DR = \frac{M_{t+dt} - M_t}{dt} \quad (2)$$

Expressing Equation 2 above, DR is the drying rate (g water/g dry matter min), M_t and M_{t+dt} are moisture contents at t and $t+dt$, respectively, and t is drying time (min) (18, 19).

2.4. Mathematical Modeling

Table 1 shows eight different mathematical models used for avocado moisture ratio in the literature. Statistical software Sigma Plot 12.0 was used to perform nonlinear regression analysis on the equation, and the drying parameters and coefficients (a, b, c, k, k1, k2, and n) of the equation were calculated. The determination of the best mathematical model was depending upon three statistical parameter of the correlation coefficient R^2 obtained by the non-linear analysis under different

Table 1. Model equations used for the solar tunnel drying microwave drying of avocado samples

Mathematical models	References
$MR = \exp(-kt)$	Newton [22]
$MR = \exp(-kt^n)$	Page [23]
$MR = a \exp(-kt)$	Henderson and Pabis [24]
$MR = a \exp(-kt) + c$	Logarithmic [25]
$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kbt)$	Diffusion [26]
$MR = a \exp(-k(t^n)) + bt$	Midilli et al. [27]
$MR = a \exp(-kt^n) + (bt) + g$	Alibas [28]
$MR = a_0 / (1 + a \exp(kt))$	Logistic [29]

drying conditions, the chi-square value of χ^2 , and the root mean square error (RMSE) (20). The lower the SEE, RMSE and χ^2 values and the higher the R^2 value, the better the goodness of fit (21). The equations of R^2 , SEE, RMSE and χ^2 were given in (3), (4), (5) and (6), respectively:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{exp,mean,i})^2 - (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{exp,mean,i})^2} \quad (3)$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - n_i}} \quad (4)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - n_i} \quad (6)$$

MR_{exp} and MR_{pre} in equations 3, 4, 5 and 6 above are the experimental and predicted values of moisture content, respectively.

Additionally, z is the number of constants in the model and N is the total number of observations.

3. Results

Figure 3 indicates the panel inlet and outlet temperature as a function of drying time. The panel inlet temperature varied between 32°C and 40.7°C, and the panel outlet temperature varied between 43.3°C and 53.3°C. The representation of solar irradiance and air velocity as a function of time and days is given in figure 4. According to Figure 4, the velocity values were acquired from the fan and arrived at the summit approximately in the middle of the day. The solar cell drove the fan; therefore, the velocity of the airflow changed as a function of solar irradiation. Since the sun angles are variable throughout the day, solar radiation levels in the morning and afternoon were low.

The total dehydration time was recorded as 3120 minutes (approximately 3 days) in drying the avocado samples with a slice thickness of 4 mm in solar drying.

Besides, drying times in microwave dryer at 180W, 360W and 540W microwave powers were determined as 76.34 and 14 minutes, respectively (Figure 5, 6). In Figure 5, the mean drying rate values of all drying methods are shown together. In Figure 6, only the mean drying rate values of the microwave drying method are given.

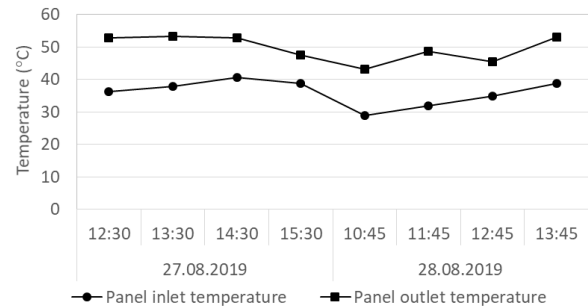


Figure 3. Panel temperature changing with time

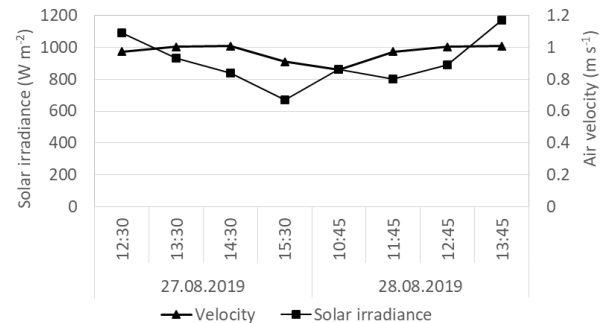


Figure 4. Solar irradiance and velocity values

When all the results are obtained from the point of total drying time, the shortest figured on total drying period (14 minutes) was attained with 540W microwave drying of 4 mm thick samples, while the longest (3120 minutes) was attained in the tunnel type solar dryer. This result showed that when the drying times of avocado samples dried with solar tunnel dryer and microwave were compared, the samples were more impressed by microwave power. In the study of researcher (30) investigated the effects of microwave power (1500 W and 2100 W) and conveyor belt speed (0.175, 0.210 and 0.245 m/min) on drying time, color change and energy consumption in a microwave belt dryer of 5 mm thick sliced potatoes. According to their results, it was observed that energy consumption decreased with increasing microwave power and decreasing belt speed. In order

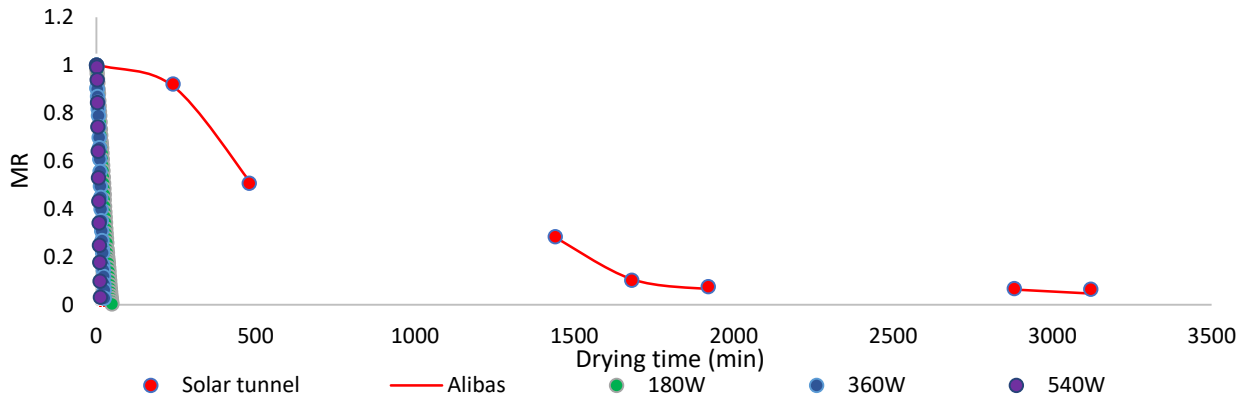


Figure 5. Moisture ratio versus drying time for avocado fruits under solar tunnel drier and microwave drier-corresponding best fitted model

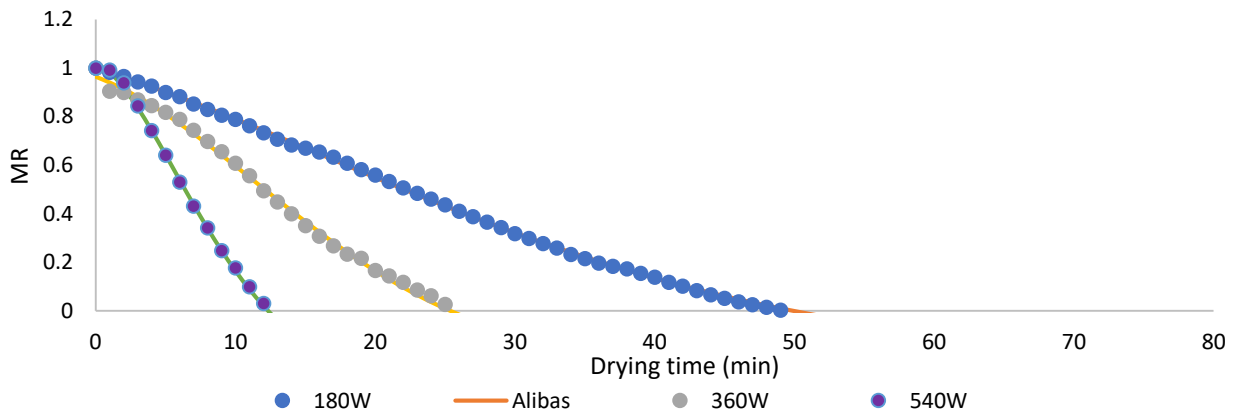


Figure 6. Moisture ratio versus drying time for avocado fruits under only microwave drier- corresponding best fitted model

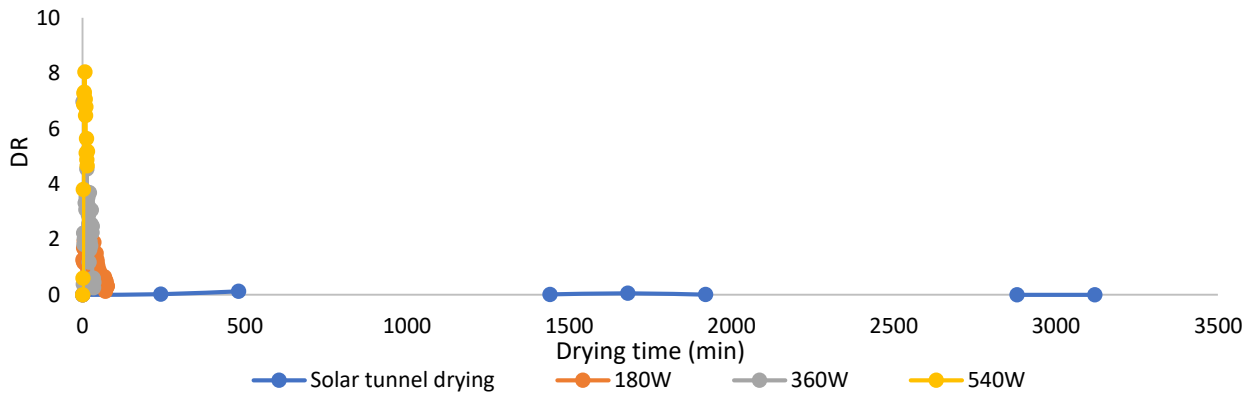


Figure 7. Drying rate curves of avocado dried at different microwave powers and tunnel type solar drying

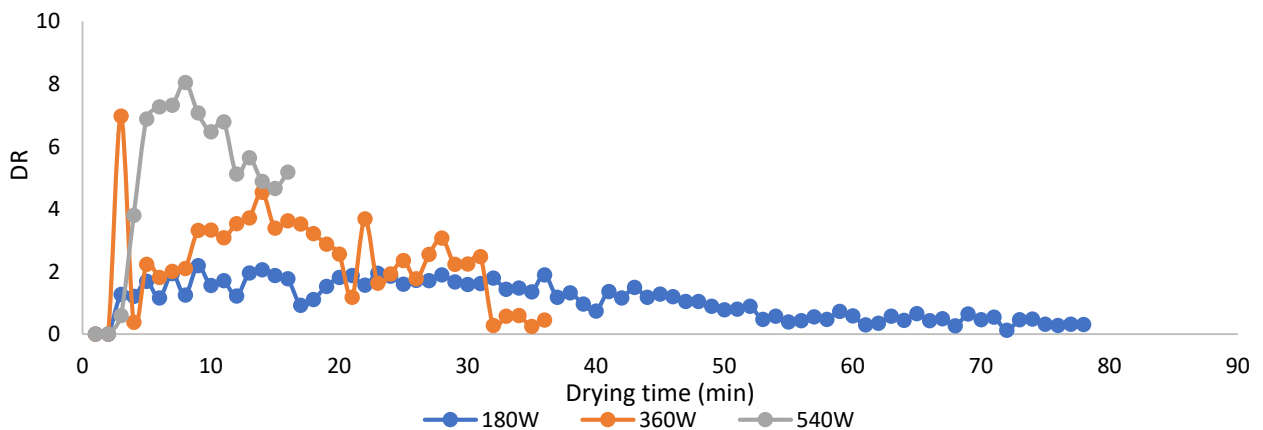


Figure 8. Drying rate curves of avocado dried at different microwave powers

to determine the suitability of nine drying models, correlation coefficient (r), standard error (es) and (χ^2) were calculated by considering experimental and theoretical moisture ratios. They determined that the most optimal model for all drying conditions was the Page model. The drying rate curves obtained from the experimental data for microwave drying processes are given in Figures 7 and 8. In the microwave drying process, an increasing and then a decreasing rate period were obtained. Here, periods of progressive drying rate were explained as adaptation periods and can often be negligible. As a result of the experiments, it was found that the drying rate results increased when the microwave power values increased.

In another similar study, it was found that drying rates increased with increasing drying temperatures. At the same time, it has been reported that the drying rate increases with the increase in the evaporation rate occurring on the material surface during the constant rate drying phase of the drying. On the other hand, he stated that the moisture content, which decreases towards the end of the drying stage, becomes difficult to remove from the vegetable or fruit and therefore the drying rate decreases at this stage (31).

The drying data achieved from all drying methods were adjusted to the eight thin-layer drying model equations (Table 1). Table 2 indicates the statistical analysis inferences of all model equations for each drying application evaluated. R^2 , SEE, RMSE and χ^2 values calculated for all drying methods were observed to be in the range of 0.8811-0.9997, 0.0069-0.1553, 0.00669-0.13891 and 0.00005-0.35714, respectively. Alibas drying model was selected as the best model according to the highest R^2 and lowest SEE, RMSE and χ^2 values among Newton, Page, Henderson Pabis, logarithmic, diffusion, pony and logistic models in other drying methods, except for the drying study performed at 540W microwave power. The highest R^2 and lowest SEE, RMSE and χ^2 values were detected in the Alibas model with solar tunnel type drying, 180W and 360W power, excluding 540W, and the lowest R^2 and highest χ^2 and RMSE values were determined in the Newton model at 540 W power. This means that the estimated data highly fit with the experimental data. In the literature, studies have been carried out by many researchers using single layer or thin layer drying models for different agricultural products (32, 33, 34, 35, and 36).

Table 2. Analysis inferences acquired from all model equations

		Microwave			
		Solar tunnel	180W	360W	540W
Newton	R^2	0.9598	0.8811	0.8753	0.8613
	SEE	0.0784	0.1275	0.1310	0.1438
	RMSE	0.0691	0.0847	0.1291	0.1389
	χ^2	0.0172	0.0322	0.1231	0.0751
Page	R^2	0.9621	0.9594	0.9661	0.9877
	SEE	0.0822	0.0751	0.0694	0.0444
	RMSE	0.0671	0.0325	0.0673	0.0413
	χ^2	0.0196	0.0240	0.3571	0.0650
Henderson and Pabis	R^2	0.9622	0.9055	0.8960	0.8997
	SEE	0.0821	0.1145	0.1215	0.1269
	RMSE	0.0670	0.0705	0.1179	0.1181
	χ^2	0.0171	0.0235	0.1209	0.0634
Logarithmic	R^2	0.9627	0.9949	0.9920	0.9966
	SEE	0.0894	0.0267	0.0342	0.0346
	RMSE	0.0666	0.0261	0.0327	0.0309
	χ^2	0.0158	0.0047	0.0002	0.0007
Diffusion	R^2	0.9598	0.8811	0.8753	0.8613
	SEE	0.0927	0.1293	0.1350	0.1553
	RMSE	0.0691	0.1267	0.1291	0.1389
	χ^2	0.0172	0.1953	0.1231	0.0751
Midilli et al.	R^2	0.9661	0.9994	0.9979	0.9291
	SEE	0.0952	0.0089	0.0180	0.1217
	RMSE	0.0634	0.0086	0.0169	0.0993
	χ^2	0.0157	0.0006	0.0000	0.0081
Alibas	R^2	0.9836	0.9997	0.9990	0.9992
	SEE	0.0765	0.0069	0.0175	0.0121
	RMSE	0.0441	0.0066	0.0161	0.0103
	χ^2	0.0147	0.0007	0.0009	0.0001
Logistic	R^2	0.9624	0.9611	0.9713	0.9860
	SEE	0.0897	0.0739	0.0648	0.0494
	RMSE	0.0668	0.0724	0.0619	0.0441
	χ^2	0.0179	1.2535	0.3334	0.0562

4. Discussion and Conclusion

The tunnel type solar dryer is primarily used for drying many fruits and vegetables in Isparta climate conditions. A constant rate period was not determined in the solar tunnel type and microwave drying with avocado samples. On the contrary, all trial methods were performed in the decreasing rate period. The moisture content of the avocado fruit which had an initial moisture content of 71.51%, was reduced to 14.23% w.b. The dehydration process in the solar tunnel dryer took about 3 days, whereas in the microwave dryer it was expressed in only minutes. It was found that the best model equation to explain the thin layer solar and microwave drying behavior of avocado fruit was the Alibaş model. Because when compared with the analysis results of other model equations, it was seen that the Alibaş model equation had the highest R^2 , lowest SEE, RMSE and χ^2 values.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Güzel, S. 2018. The effect of ultrasonic, ultraturax and microwave pretreatment applied to oils obtained from different avocado species on oil yield and oil features. Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, 109 p, Kayseri.
- [2] Demircan, B., Velioglu, Y. S. 2021. Avocado: Composition and Effects on Health. Academic Food Journal, 19(3), 309-324.
- [3] Dreher, M. L., Davenport, A. J. 2013. Hass avocado composition and potential health effects. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 53, 738-750.
- [4] Yahia, E. M., Woolf, A. B. 2011. Avocado (*Persea americana* Mill.). In Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits, Edited by E. Yahia, Woodhead Publishing, UK, 125-186.
- [5] Saavedra, J., Córdova, A., Navarro, R., Díaz-Calderón, P., Fuentealba, C., Astudillo-Castro, C., Galvez, L. 2017. Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective drying process. Journal of Food Engineering, 198, 81-90.
- [6] Nguyen, T. K., Mondor, M. Ratti, C. 2018. Shrinkage of cellular food during air drying. Journal of Food Engineering, 230, 8-17.
- [7] Alibas, I., Zia, M. P., Yilmaz, A., Asik, B. B. 2020. Drying kinetics and quality characteristics of green apple peel (*Mallus communis* L. var. "Granny Smith") used in herbal tea production. Journal of Food Processing and Preservation, 44(2), e14332.
- [8] Mulato, S., Atmawinata, O., Yusianto, Handaka, Pass, T., Muehlbauer, W., Esper, A. 1999. Development of a solar cocoa processing center for cooperative use in Indonesia, The Planter, 75(875), 57-74.
- [9] Lenaerts, S., Van Der Borght, M., Callens, A., Van Campenhout, L. 2018. Suitability of microwave drying for mealworms (*Tenebrio molitor*) as alternative to freeze drying: impact on nutritional quality and colour. Food Chemistry, 254, 129-136.
- [10] Naderinezhad S., Etesami N., Najafabady A. P. Falavarjani M. G. 2016. Mathematical modeling of drying of potato slices in a forced convective dryer based on important parameters. Food Science and Nutrition, 4(1): 110-118.
- [11] Saçılık, K., Keskin, R., Elicin, A. K. 2006. Mathematical modelling of solar tunnel drying of thin layer organic tomato. Journal of Food Engineering, 73, 231-238.
- [12] Schirmer, P., Janjai, S., Esper, A., Smitabhindu, R., Mühlbauer, W. 1996. Experimental investigation of the performance of the solar tunnel dryer for drying bananas. Renewable Energy, 7(2), 119-129.
- [13] Eltawil, M. A., Azam, M. M., Alghannam, A. O. 2018. Energy analysis of hybrid solar tunnel dryer with PV system and solar collector for drying mint (*Mentha viridis*). Journal of Cleaner Production. 181, 352-364.
- [14] Rathore, N. S., Panwar, N. L. 2010. Experimental studies on hemi cylindrical walk-in type solar tunnel dryer for grape drying. Applied Energy, 87(8), 2764-2767.
- [15] Gürlek, G., Özbalta, N., Güngör, A. 2009. Solar tunnel drying characteristics and mathematical modelling of tomato. Journal of Thermal Science and Technology, 29(1), 15-23.
- [16] Eliçin, A. K., Saçılık, K. 2005. An experimental study for solar tunnel drying of apple. The Journal of Agricultural Sciences, 11(2), 207-211.
- [17] Tunckal C., Doymaz, İ. 2020. Performance analysis and mathematical modelling of banana slices in a heat pump drying system. Renewable Energy, 150, 918-923.
- [18] Kipcak, A.S. 2017. Microwave drying kinetics of mussels mytilus edulis. Res. Chem. Intermed. 43:1429-1445. doi: 10.1007/s11164-016-2707-4.

- [19] Kipcak, A. S., Doymaz, İ. 2020 Mathematical modeling and drying characteristics investigation of black mulberry dried by microwave method, *International Journal of Fruit Science*, 20(3), 1222-1233.
- [20] Doymaz I., Kipcak A.S., Piskin S. 2015. Microwave drying of green bean slices: drying kinetics and physical quality. *Czech J. Food Sci.*, 33, 367-376.
- [21] Falade, K., Ogunwolu, O. S. 2014. Modeling of drying patterns of fresh and osmotically pretreated cooking banana and plantain slices. *Journal of Food Processing and Preservation* 38: 373-388.
- [22] Westerman, P. W., White, G. M., Ross, I. J. (1973) Relative Humidity Effect on the High temperature drying of shelled corn. *Transactions of the ASAE*, 16, 1136-1139.
- [23] Aghbashlo, M., Kianmehr, M. H., Khani, S., Ghasemi, M. 2011. Modelling the carrot thin-layer drying in a semiindustrial continuous band dryer. *Czech Journal of Food Sciences*, 29, 528-538.
- [24] Chinenye, N. M., Ogunlowo, A. S., Olukunle, O. J. 2010. Cocoa bean (*Theobroma cacao* L.) drying kinetics. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 70,633-639.
- [25] Akpınar, A. K., Bicer, Y. 2008. Mathematical modeling of thin layer drying process of long green pepper in solar dryer and under open sun. *Energy Conversion and Management*, 49, 1367-1375.
- [26] Yaldız, O., Ertekin, C. 2007. Thin-layer solar drying of some vegetables. *Drying Technology*, 19(3-4), 583-97.
- [27] Midilli, A., Kucuk, H., Yapar, Z. 2002. A new model for single layer drying. *Drying Technology*, 20(7), 1503-1513.
- [28] Alibas, I. 2012. Microwave drying of grapevine (*Vitis vinifera* L.) leaves and determination of some quality parameters. *Journal of Agricultural Sciences*, 18, 43-53.
- [29] Alibas, I. 2012. Drying of thin layer mango slices with microwave technique. *Anadolu J Agr Sci*, 30, 99-109.
- [30] Çelen İ. H., Çelen, S., Moralar, A., Buluş, H. N., Önler, E. 2015. Experimental Investigation of Potato Drying in Microwave Belt Dryer. *Electronic Journal of Vocational Colleges-Special Issue: The Latest Trends in Engineering*, 5(4), 57-69.
- [31] Demiray, E., Tulek, Y. 2017. The effect of pretreatments on air drying characteristics of persimmon. *Heat and Mass Transfer*, 53, 99-106.
- [32] Akpınar E., Demirci, S. 2018. Mathematical models to determine of thin layer drying kinetic of ginger slices. *European Journal of Technique*. 8(2), 110-123.
- [33] Alibaş, İ. 2014. Mathematical modeling of microwave dried celery leaves and determination of the effective moisture diffusivities and activation energy. *Food Sci. Technol, Campinas*, 34(2), 394-401.
- [34] Togrul, I. T., Pehlivan, D. 2004. Modelling of thin layer drying kinetics of some fruits under open-air sun drying process. *Journal of Food Engineering*, 65, 413-425.
- [35] Alibaş, İ. 2012. Microwave drying of strawberry slices and the determination of the some quality parameters. *Journal of Agricultural Machinery Science*, 8(2), 161-170.
- [36] Kucuk, H., A. Midilli, A. Kilic, and I. Dincer. 2014. A review on thin-layer drying-curve equations. *Drying Technol*, 32(7), 757-773.
- [37] Doymaz, İ. 2009. Thin-layer drying of spinach leaves in a convective dryer. *Journal of Food Process Engineering*. 32(1), 112-125.

Investigation Biocatalysts of Immobilized Enzyme on New Supports with Ferri and Ferro Nuclei

Elvan HASANOĞLU ÖZKAN¹, Gamze KAYA YILMAZ¹, Nurdan KURNAZ YETİM², Nursen SARI^{*1}

¹Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06560, Ankara, Türkiye

²Kırklareli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 39700, Kırklareli, Türkiye

(Alınış / Received: 17.01.2023, Kabul / Accepted: 10.07.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

Ferricyanide,
Ferrocyanide,
Enzyme immobilization,
Coordination polymers,
Glucose oxidase,
SEM-EDX

Abstract: Ferri and ferro coordination polymers in sphere structure were synthesized. Scanning Electron Microscopy (SEM) Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), Gel Permeation Chromatography (GPC), elemental analysis, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) were performed for chemical and structural characterization of the coordination polymers. Glucose oxidase (GOD) enzyme immobilized to compare of kinetic parameters deal with glucano-1,5 lacton formation. Analyses results illustrate that structures coordination of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} are different to the same support. It was seen that 2 mol of Fe^{2+} ion ($(PS-N-([Fe(CN)_4L]K_3)_2)$) was bound per unit structure while 1 mol of Fe^{3+} ion ($(PS-N-([Fe(CN)_2L]K))$) is attaching. K_m values of were found as 15.32 and 10.93 for $(PS-N-Fe^{2+})$ -GOD and $(PS-N-Fe^{3+})$ -GOD, respectively. K_m value for $(PS-N-Fe^{3+})$ -GOD was found to be 0.5 times higher, possible reason of such a case is the larger reduction potential of Fe^{3+} . As the charge on the coordination structure increased, the enzyme's affinity for the substrate increased. After 20 repeated measurements, GOD immobilized on $(PS-N-Fe^{3+})$ polymer retained 45.47% activity, while GOD immobilized on $(PS-N-Fe^{2+})$ polymer retained 57.86% activity.

Ferri ve Ferro çekirdekli Yeni Destekler Üzerinde İmmobilize edilen Enzimin Biyokatalizör Özelliğinin Araştırılması

Anahtar Kelimeler

Ferrisiyanür,
Ferrosiyanür,
Enzim immobilizasyonu,
Koordinasyon polimerleri,
Glukoz oksidaz,
SEM-EDS

Öz: Küre yapısındaki ferri ve ferro koordinasyon polimerleri sentezlendi. Koordinasyon polimerlerinin kimyasal ve yapısal karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), elemental analiz ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Glukano-1,5 lakton oluşumu ile ilgili kinetik parametrelerin karşılaştırılmak için glukoz oksidaz (GOD) enzimi koordinasyon polimerlerine immobilize edilmiştir. Analiz sonuçları, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının aynı desteğe farklı yapılar da koordinasyon gösterdiğini ortaya koymuştur. Birim yapı başına 2 mol Fe^{2+} iyonu ($(PS-N-([Fe(CN)_4L]K_3)_2)$) bağlanırken, 1 mol Fe^{3+} iyonunun ($(PS-N-([Fe(CN)_2L]K))$) bağlandığı görülmüştür. K_m değerleri $(PS-N-Fe^{2+})$ -GOD ve $(PS-N-Fe^{3+})$ -GOD için sırasıyla 15,32 ve 10,93 olarak bulunmuştur. $(PS-N-Fe^{3+})$ -GOD için K_m değeri 0,5 kat daha yüksek bulunmuştur, böyle bir durumun olası nedeni Fe^{3+} 'ün daha büyük indirgenme potansiyelidir. Tekrarlanan 20 ölçümden sonra, $(PS-N-Fe^{3+})$ polimeri üzerine immobilize edilen GOD'un %45,47 aktivitesi korunurken, $(PS-N-Fe^{2+})$ polimeri üzerine immobilize edilen GOD'un %57,86 aktivitesi korunmuştur.

1. Introduction

Iron is an essential element for various metabolisms. The electron exchange capability of iron help oxygen transfer, besides is used in DNA and RNA synthesis also. Iron is found in the structure of many different

enzymes which are used in the development and continuation of neurological functions [1,2]. Transition metals copper, manganese and iron have important positions in the functioning of enzymes by taking part in the redox-active part of the enzyme. Iron those cations has several vital functions in the body. It

serves as a carrier of oxygen (O_2) to the tissues and transport of electrons within cells in various tissues [3]. Therefore, it appears that ferro / ferri complexes are being investigated as DNA binding agents [4]. There are many studies on the antigen and antibody properties of iron ions, as well as extensive research on enzyme immobilization [5-7].

Iron ions is also used in different industrial implications [8, 9]. For example, potassium ferricyanide is used in wine industry and in the production of citric acid [10], while potassium ferrocyanide is commonly used in photography (Cyanotype process). It is seen that potassium ferrocyanide is used as a buffer in some enzymatic reactions (Beta-galactosidase) [11].

Thanks to the electrochemical properties of various structures containing iron ions, they are used in sensor production [12], improving mechanical properties and in rocket propeller as fuel [13, 14]. It is used in materials science with its high thermal stability and reversible redox behavior.

Enzymes are special biomolecules in protein form which catalyse the chemical reactions (increase the reaction velocity) [15]. Enzyme catalysed reactions are up to 10^3 - 10^8 times faster than regular reactions. Moreover, enzymes are 10^6 - 10^{16} times more effective than chemical catalysers [16]. It is important that enzymes, which have a very high economic cost, can be recovered from the reaction medium and reused. Immobilization of enzymes enable users to reuse the enzyme. Moreover, immobilization of the enzyme can increase the enzyme stability, control the enzymatic reaction, and help enzyme to remain pure (uncontaminated) [17, 18].

Generally, enzymes are less stable and expensive compared to conventional chemical catalysts. Losing the performance of such a costly product is something unwanted. Immobilization of enzymes on an insoluble solid enable users to overcome these obstacles. Up to know, different polymers and inorganic materials, which called solid supports, were reported in the literature which were used in the immobilization of enzymes [19, 20].

Glucose oxidase (GOD) (β -D-glucose: oxygen l-oxidoreductase, *E.C. 1.1.3.4*) is an enzyme which catalyse the reaction where glucose molecules are oxidised to glucono- δ -lactone (glucono-1,5 lactone) and produce hydrogen peroxide (H_2O_2). Lactones oxidizes to gluconic acid with via hydrolysis where no enzyme was needed [21-23]. GOD is used to extract remanent glucose and oxygen for extending the shelf life of food and beverages [24]. GOD was used in sensor applications to detect the glucose concentration in blood which may result in hypoglycaemia or hyperglycaemia [25]. Moreover, glucose oxidase was used as antimicrobial agent in

mouth sanitation liquids and pastes [26]. To control the glucose concentration in subcutaneous tissues and determine the glucose level in the blood, the production of sensitive, selective, reliable and low-cost glucose sensors is increasing.

Enzyme support materials were expected to have mechanic stability with pH resistant characteristics and support materials should not be soluble in water. To prepare support materials in such characteristics, potassium ferricyanide, potassium ferrocyanide, amino polystyrene and salicylaldehyde are used where two new coordination polymers are prepared in our study. The reason of preparing coordination polymers using potassium ferricyanide and potassium ferrocyanide is the idea of producing stable support structure using -CN groups. The immobilization studies took place after a detailed characterization study. Furthermore, very few studies in the literature compare the results of immobilized enzymes on potassium ferricyanide and potassium ferrocyanide coordinated supports. Our study is presented to the attention of the health industry.

2. Material and Method

2.1. Preparation of ferricyanide/ferrocyanide attached Schiff base containing polymers (General method)

Ferricyanide/Ferrocyanide containing polymers were synthesized at 50°C using condenser in $N_2(g)$ atmosphere. 1g N-{2-[Bis(2-aminoethyl)amino]ethyl} aminomethyl-polystyrene was dissolved in DMF and added to the condenser connected flask. While boiling and mixing under reflux, the dripper tap was opened, the salicylaldehyde (7 mmol) solution dissolved in DMF was dropped on the polymer solution in the flask for a period of about 5 min. After two hours, the mixture taken into a clean beaker was precipitated with acetone. Unreacted reagents were removed by washing with acetone, and the product was dried in an oven.

2.2. Preparation of ferricyanide containing polymer support (PS-N-Fe³⁺)

1 g N-{2-[Bis(2-aminoethyl)amino]ethyl}amino methyl-polystyrene was put into a flask and dissolved with 10 mL DMF. 6 mmol (0.1070 g) potassium ferricyanide solution dissolved in 10 mL of DMF (23°C) was placed in the dropping funnel, and it was added to the reaction medium according to the general method in section 2.1. The synthesized (PS-N-Fe³⁺) polymer was dried in a drying oven.

2.3. Preparation of ferrocyanide containing polymer support (PS-N-Fe²⁺)

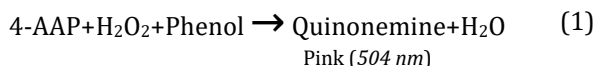
1 g N-{2-[Bis(2-aminoethyl)amino]ethyl}amino methyl-polystyrene was put into a flask and dissolved with 10 mL DMF. 6 mmol (0.1070 g) potassium

ferrocyanide solution dissolved in 10 mL of DMF (23 °C) was placed in the dropping funnel, and it was added to the reaction medium according to the general method in section general method. The synthesized (PS-N-Fe²⁺) polymer was dried in a drying oven.

2.4. Assay for enzyme activity

To prepare the stock GOD enzyme solution; 20 mg of the enzyme was dissolved in DMF: deionized water solution (100 mL, 9:6). This solution was stored in the refrigerator at +4°C. To prepare the stock glucose solution, 0.45 g glucose was dissolved in 50 mL of optimum pH (pH 6 for PS-N-Fe²⁺-GOD and pH 7 for PS-N-Fe³⁺-GOD). Trinder's colorimetric method was used for enzyme activity measurement [20]. By this method, the GOD enzyme reacts with the substrate glucose. Glucose is oxidized to gluconic acid and hydrogen peroxide in the presence of glucose oxidase.

peroxidase enzyme



H₂O₂ reacts with 4-amino antipyrine (4-AAP) and phenol to form a pink-colored quinone imine dye. The maximum absorbance of quinone imine is observed at 504 nm.

2.5. Immobilization of GOD enzyme on synthesized support polymer

To immobilize GOD on (PS-N-Fe²⁺) and (PS-N-Fe³⁺) polymers, 0.5 g working polymers were dissolved in 5 mL DMF. Polymer solutions were heated at 40°C for 30 min under reflux. After 30 min, the room temperature was continued to reflux for another 10 min. 15 mL of the stock enzyme solution prepared as in Section 2.4 was added and stirring was continued at 24°C under reflux for 24 h. At the end of the reaction, the solids were washed with acetone, the non-immobilized enzyme was removed. Subsequently, immobilized enzymes were filtered through a filter paper and dried room temperature. Immobilized support polymers were stored in refrigerator at +4°C.

2.6. Effect of pH on the activity of GOD enzyme

Before examining the effect of pH on enzyme activity, pH buffers were prepared as follows. The pH 3 and 4 (NaH₂PO₄/H₃PO₄) buffer: 6.24 g (40 mmol) NaH₂PO₄·2H₂O was dissolved in 250 mL water. Drops of the H₃PO₄ 85% solution were added to the mixture until reaching both pH value of 3 and 4. The pH 5 (CH₃COO-Na⁺/CH₃COOH) buffer: Drops of the 0.25 M sodium acetate solution onto 100 mL 0.25 M acetic acid dropwise until pH 5. The pH 6, 7 and 8 (NaHPO₄/NaH₂PO₄) buffer: It is added dropwise from 0.25 M NaH₂PO₄ to 100 mL 0.25 M Na₂HPO₄ until pH 6, 7 and 8.

For effects of pH; 20 mg of immobilized polymer was transferred to 6 flasks. 4 mL of each pH buffer (pH=3-

9) and 20 mg of the glucose were added to the flasks and the mixtures were stirred for 15 min. in an ultrasonic water bath at 25°C. After stirring, 10 mg 4-AAP, 20 mg phenol and 0.5 mg peroxidase enzyme were added and stirring continued for another 30 min. And their maximum absorbance values were determined at 504 nm using UV-Vis spectrophotometry. The absorbance values were plotted and optimum pH was determined.

2.7. Heat effect on the activity of immobilized GOD enzyme

To examine the effect of temperature on the activity of GOD enzyme immobilized on the synthesized polymers, the optimum pH was studied in the range of 30°C-90°C. The maximum absorbance value of the product at 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C and 90°C was recorded at 504 nm, using the operating method specified in section 2.6.

2.8. Effect substrate concentration on the activity of immobilized GOD enzyme

Stock glucose solution was added in varying concentrations between 50-0.5 mM to 20 mg immobilized enzyme and the volume made up to 5 mL with buffer solution at optimum pH. 4-AAP, phenol and peroxidase enzyme were added to the solution as mentioned in section 2.6 and the same protocol was applied.

2.9. Reusability of immobilized GOD enzyme

20 mg immobilized enzyme was put in to a tube and 4 mL of buffer solution was added to the tube (pH 6 and pH 7 buffers for (PS-N-Fe²⁺)-GOD and (PS-N-Fe³⁺)-GOD; respectively). 0.016g glucose was added to the heterogeneous solution; the mixture was stirred at 24°C for 15 min 4-AAP, phenol and peroxidase enzyme were added to the solution regarding the protocol as mentioned in section 2.6. The solution was stirred for 15 min at shaker bath at optimum temperature. The residue was transferred to a quartz cell and UV-Vis spectra was obtained at absorbance mode at 504 nm.

2.10. Storage stability of immobilized GOD enzyme

20 mg immobilized enzyme was added to a tube; 4-AAP, phenol and peroxidase enzyme were added, respectively. The protocol as mentioned in section 2.6 was performed. 5 min later, the residue was transferred to quartz cell and UV-Vis spectra was obtained at absorbance mode at 504 nm. The method was repeated for 9 months.

3. Results

3.1. Chemical characterization of support coordination polymers

GPC, FT-IR and elemental analysis results were presented in Table 1. Possible structures are given in

Figure 1. Regarding GPC results of (PS-N-Fe²⁺) and (PS-N-Fe³⁺) polymers, M_w (average molecular weight) / M_n (average molecular number) values were found to be 930 / 840 and 850/826 for (PS-N-Fe²⁺) and (PS-N-Fe³⁺); respectively. M_w regarding the element analysis results and M_w^* results obtained from GPC are found to be coherent. These results show that our suggestions are correct. Moreover, PDI values observed in GPC analysis, which are close to 1, confirms that the chain lengths of synthesized polymers are close to each other [27].

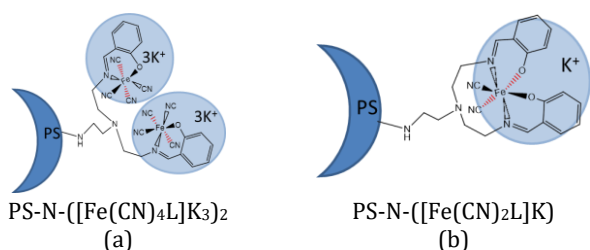


Figure 1. The structures proposed for the modified supports; (a) PS-N-Fe²⁺ and (b) PS-N-Fe³⁺

FT-IR results of polymers illustrates apparent peaks at 1633 and 1635 cm^{-1} which indicate $-HC=N-$ vibrations; peaks observed at 2115, 2074 and 2043 cm^{-1} were attributed to $-C\equiv N-$ related vibrations. IR bands at *ca.* 3015-3020, 2928-2847 and 1479-1471 cm^{-1} are characteristic of $\nu(CH)_{arom}$, $\nu(CH)_{aliph}$, and $\nu(C-C)_{arom}$ ring, respectively [28]. Mid-range 510-511 cm^{-1} peaks were attributed to Fe-C \equiv N related ν_{Fe-C} vibrations [29].

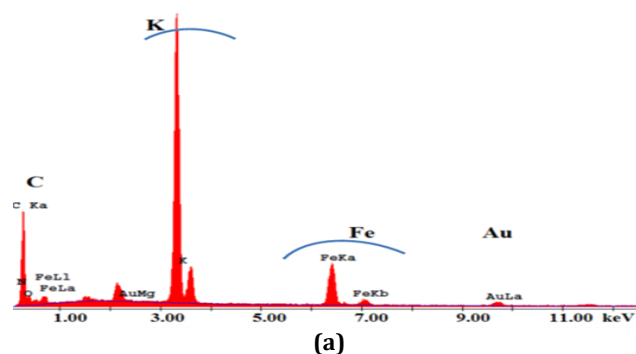
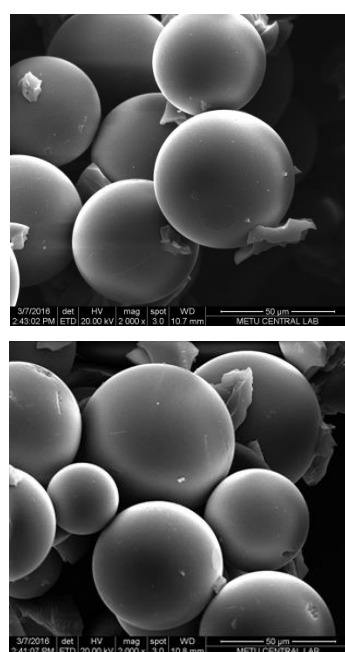
SEM-EDX results were presented in the Figure 2. Elemental analysis distributions and image were evaluated according to SEM-EDX. Images of two different supports were found to be similar. However, EDX results were found to be different. First of all, the observation of Fe peaks (~ 6.25 keV) in the EDX analysis of the two supports supported the coordinated covalent bonding of iron ions to the structure. EDX ZAF Quantification

(Standardless)/Element Normalized values were presented in Figure 2. SEM-EDX results show that the

Table 1. GPC, Elemental analysis and important IR vibration frequencies (cm^{-1}) of the modified spheres

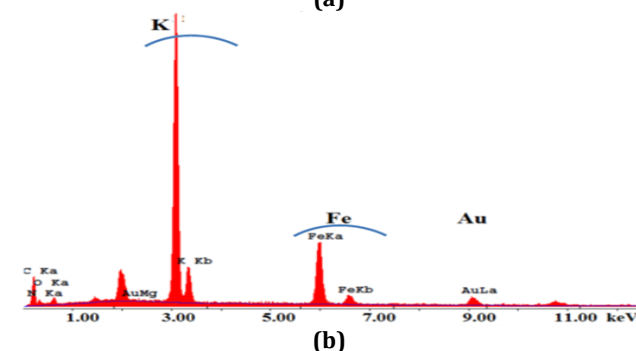
Symbol Suggested unit M_w , * M_w , M_n , (PDI)	Elemental analysis Found (Calcd.) (%)				IR vibration frequencies		
	C	H	N	Fe	$\nu-CH=N$ $\nu-CH / -C=C(arom)$	$\nu-C\equiv N$ $\nu Fe-C\equiv N$	$\nu Fe-N$ $\nu Fe-O$
(PS-N-Fe ²⁺) $C_{46}H_{50}N_2-([Fe(CN)_4L]K_3)_2$ L:-C ₇ H ₄ NO 1342, *930, 840, (1.11)	55.60 (54.54)	5.52 (4.02)	6.79 (7.30)	7.86 (8.35)	1633 3020 / 1479	2115, 2074, 2043 /510	504 no
(PS-N-Fe ³⁺) $C_{46}H_{50}N_2-([Fe(CN)_2L]K)$ L:-C ₇ H ₄ NO 817, *850, 826, (1.02)	80.51 (80.78)	6.83 (6.61)	7.23 (8.56)	6.18 (6.85)	1635 3015 / 1471	2113, 2074, 2043 /511	502 no

M_w^* : Weight average molar mass according to GPC analysis result, no: non observed



Element (%)

C: 44.19
N: 17.77
O: 3.55
K: 22.27
Fe: 8.07



C: 23.42
N: 13.57
O: 1.55
K: 32.72
Fe: 16.52

Figure 2. SEM-EDX results of supports; (a) (PS-N-Fe³⁺) and (b) (PS-N-Fe²⁺)

coordination of Fe^{2+} ions and Fe^{3+} ions are different for the same support. According to EDX data, the percentage of iron in structure $\text{PS-N-}([\text{Fe}(\text{CN})_4\text{L}]\text{K}_3)_2$ is higher than in structure $\text{PS-N-}([\text{Fe}(\text{CN})_2\text{L}]\text{K})$. This result is consistent with the elemental analysis in Table 1. It was seen that while 2 mol of Fe^{2+} ions was attaching per unit structure, 1 mol of Fe^{3+} ions is attached. As far as we could see from the sources, such a result is the first.

The reason for the different binding of Fe^{2+} ions and Fe^{3+} ions may be the difference in charge density. Fe^{3+} ions have a greater charge density than Fe^{2+} ions. This may have led to the formation of a tetradentate chelate structure with nitrogen (N) and oxygen (O) donor atoms in the structure of the support. (Figure 1b). Since the charge density of Fe^{2+} ions is smaller, N and O donor atoms in the same support have caused the formation of a bidentate structure. Thus, we can say that it is possible to bind 2 moles Fe^{2+} ions in the unit structure.

3.2. pH and temperature effect on the activity of free and immobilized GOD enzyme

To determine the effect of pH and temperature of the immobilized GOD enzyme, the method in Section 2.4. have been applied. The optimum activity values (pH and temperature) found are shown in Figure 3. In immobilization studies, since it will be easier to comparing research results, $\text{PS-N-}([\text{Fe}(\text{CN})_4\text{L}]\text{K}_3)_2$ and $\text{PS-N-}([\text{Fe}(\text{CN})_2\text{L}]\text{K})$ have defined as $(\text{PS-N-Fe}^{2+})\text{-GOD}$ and $(\text{PS-N-Fe}^{3+})\text{-GOD}$; respectively. Optimum pH values of immobilized enzymes were found to be 6 and 7 for $(\text{PS-N-Fe}^{2+})\text{-GOD}$ and $(\text{PS-N-Fe}^{3+})\text{-GOD}$, respectively.

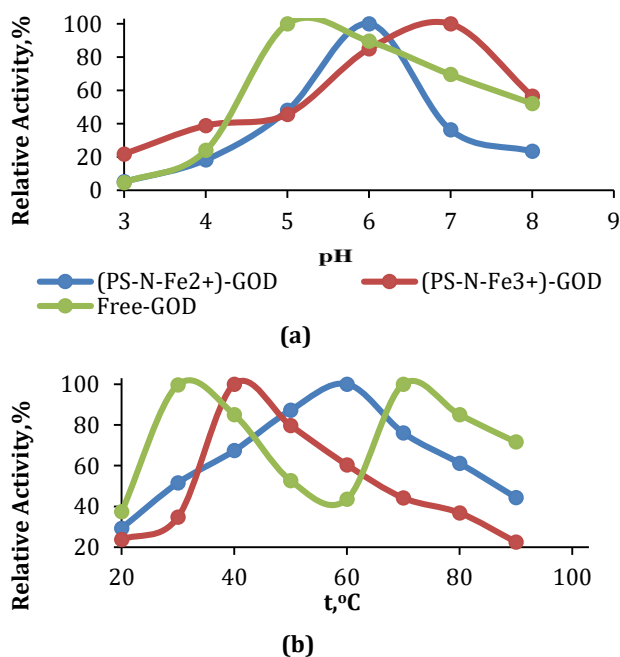


Figure 3. (a) Optimum pH and (b) Temperature for $(\text{PS-N-Fe}^{2+})\text{-GOD}$, $(\text{PS-N-Fe}^{3+})\text{-GOD}$ and Free GOD

Optimum temperature values of immobilized enzymes were found to be 60°C for $(\text{PS-N-Fe}^{2+})\text{-GOD}$ and 40°C for $(\text{PS-N-Fe}^{3+})\text{-GOD}$. As seen in Figure 3, while two different optimum temperatures were determined for the free enzyme, one optimum temperature was determined for $(\text{PS-N-Fe}^{2+})\text{-GOD}$ and $(\text{PS-N-Fe}^{3+})\text{-GOD}$. Among immobilized enzymes, the lowest activity was seen in $(\text{PS-N-Fe}^{3+})\text{-GOD}$ (90°C, 44.38%).

3.3. The substrate concentration effect, reusability and storage effect on the activity of free and immobilized GOD

In this study, two K_m values were calculated since GOD has two optimum temperatures. The K_m value at pH 7, 40 °C is 10.42 mM; K_m value at pH 6, 60 °C is 4.40 mM. K_m values of were found as 15.32 and 10.93 for (PS-N-Fe^{2+}) and (PS-N-Fe^{3+}) polymer immobilized enzymes, respectively (Figure 4). According to the K_m values, it may be said that the enzyme immobilized to the (PS-N-Fe^{3+}) coded polymer has more interest to the substrate. This result is better than our previous work [18,20,30]. V_{max} value at pH 7, 40 °C is 2.33 mM/min while it was found to be 4.15 mM/min at pH 6, 60 °C for free enzyme. V_{max} values was found to 10.72 mM/min and 5.53 mM/min for GOD immobilized to (PS-N-Fe^{2+}) and (PS-N-Fe^{3+}) respectively. As the load on the coordination structure increased, the enzyme's interest in the substrate increased. This interest is very close to that of free enzyme. When V_{max} values were compared with the free enzyme, it was observed that there was no significant change.

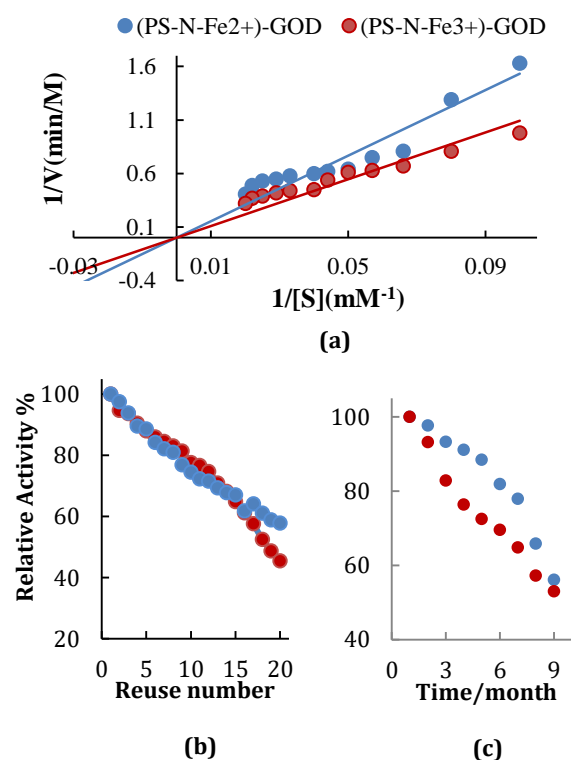


Figure 4. Lineweaver-Burk plot, reuse number and storage effect data for immobilized supports

Table 2. Optimum conditions and kinetic parameters for free and immobilized GOD.

Optimum conditions	Enzyme	<i>K_m</i> (mM)	<i>V_{max}</i> (mM/min)	Storage Stability (9th month)	Reusability (20 times)
pH 6.60 °C	Free-GOD	4.40	4.15	-	-
	(PS-N-Fe ²⁺)-GOD	15.32	10.72	56.13%	57.86%
pH 7.40 °C	Free-GOD	10.42	2.33	-	-
	(PS-N-Fe ³⁺)-GOD	10.93	5.53	52.95%	45.47%

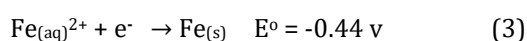
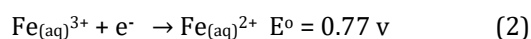
The results of the absorbance measurements at 504 nm, the % relative activity data against time are given in Figure 4 for reuse number and storage effect data. As a result of 20 repetitions, it showed that while GOD immobilized to (PS-N-Fe³⁺) preserved 45.47% of its activity, GOD immobilized to (PS-N-Fe²⁺) preserved 57.86% of its activity (Figure 4). These results are better than our previous studies [18, 30-34].

To be able to store an enzyme at room temperature without losing its activity is important. So storage effect has been investigated on the activity of immobilized GOD. When the immobilized and free enzyme have been stored for 9 month in a refrigerator at +4 °C.

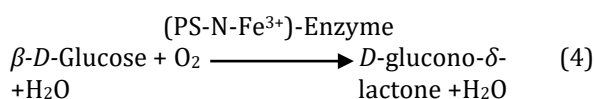
When the relative activities at the end of the 9th month are compared, the relative activities of (PS-N-Fe³⁺)-GOD and (PS-N-Fe²⁺)-GOD were found to be 52.95% and 56.13%, respectively. There is no obvious difference between them. However, the reason for the high relative activity of (PS-N-Fe²⁺) may be due to 2 moles iron ions in the structure. The storage stability of immobilized enzymes is higher than free enzymes.

4. Discussion and Conclusion

In summary, different optimum pH values were observed for immobilized enzyme. Different amino acid residues on active side of enzyme may play a role for each polymer; therefore, different optimum pH values may be observed. Increase in the charge of coordination structure result in decreased *K_m* values where no considerable change was seen in the *V_{max}* values. The important result of our research is that the *K_m* value (PS-N-Fe³⁺)-GOD is close to the free enzyme. The *K_m* value of (PS-N-Fe³⁺)-GOD is 50% greater than the *K_m* value of (PS-N-Fe²⁺)-GOD. As seen in the following potentials, possible reason of such a case is the larger reduction potential of Fe³⁺.



It can be thought that the electron in the (PS-N-Fe³⁺)-GOD contributes to the following reaction.



Fe³⁺ ions in (PS-N-Fe³⁺)-GOD may have had an accelerating effect on the separation of two electrons during the oxidation of glucose. This may have caused the enzyme substrate relationship to increase. Because Glucose oxidase (GOD) catalyzes the oxidation of β -D-glucose to D-glucono- δ -lactone by co-reducing the enzyme-bound flavin in the flavin adenine dinucleotide (FAD).

-CN⁻ ligands may also play a role in this mechanism. With the back-bonding of the -CN⁻ ligands, the transition of electrons in the d orbital to the empty π^* orbitals of the ligand is possible [35]. This transition may also contribute to *K_m* values.

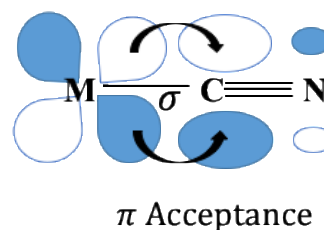


Figure 5. Back-bonding of -CN ligand and the transfer of electrons from the d orbital to the empty π^* orbitals of the ligand.

Acknowledgment

This study was funded by Gazi University Research Fund under Project No [05/2014-02].

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] Bocian, A., Szymanska, M., Brykczynska, D., Kubicki, M., Wałesa-Chorab, M., Roviello, G. N., Fik-Jaskółka, M. A., Gorczyński, A., Patroniak, V. 2019. New artificial biomimetic enzyme analogues based on iron(II/III) schiff base complexes: an effect of (Benz)imidazole organic moieties on phenoxazinone synthase and DNA recognition. *Molecules*, 24, 3173-3180.

- [2] Rahman, L. H., El-Khatib, R. M., Nassr, L. A. E., Abu-Dief, A. M. 2017. DNAbinding ability mode, spectroscopic studies, hydrophobicity, and in vitro antibacterial evaluation of some new Fe(II) complexes bearing ONO donors amino acid schiff bases. *Arab. J. Chem.*, 10, S1835-S1846.
- [3] Chen, H., Giri, N. C., Zhang, R., Yamane, K., Zhang, Y., Maroney, M., Costa, M. 2010. Nickel ions inhibit histone demethylase JMJD1A and DNA repair enzyme ABH₂ by replacing the ferrous iron in the catalytic centers. *J. Biol. Chem.*, 285, 7374-7383.
- [4] Abdel, L. H., Ismail, N. M., Ismael, M., Abu-Dief, A. M., Ahmed, E. A. -H. 2017. Synthesis, characterization, DFT calculations and biological studies of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cd(II) complexes based on a tetradentate ONNO donor schiff base ligand. *J. Mol. Struct.*, 1134, 851-862.
- [5] Gawali, S. L., Shelar, S. B., Gupta, J., Barick, K. C., Hassan, P. A. 2021. Immobilization of protein on Fe₃O₄ nanoparticles for magnetic hyperthermia application. *Int. J. Biol. Macromol.*, 166, 851-860.
- [6] Pushkarev, A. S., Solovyev, M. A., Grigoriev, S. A., Pushkareva, I. V., Voloshin, Y. Z., Chornenka, N. V., Belov, A. S., Millet, P., Kalinichenko, V. N., Dedov, A. G. 2020. Electrocatalytic hydrogen production using the designed hexaphenanthrene iron, cobalt and ruthenium(II) cage complexes as cathode (pre) catalysts immobilized on carbonaceous substrates. *Int. J. Hydrog. Energy.* 45, 26206-26216.
- [7] Hernández-Hernández, A. A., Aguirre-Álvarez, G., Cariño-Cortés, R., Mendoza-Huizar, L., Jiménez-Alvarado, R. 2020. Iron oxide nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in diagnosis and treatment of cancer. *Chem. Pap.* 74, 3809-3824.
- [8] Britt, R. D., Rao, G., Tao, L. 2020. Bioassembly of complex iron-sulfur enzymes: hydrogenases and nitrogenases. *Nat. Rev. Chem.* 4, 542-549.
- [9] Lubitz, W., Ogata, H., Rüdiger, O., Reijerse, E. 2014. Hydrogenases. *ACS Chem. Rev.* 114, 4081-4148.
- [10] Gail, E., Gos, S., Kulzer, R., Lorösch, J., Rubo, A., Sauer, M., Kellens, R., Reddy, J., Steier, N., Hasenpusch, W. 2011. Cyano compounds, inorganic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [11] DiCosimo, R., McAuliffe, J., Poulouse, A. J., Bohlmann, G. 2013. Industrial use of immobilized enzymes. *Chem. Soc Rev.* 42, 6437-6474.
- [12] Van Staveren, D. R., Metzler-Nolte, N. 2004. Bioorganometallic chemistry of ferrocene. *Chem. Rev.* 104, 5931-5985.
- [13] Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Narayanan, V., Kandaswamy, M., Varghese, T. L. 2013. Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene binder. *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 2517-2524.
- [14] Cheng, Z., Zhang, G., Fan, X., Bi, F., Zhao, F., Zhang, W. 2014. Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants. *Inorg. Chim. Acta.*, 421, 191-199.
- [15] Garrett, R. H., Grisham, C. M. 1999. *Biochemistry*. 2nd ed. Saunders College Publishing, pp 426-427.
- [16] Kayhan, S. 2013. Nanoplatfroms attached schiff bases by condensation method; investigation of Glucose oxidase enzyme as biocatalysts. M.S. thesis, Department of Chemistry, Gazi University Institute of Science, Ankara, Turkey.
- [17] Hasanoğlu Özkan, E., Sarı, N. 2020. Use of immobilized novel dendritic molecules as a marker for the detection of glucose in artificial urine. *J. Mol. Struct.*, 1201, 127134.
- [18] Kurnaz Yetim, N., Hasanoğlu Özkan, E., Sarı, N. 2017. Immobilization of GOx on Trp/Trp-Fc functionalized nanospheres: improved of reusability and stability. *GU J Sci*, 30, 114-122.
- [19] Gubitz, G., Kunssberg, E., Van Zoonen, P., Jansen, H., Gooijer, C., Velthorst, N. H., Fei, R. W. 1988. *Chemically Modified Surfaces* (Edt. Leyden, D. E., Collins, W. T.), London, Gordon and Breach, pp. 110-119.
- [20] Kurnaz Yetim, N., Hasanoğlu Özkan, E., Daniş, B., Tümtürk, H., Sarı, N. 2015. Research on the repeated use of novel ferrocene-tagged nanomaterial for determination of glucose. *Int. J. Polym. Mater.* 64, 888-893.
- [21] Bankar, S. B., Bule, M. V., Singhal, R. S., Ananthanarayan, L. 2009. Glucose oxidase-An overview. *Biotechnol. Ad.* 27, 489-501.
- [22] Ozdem, N., Hasanoğlu Ozkan, E., Sarı, N., Arslan, F., Tümtürk, H. 2014. Immobilization of glucose oxidase attached to new nanospheres including azomethine. *Macromol. Res.* 22, 1282-1287.
- [23] Kurnaz Yetim, N., Sarı, N. 2019. Novel dendrimers containing redox mediator: enzyme immobilization and applications. *J. Mol. Struc.* 1191, 158-164.
- [24] Rauf, A., İhsan, A., Akhtar, K., Ghauri, M. A., Rahman, M., Anvar, M. A., Khalid, A. M. 2006. Glucose oxidase immobilization on a novel cellulose acetate-polymethylmetacrylate. *J. Biotechnol.* 121, 351-360.

- [25] Donmez, S., Arslan, F., Sarı, N., Hasanoğlu Özkan, E., Arslan, H. 2017. Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase on a carbon paste electrode modified with microsphere-attached L-glycine. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 64, 745-753.
- [26] Shan, D., Zhu, M., Xue, H., Cosnier, S. 2006. Development of amperometric biosensor for Glucose based on a novel attractive enzyme immobilization matrix: calcium carbonate nanoparticles. *Biosens. Biyelectron.* 22, 1612-1617.
- [27] Nartop, D., Hasanoglu Özkan, E., Gündem, M., Çeker, S., Agar, G., Ogütçü, H., Sarı, N. 2019. Synthesis, antimicrobial and antimutagenic effects of novel polymeric-schiff bases including indol. *J. Mol. Struct.* 1195, 877-882.
- [28] Erdem, A., Ozkan, D., Meric, B., Kerman, K., Ozsoz, M. 2001. Incorporation of EDTA for the elimination of metal inhibitory effects in an amperometric biosensor based on mushroom tissue polyphenol oxidase. *Turk. J. Chem.* 2, 231-239.
- [29] Bozkır, E., Sarı, N., Ogutcu, H. 2012. Polystyrene containing carbinolamine/ azomethine potentially useful as antimicrobial agent: synthesis and biological evaluation. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22 (5) 1146-1155.
- [30] Antepli, E., Sarı, N. 2015. Spectroscopic analysis and the excellent reusability of sphere-capped ferrocene in the oxidation of glucose oxidase. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 44 (5) 1311-1317.
- [31] Hasanoğlu Özkan, E., Kurnaz Yetim, N., Nartop, D., Sarı, N. 2015. Influence of load on the recycling stability of nanospheres attached platinum ion for determination of glucose. *J. Ind. Eng. Chem.* 25, 180-185.
- [32] Nartop, D., Demirel, B., Güleç, M., Özkan, E. H., Yetim, N. K., Sarı, N., Çeker, S., Öğütçü, H., Açar, G. 2019. Novel polymeric microspheres: synthesis, enzyme immobilization, antimutagenic activity and antimicrobial evaluation against pathogenic microorganisms. *J Biochem Mol Toxicol.* 34 (2):e22432.
- [33] Ogutcu, H., Yetim, N. K., Özkan, E. H., Eren, O., Kaya, G., Sarı, N., Dişli, A. 2017. Nanospheres capped Pt(II) and Pt (IV): synthesis and evaluation as antimicrobial and antifungal Agent. *Pol. J. Chem. Technol.* 19 (1), 74-80.
- [34] Kurnaz Yetim, N., Hasanoğlu Özkan, E., Sarı, N. 2019. Enzyme immobilization and optimization on polymeric nanospheres. *SDU Faculty of Arts and Sciences J. Sci.* 14(1), 97-104.
- [35] Miessler, G. L., Fischer, P. J. 2013. *Inorganic Chemistry*, 5th ed., ISBN-10: 0-321-81105-4, ISBN-13: 978-0-321-81105-9, pp. 385-390

Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu Özelinde Sürdürülebilir Bir Retrofit Önerisi: Yağmur Suyu Toplama Sistemi

Doğukan KARATAŞ^{*1}, Kutluğ SAVAŞIR¹

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Mimarlık Bölümü, 35410, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 01.02.2023, Kabul / Accepted: 16.07.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Anahtar Kelimeler

Yağmur suyu toplama sistemi,
Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu,
İklim değişikliği,
Sürdürülebilirlik,
Su

Öz: İklim değişikliği krizi su ile direkt bağlantılıdır ve her geçen gün etkileri daha da endişe verici boyutlara ulaşmaktadır. Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artış göstermesi su talebini de aynı oranda yükseltmektedir. Küresel bazda ülkelerde yaşanan su stresi ve su kıtlığı problemlerine çözüm oluşturmak amacıyla su tüketimlerinin düşürülmesi ve alternatif su kaynaklarına yönelim önemli bir noktada yer almaktadır. Kentler içerisinde büyük alan kaplayan spor yapıları olan stadyumların bu noktada çevresel etkileri ve su tüketimleri de önemli boyutlara ulaşmaktadır. Bu çalışmada, İzmir ili Konak ilçesinde bulunan Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu'nun sürdürülebilirliğini geliştirmeye yönelik yağmur suyu toplama sisteminin olası imkanları ve önemi vurgulanmaktadır. Çalışmada, stadyum çatısından toplanabilecek yağmur suyu verimi ile seyirci, oyuncu ve çalışan kullanımına ek olarak çim saha sulaması sonucunda oluşan yıllık su tüketimi değeri hesaplanmış bu doğrultuda yağmur suyu toplama sisteminin etkinliği değerlendirilmiştir.

A Sustainable Retrofit Proposal for the Alsancak Mustafa Denizli Stadium: Rainwater Collection System

Keywords

Rainwater collection system,
Alsancak Mustafa Denizli Stadium,
Climate change,
Sustainability,
Water

Abstract: Climate change crisis is directly related to water and its effects are growing more worrisome every day. The rapid growth in the world population increases the demand for water at the same rate. To address the issues of water stress and water scarcity in countries, it is crucial to cut water usage globally and use alternate water sources. At this point, stadiums, which are big sports structures that take up a lot of space in cities, have considerable environmental consequences and water usage. In this study, the possibilities and significance of a rainwater collection system to improve the sustainability of the Alsancak Mustafa Denizli Stadium, located in the Konak district of İzmir, are highlighted. The rainwater yield that can be harvested from the stadium roof was calculated. The effectiveness of the rainwater collection system was evaluated in line with the annual water consumption value resulting from the use of spectators, players and employees and the grass field irrigation.

1. Giriş

Global çerçevede tüm ekosistemler ve canlılar için temel hayat kaynağı olan su, ülkeler için toplumsal ve ekonomik açıdan kalkınmanın önemli bir bileşenidir [1]. Su, her ne kadar döngü içerisinde olan yenilenebilir bir kaynak olsa da yaygın kullanımına aksine sonsuz bir değer değildir. Dünya nüfusu, yüz yıllık bir süreç içerisinde dört kat artmış ve 2020 yılı itibariyle sekiz milyar kişiye yaklaşmıştır. Bu sayının 21.

yüzyılın sonunda on bir milyar kişiye kadar ulaşması beklenmektedir [2]. Hem yerel hem de küresel ölçekte artan nüfus ve buna bağlı olarak gelişen ekonomik etkinlikler, pek çok sektörde suya duyulan gereksinimin artmasına ve temiz su kaynaklarının tükenmesine yol açmaktadır. Bu durum içerisinde fiziksel, yönetsel, piyasa bazlı ve teknolojik açıdan birçok riski de beraberinde getirmektedir [3].

*İlgili yazar: dogukan.karatas24@gmail.com

Türkiye’de de durum dünyadakine benzer bir şekilde seyretmektedir. 2020 yılında Türkiye’de kişi başına düşen yıllık su miktarı 1.339 m³tür [4]. Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK]’nin verilerinde belirttiği üzere, ülkenin nüfusu 2040 yılında 100.331.233 kişiye ulaşacaktır [5]. Nüfustaki bu hızlı artış suya duyulan talebi de aynı oranda artıracaktır. Bu projeksiyonda yıllık su miktarının 1.120 m³/kişi olması öngörülmektedir [6]. 1989 yılında İsviçreli bilim insanı Malin Falkenmark tarafından geliştirilen ve herhangi bir ülke veya bölgedeki kişi başına yıllık su tüketiminin ölçümünü içeren Falkenmark Göstergesi ’ne göre; bu değer yıllık 5.000 m³/kişi ve üzerindeyse o ülke/bölge su zengini olarak belirtilmektedir. Yıllık 1.000-1.700 m³/kişi arasındaki değerler su stresli bir ülke/bölgeyi göstermektedir. Yıllık 500-1.000 m³/kişi arasındaki değerler kıtlık sınıfına girerken, 500 m³/kişi altında kalan değerlere sahip ülke/bölgelerin kesin kıtlık yaşaması öngörülmektedir [7][8]. Bu indekse göre Türkiye, mevcut konumunda su stresli altında olan, hızla artan nüfusu ve iklim değişikliğinin olumsuz etkileriyle birlikte su kıtlığı yaşamaya doğru ilerleyen bir ülke konumundadır.

İklim değişikliği sadece çevresel bir sorun değil, aksine çok boyutlu ve komplike bir durumdur. 20. yüzyılın sonlarına doğru ortaya çıkan ve sürekli gelişmeye devam eden sürdürülebilirlik ve sürdürülebilir kalkınma kavramının başlıca konularından olan iklim değişikliği, dünyanın su varlığını kısıtlamakta, mevcut su kalitesini düşürmekte ve dünya çapında etkili olma olasılığına sahip bir su kıtlığı yaratmaktadır. Nüfus artışları, orantısız göç hareketleri, düşük toprak kalitesi, doğal arazilerin yapısının değiştirilmesi ve buna bağlı olarak ekolojik dengesizlik ve biyoçeşitliliğin azalması gibi faktörler iklim değişikliğinin oluşturduğu tehditlere ek olarak karşımıza çıkmaktadır [9]. Enerji, planlama, tarım, sanayi, finans vb. birçok sektörde etkisini gösteren bu problemler, yöneticiler ve karar vericiler tarafından iyi analiz edilerek toplumsal ölçekte sürdürülebilir su politikaları ve kalkınma odaklı çözüm önerileri geliştirilmelidir [10].

Küresel bazda yaşanan su stresli ve su kıtlığı problemlerine çözüm oluşturmak amacıyla su tüketimlerinin düşürülmesi ve alternatif su kaynaklarına yönelim önem kazanmaktadır. Kolektif bir bilinç ile ilerlemesi gereken bu çözümlerden ıslak hacim tesisatlarında su tasarruflu ekipmanların tercih edilmesi, bunların kullanımı sonucunda atığa dönüşen suyun gri su olarak yeniden sisteme kazandırılması ve bu çalışmanın da konusunu oluşturan yağmur suyu toplama sistemleri ön plana çıkmaktadır [11]. Su zengini olan ülkelerde yağmur suyu yer altı sularını beslemek için toplanırken, su stresli veya kıtlığı altında olan ülkelerde yapılarda kullanılarak şebeke suyunun

üzerindeki yükü azaltmakta ve kaynakların kullanımını minimize etmeye yardımcı olmaktadır [12].

Stadyumlar, belirli bir süre içerisinde çok fazla sayıda kullanıcıya ev sahipliği yapan, kentler içerisinde büyük alan kaplayan spor yapılarıdır. Hem yapısal ölçekte hem de kentsel ölçekte büyük yapılar olan stadyumların çevresel etkileri de aynı oranda büyüktür. Özellikle günümüz dünyasının içinde bulunduğu ekolojik problemler dikkate alındığında, belirli bir süre içerisinde binlerce kişiye hizmet veren bu sebeple çok fazla kaynak tüketimi oluşturan stadyumların çevresel etkilerinin ve tüketimlerinin azaltılması ile enerji etkinliklerinin artırılması büyük önem taşımaktadır [13]. Temiz, çevre dostu ve sürekli kendini yenileyen enerji kaynaklarının stadyumlara entegrasyonu ile hem yeni inşa edilecek hem de tadilatı yapılacak mevcut stadyumlarda yapı yaşam döngüsü boyunca daha sürdürülebilir bir tasarım ve işletme performansı sağlamak mümkündür.

Çalışma kapsamında ele alınan Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu (AMDS), İzmir ilinin Konak ilçesi, Umurbey Mahallesi, 1445 ada ve 34 parselinde yer alan 15.000 kişilik kapasiteye sahip bir spor yapısıdır [14]. Türkiye’deki en üst futbol organizasyon seviyesi olan Spor Toto Süper Lig’deki ilk maçın oynandığı ve ilk golün atıldığı AMDS, İzmir’in en eski stadyumlarından biri olma özelliğine de sahiptir. Çalışmanın amacı, AMDS’nin sürdürülebilirliğini geliştirmeye ve iklim değişikliğinin etkisiyle artan su problemlerinin önüne geçmeye yönelik bir çözüm önerisi olarak yağmur suyu toplama sisteminin olası imkan ve faydalarını tespit edip, sistemin etkinliğini değerlendirerek, önemini stadyumlardan hareketle tüm yapılar için vurgulamaktır. Yapının İzmir ilinde olması, yakın zamanda yıkılıp yeniden yapılmış olması ve stadyum kimliğinin getirdiği büyük bir ölçeğe sahip olması seçimi üzerinde etkili olan özelliklerindedir.

Yağmur Suyu Toplama Sistemleri’nin yapılarda kullanılması konusunda birçok yayın bulunmasına rağmen, İzmir koşullarını inceleyen iki makale mevcuttur. Genel olarak çalışmalar üniversite kampüsleri ve müstakil/toplu konutlar ile sınırlı kalmış, stadyumlar ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır (Tablo 1). Bu makalenin özgün değeri bu noktada önem kazanmaktadır. Önceki çalışmalardan referansla İzmir ve Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu özelinde yoğunlaşan çalışmanın sonraki çalışmalar için farklı bir perspektif oluşturarak literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Tablo 1. Yağmur Suyunun Yapılarda Kullanılması ile İlgili Yayınlar

Yazar/lar	Yıl	Başlık
Kantaroğlu, Ö. [15]	2009	Yağmur Suyu Hasadı Plan ve Hesaplama Prensipleri

Aladenola, O. O., Adeboye, O. B. [1]	2010	Assessing the Potential for Rainwater Harvesting
Rahman, A., Dbais, J., Imteaz, M. [16]	2010	Sustainability of Rainwater Harvesting Systems in Multistorey Residential Buildings
Şahin, N. İ., Manioğlu, G. [17]	2011	Binalarda Yağmur Suyunun Kullanılması
Rostad, N., Montalto, F. [18]	2012	Rainwater Harvesting: Using Urban Roof Runoff for Residential Toilet Flushing
Rahman vd. [19]	2014	Sustainability of Rainwater Harvesting System in terms of Water Quality
Dündar, O., Özölçer İ. H., Ünal Ş. V. [20]	2015	Bülent Ecevit Üniversitesi Sağlık Kampüsü Yağmur Suyu Sistemi Teknik ve Ekonomik Analiz
Harb, R. [21]	2015	Assessing the Potential of Rainwater Harvesting System at the Middle East Technical University – Northern Cyprus Campus
Dadhich, G., Mathur, P. [22]	2016	A GIS Based Analysis for Rooftop Rain Water Harvesting
Yalılı Kılıç, M., Abuş, M. N. [23]	2018	Bahçeli Bir Konut Örneğinde Yağmur Suyu Hasadı
Çetinkaya, A. [24]	2019	Sürdürülebilir Yağmur Suyu Depolama Yöntemleri: Muğla Yöresi Kırsal Sarnıçlarının Araştırılması ve MSKÜ Merkez Yerleşkesi için Alternatif Çözüm Önerilerinin Geliştirilmesi
Hajjar, H., Kılınç, İ. K., Ülker, E. [25]	2020	Rainwater Harvesting Potential in Public Buildings: A Case Study in Katip Celebi University
Hammes, G., Ghisi, E., Padilha, L. [11]	2020	Water End-Uses and Rainwater Harvesting: A Case Study in Brazil
Konyalı Dereli, C., Çay, R.D. [26]	2020	Sürdürülebilir Yağmursuyu Yönetimi Kapsamında Yeşil Altyapı Sisteminin Değerlendirilmesi: Fırınları TOKİ Konutları (Edirne) Yerleşimi İçin Bir Öneri
Śłyś, D., Stec, A. [27]	2020	Centralized or Decentralized Rainwater Harvesting Systems: A Case Study
Üstün, G. E., Can, T., Küçük, G. [12]	2020	Binalarda Yağmur Suyu Hasadı
Çaylı, A. [28]	2021	Kümeslerin Su Gereksiniminin Yağmur Suyu Hasadından Karşlanması Üzerine Bir Araştırma: Kahramanmaraş Örneği
Demirhan, E. [29]	2021	Yeşil Çatılarda Yağmur Suyu ve Güneş Enerjisi Sistemlerinin Sakarya Üniversitesi'ndeki Kazan Dairesi Binasında Uygulanması
Kalıpcı, E., Başer, V., Genç, N. [30]	2021	Coğrafi Bilgi Sistemi Kullanarak Yağmur Suyu Hasadının Değerlendirilmesi: Giresun Üniversitesi Kampüs Örneği
Sevimli, A. [31]	2021	Sürdürülebilir Yağmur Suyu Yönetimi Uygulamaları: Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Kampüsü Örneği
Temizkan, S., Tuna Kayılı, M. [32]	2021	Yağmur Suyu Toplama Sistemlerinde Optimum Depolama Yönteminin Belirlenmesi: Karabük Üniversitesi Sosyal Yaşam Merkezi Örneği
Çakar, H. [33]	2022	İzmir İli Koşullarında Bahçeli Bir Sitenin Yağmur Suyu Hasadı Potansiyelinin Değerlendirilmesi
Yalılı Kılıç, M., Adalı, S. [34]	2022	Alışveriş Merkezi Örneğinde Yağmur Suyu Hasadı

2. Materyal ve Metot

Yağmur suyunun toplanması, arazi ve çatı üzerinden olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada, çatı üzerinden yağmur suyunun toplanması üzerinde durulmaktadır. AMDS'ye kurulacak bir Yağmur Suyu Toplama Sistemi (YSTS) uygulaması ile çatı yüzeyinden toplanacak yağmur suyu veriminin hesaplanması yapılarak, bu doğrultuda yapı içerisindeki işlevlerin ve çim sahanın su ihtiyacının karşılanma potansiyeli incelenmiştir.

YSTS'nin yapılara entegrasyonu için bazı hesapların yapılması, kurulum ve işleme bu hesaplar doğrultusunda geçilmesi gerekmektedir. Öncelikle stadyum çatısına düşen yağmur suyunun verimi hesaplanmalı, sistem bileşenleri bu değer doğrultusunda belirlenmelidir. Aşağıda verilen eşitlik (1) ile, İzmir yağış verileri doğrultusunda çatı yüzeyinden toplanan yağmur suyunun hesabı yapılmıştır.

$$Q = A \times i_y \times c \times e \quad (1)$$

Q = Çatı yüzeyinden toplanan toplam yağmur suyu miktarı (l)

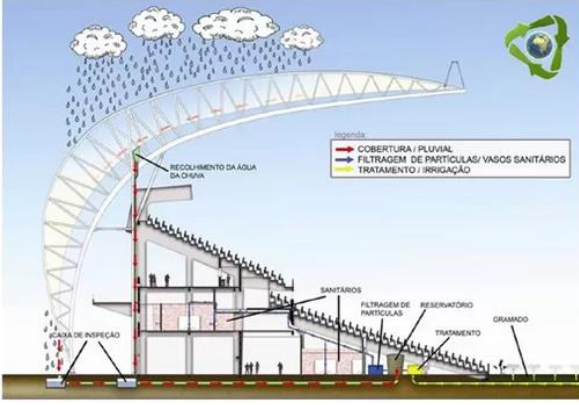
A = Yağmur suyunun toplanacağı çatı alanı (m^2)

i_y = Bölgeye düşen yıllık yağış miktarı toplamı (l/m^2)

c = Çatı akış katsayısı

e = Filtre etkinlik katsayısı

Eşitlikten hareketle ilk olarak AMDS verimli çatı alanı, Autodesk AutoCAD programı yardımıyla hesaplanmış ardından Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden İzmir iline ait periyodik yağış değerleri elde edilmiştir. Çatı akış katsayısı ve filtre etkinlik katsayısı, Deutsches Institut Normung [DIN] 1989 standartlarında belirtilen katsayılar ve çatı yüzeyinden toplanan toplam yağmur suyu miktarının hesaplanmasında bu değerler sabit olarak kullanılmıştır [35]. Sonuç olarak, AMDS'de seyirci, oyuncu ve çalışan kullanımına ek olarak çim saha sulaması ile oluşan yıllık su tüketimi değeri hesaplanmış bu doğrultuda YSTS'nin etkinliği değerlendirilmiştir.



Şekil 3. Beira-Rio Stadyumu'nda YSTS kullanımı [56]



Şekil 4. Maracanã Stadyumu'nda YSTS kullanımı [57]

3. Bulgular

Çalışmada yağmur suyu verimi hesabı yapılabilmesi için eşitlikte gerek duyulan değerlerden ilki, yağmur suyunun toplanacağı verimli çatı yüzey alanıdır. AMDS'nin kuşbakışı görünümü ve çatı planı Şekil 5 ve 6'da verilmiştir.



Şekil 5. AMDS kuşbakışı görünümü

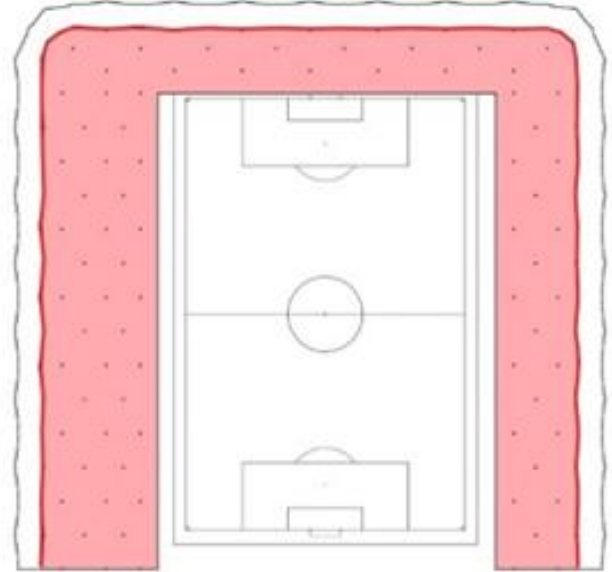
AMDS'de yağmur suyunu tahliye etmek amacıyla sifonik sistemde kullanılan süzgeçlerin bittiği yerde çatıyı çevreleyen 10 cm yüksekliğinde bir su tutucu membran perde uygulaması yapılmıştır. Çatıda kullanılan süzgeçler ve su tutucu membran perdenin

plan üzerinde gösterimi ile verimli çatı alanı Şekil 7'de belirtilmiştir.



Şekil 6. AMDS çatı planı

Çatının yağmur suyunu karşıladığı alan bulunurken bu çerçeve içerisinde kalınmış, verimli alan hesabı Autodesk AutoCAD programı ile 7500 m² olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. Yağmur suyunu toplamak için verimli çatı alanı

Verimli çatı alanı hesaplandıktan sonra İzmir iline ait yağış değerleri, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden elde edilen veriler doğrultusunda incelenmiş ve 1938-2021 ölçüm periyodunda ortalama yağışlı gün sayısının 84,2, yıllık ortalama yağış miktarının 713,8 mm (713,8 l/m²) olduğu bilgisine ulaşılmıştır (Tablo 2) [37].

Tablo 2. İzmir Yağış Değerleri (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2022)

Ölçüm Periyodu (1938-2021)		
Aylar	Ortalama Yağışlı Gün Sayısı	Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)
Ocak	12,82	136,9
Şubat	11,47	102,9
Mart	10,47	75,8
Nisan	7,47	46
Mayıs	6,82	31,5
Haziran	4,06	12,3
Temmuz	0,29	4,1
Ağustos	0,71	5,6
Eylül	2,76	15,3
Ekim	5,59	44,6
Kasım	8,82	92
Aralık	12,88	146,8
YILLIK	84,2	713,8

Çatı akış katsayısı (c), yağmur suyunun toplanacağı çatının yüzeyi ile ilişkili bir parametredir [42]. Geri dönüştürmek ve yeniden kullanmak üzere çatıya düşen yağmur suyunun tümünün kullanım için uygun olmadığını ve her çatı malzemesine özgün bir değer oranında kayıp yaşanacağını ifade etmektedir [33]. Çatı akış katsayısı, DIN 1989'da belirtildiği üzere çatının yapıldığı malzemeye ve bu malzemenin özelliklerine göre farklılık göstermektedir. AMDS'nin çatı ve cephe kaplamasında PVC membran kullanılmıştır [45]. PVC membranın çatı akış katsayısı değeri 0,85-0,9 arasında yer almaktadır [46]. AMDS için bu değer ortalama olarak 0,875 olarak alınmıştır.

Filtre etkinlik katsayısı (e) ise, yağmur suyunun çatıya düştükten sonra, fiziksel kirleticilerden ayrıştırılması adına sistemde yer alan filtrenin işlevini yerine getirirken tuttuğu su miktarının değeridir [23]. DIN 1989'a göre bu katsayı standart bir değer olmak üzere ifade edilmiş ve 0,9 olarak belirtilmiştir.

Bu değerler doğrultusunda AMDS için yağmur suyu verimi, eşitlik (1) ile;

$$Q = 7500 \text{ m}^2 \times 713,8 \text{ l/m}^2 \cdot \text{yıl} \times 0,875 \times 0,9$$

$$Q = 4.215.881,25 \text{ l/yıl} = 4.215,8 \text{ m}^3/\text{yıl} \quad \text{olarak hesaplanmıştır.}$$

YSTS için ihtiyaç duyulan depo hacmi aynı eşitlikte, yağış miktarının en çok olduğu ay baz alınarak hesaplanmaktadır.

$$V = A \times i_a \times c \times e \quad (2)$$

V = Sistem için gerekli depo hacmi (l)

A = Yağmur suyunun toplanacağı çatı alanı (m^2)

i_a = Bölgeye düşen yıllık yağış miktarının maksimum olduğu aydaki değer (l/m^2)

c = Çatı akış katsayısı

e = Filtre etkinlik katsayısı

Eşitlikten (2) yola çıkılarak, AMDS'ye YSTS kurulumu için gerekli olan depo hacmi;

$$V = 7500 \text{ m}^2 \times 146,8 \text{ l/m}^2 \times 0,875 \times 0,9$$

$$Q = 867.037,5 \text{ l} \approx 867 \text{ m}^3 \quad \text{olarak hesaplanmıştır.}$$

Stadyumlar, kültürel etkinlik mekanlarından farklı olarak yıl içerisinde ülkelerin spor liglerinin programları doğrultusunda işlevlendirilmektedir. AMDS, Türkiye Futbol Federasyonu [TFF] 2021-2022 sezonunda yerel futbol organizasyonlarının en üst seviyesinde bulunan Spor Toto Süper Lig'de yer almasına karşın 2022-2023 Sezonu için bir alt lige düşen Altay Spor Kulübü'ne hizmet vermektedir. 13 Ağustos 2021 tarihinde başlayan Spor Toto Süper Lig 2021-2022 sezonu 22 Mayıs 2022 tarihinde otuz sekiz haftalık etkinlik takvimini tamamlamıştır [47]. Yirmi futbol takımından oluşan ligde her takım iki haftada bir olmak üzere on dokuz kez kendisine tahsis edilen stadyumda maçlarını oynamaktadır. İki farklı takımın aynı stadyumu kullandığı ek durumlarda bu sayı iki katına çıkabilmektedir. Yalnızca Altay Spor Kulübü'ne ev sahipliği yapan 15.000 kişilik kapasiteye sahip AMDS'de 2021-2022 sezonu için on dokuz maçlık ortalama seyirci sayısı 4.105 olarak ifade edilmektedir [48]. Stadyumun yıllık su ihtiyacı hesaplanırken, her organizasyon için tam kapasite çalıştığı varsayılmış ve maç günleri için 15.000 kişilik su ihtiyacı belirlenmiştir. ABD eyaleti Kuzey Karolina'da bir hükümet kuruluşu olan Kuzey Karolina Çevre Kalitesi Departmanı (The North Carolina Department of Environmental Quality) tarafından hazırlanan Baseline Water Consumption Worksheet'te belirtilen tesisler için su tüketimleri tahminlerine göre stadyumlar için koltuk başına 18,92 litre su tüketimi gerçekleştirilmektedir [49]. İller Bankası tarafından hazırlanan İçme Suyu Tesisleri Etüt, Fizibilite ve Projelerinin Hazırlanmasına Ait Teknik Şartname'de ise evsel olmayan birimlerde özel su ihtiyacı olarak stadyumlar hakkında bir bilgi olmamasına karşın sinema/tiyatro için koltuk başına su tüketimi 20 litre olarak belirtilmektedir [50]. AMDS'de maç günü 45 dakikadan oluşan iki devreye sahip bir organizasyon düzenleneceği göz önüne alınırsa bu değer stadyumlar için de benzer bir şekilde oluşacağı ön görülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda, stadyumda seyirciler açısından oluşan su tüketim miktarı;

Bir etkinlik günü için,

$$15.000 \times 18,92 = 283.800 \text{ l} = 283,8 \text{ m}^3$$

Yıllık,

$$283.800 \times 19 = 5.392.200 \text{ l} = 5.392 \text{ m}^3$$

olarak hesaplanmıştır.

Seyirci kaynaklı su tüketiminin yanında stadyum için diğer bir su tüketim parametresi oyun sahası sulamasıdır. AMDS'nin mevcut durumda çim saha sulaması, stadyum yıkılmadan önce de işlevini gerçekleştiren ve korunarak yeni stadyuma da entegre edilen sondaj kuyusu yardımıyla yeraltı su kaynaklarından sağlanmaktadır [51]. Fédération Internationale de Football Association [FIFA], futbol sahasının sulanması için gerekli su miktarını m^2 başına 0,4 litre olarak belirtmiştir [52]. AMDS'de çim

saha, Avrupa standartları gereğince 105×68 m ölçülerindedir. Bu doğrultuda, toplamda 7.140 m² saha alanında günlük sulama için harcanan su miktarı;

$$7.140 \times 0,4 = 2.856 l = 2,85 m^3$$

olarak hesaplanmıştır.

Yıllık saha sulaması için ihtiyaç duyulan su miktarını hesaplarırken Tablo 2’de yer alan yıllık toplam yağışlı gün sayısını bir yıldaki toplam gün sayısından çıkararak değerlendirmek en doğru sonucu verecektir. Buna göre;

Saha sulaması için yıllık tüketim miktarı,

$$2.856 \times (365 - 84,2) = 801,96 m^3$$

olarak hesaplanmıştır.

Spor Toto Süper Lig’de bir futbol takımı maçlara 11 adet as oyuncu ve 7 adet yedek oyuncu olmak üzere 18 oyuncu ile çıkmaktadır. Maç günlerinde iki takımın tüm oyuncularının (36 kişi) düş ihtiyacını karşılayacağı düşünülürse, bu miktar göz ardı edilmeyecek bir tüketime işaret etmektedir. Normal bir su basıncı ile bir duşta dakikada 11-27 litre arasında su tüketimi gerçekleşmektedir [15]. Hesaplama için kullanılan değer, sistemi uç sınırlara göre düzenlemek adına 27 litre olarak alınmıştır. Kişi başına ortalama duş süresi 10 dakika olarak değerlendirilmiştir. Buna göre maç günlerinde oyuncuların su tüketimi;

Bir etkinlik günü için,

$$36 \times 27 \times 10 = 9.720 l = 9,72 m^3$$

Yıllık,

$$9.720 \times 19 = 184.680 l = 184,68 m^3$$

olarak hesaplanmıştır.

Seyirciler ve oyunculara ek olarak stadyum bünyesinde sürekli ve belirli zamanlarda görevlendirilen çalışanların da su tüketimleri hesaplanmıştır. Stadyumda 10 güvenlik görevlisi, 2 çim bakım sorumlusu, 1 tesis amiri, 1 tesis teknik sorumlusu, 3 temizlik görevlisi ve 2 memur olmak üzere toplam 19 adet sürekli çalışan bulunmaktadır. Bu sayıya organizasyon günlerinde TFF, kulüp ve protokol istekleri doğrultusunda ortalama 30 kişi eklenmektedir [53]. İller Bankası tarafından hazırlanan İçme Suyu Tesisleri Etüt, Fizibilite ve Projelerinin Hazırlanmasına Ait Teknik Şartname’de çalışanlar için günlük su tüketimi 60 litre olarak belirtilmiştir [50]. ISISAN, büro ve işyerleri için kişi başı günlük su tüketimini - stadyumların organizasyon olmayan günlerde bir ofis/işyeri gibi çalıştığı düşünülürse - 40-60 litre arasında ifade etmektedir [54]. Hesaplama için kullanılan değer, sistemi uç sınırlara göre düzenlemek adına 60 litre olarak alınmıştır. Bu veriler ve edinilen bilgiler doğrultusunda AMDS’de çalışanlar tarafından gerçekleştirilen su tüketim miktarı;

Yıllık sürekli çalışan tüketimi,

$$19 \times 60 \times 365 = 416.000 l = 416 m^3$$

Yıllık ek çalışan tüketimi,

$$30 \times 60 \times 19 = 34.200 l = 34,2 m^3$$

Yıllık toplam çalışan tüketimi,

$$416 m^3 + 34,2 m^3 = 450,2 m^3$$

olarak hesaplanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Hem dünyada hem de Türkiye’de yaşanan ve yaşanabilecek su problemlerini önlemenin yolu, su kaynaklarını korumak ve alternatif kaynaklar oluşturmaktan geçmektedir. Bu çalışmada AMDS’ye uygulanabilecek sürdürülebilir bir retrofit önerisi olarak potansiyeli incelenen YSTS, alternatif bir su kaynağı konumunda, yapılarda kullanımının teşvik edilmesi ve tüm sistemle beraber tasarlanması gereken bir yaklaşımdır. Hem sürdürülebilir bir kalkınma sağlamak hem de yaşam kaynağımızı korumak için bu tip uygulamaların yaygınlaşması gerekmektedir.

Çalışma kapsamında ele alınan AMDS de dahil olmak üzere, büyük ölçekli yapılar olmalarından dolayı tüm stadyumların çatıları da bu yapıların üstünü kapatmak için büyük bir alan kaplamaktadır. Sürdürülebilir bir yaklaşımla dünyanın farklı bölgelerinde sürdürülebilirlik kaygısıyla tasarlanan stadyumların çatılarında fotovoltaiik panel uygulamaları ve bu çalışmanın da konusunu oluşturan YSTS ile büyük alanlar, verimsiz halden etkin konuma getirilebilmektedir.

Yapılan hesaplamalara göre AMDS’de yıllık su tüketimi; seyirci, oyuncu ve çalışan kullanımına çim saha sulaması dahil edildiğinde toplam 6.828,84 m³ olarak bulunmuştur. YSTS ile yağmur suyundan elde edilebilecek yıllık su miktarı ise 4.215,8 m³ olarak hesaplanmıştır. Buna göre stadyuma kurulacak bir YSTS ile yıllık su ihtiyacının %61,73’ü yağmur suyundan karşılanarak sistem içerisinde kullanılabilir olacaktır. Bu değerden yola çıkılarak AMDS’de verimli bir YSTS kurulması ile yapı bazında gerçekleşen su tüketiminin büyük ölçüde sistem sayesinde geri kazanılacağı ve sürdürülebilirlik noktasında etkin bir rol alınacağı düşünülmektedir. Hesaplanan değerler doğrultusunda stadyumda oyun sahasının sulama ihtiyacı yıllık 801,96 m³ olarak bulunmuştur. YSTS sayesinde bir yılda elde edilen yağmur suyunun yalnız saha sulaması için kullanılsa dahi, stadyumun 5,25 yıllık saha sulaması ihtiyacını karşılayacağı görülmektedir. Yağmur suyunun klozet/pisuarlarda, çim saha sulamasında ve yıkama/temizlik işlerinde kullanılmasının yanı sıra kimyasal filtreler ile lavabo ve duşlarda da etkin bir uygulama gerçekleştirilebilmektedir. Bunlara ek olarak hesaplanan tüketim değerlerinden en yüksek seviyede olan yıllık seyirci su tüketiminin azaltılmasına yönelik alınacak tedbirler ile %61,73’lük değerinin daha üst seviyelere çıkabileceği ve çalışma

kapsamında sunulan retrofit önerisine katkı sağlayacağı öngörülmektedir. Bu açıdan YSTS'nin AMDS için önemli ve avantajlı bir uygulama olduğu kanısına varılırken, sadece stadyum için değil kent için de önemli bir farkındalık yaratması açısından dikkate değer bir noktada yer alacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma için yapılan kişisel görüşmeler doğrultusunda Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu ile ilgili gerekli bilgileri tarafımıza ileten Şantiye Şefi (METRO Mühendislik) Asım Aydın ve Tesis Teknik Sorumlusu Erhan Karaca'ya teşekkürlerimizi sunarız.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Aladenola, O. O., Adeboye O. B. 2010. Assessing The Potential for Rainwater Harvesting. Water Resources Management, 24(10), 2129-2137.
- [2] United Nations. 2019. World Population Prospects 2019, Online Edition. Rev. 1. https://population.un.org/wpp/publications/files/wpp2019_highlights.pdf (Erişim Tarihi: 16. 06. 2022).
- [3] Carbon Disclosure Project [CDP]. 2022. High and Dry How Water Issues Are Stranding Assets. https://cdn.cdp.net/cdp-production/cms/reports/documents/000/006/321/original/High_and_Dry_Report_Final.pdf?1651652748 (Erişim Tarihi: 16. 06. 2022).
- [4] Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü [DSİ]. 2020. 2020 Yılı Faaliyet Raporu. <https://cdniys.tarimorman.gov.tr/api/File/GetFile/425/KonuIcerik/759/1107/DosyaGaleri/DS%C4%B0%202020-yili-faaliyet-raporu.pdf> (Erişim Tarihi: 17. 06. 2022).
- [5] Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK]. 2018. Yıllara göre nüfus, 2018-2080.. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Nufus-Projeksiyonlari-2018-2080-30567> (Erişim Tarihi: 19. 06. 2022).
- [6] Atçı, E. B. 2020. Türkiye Genelinde Su Kaynaklarının Durumu. Su ve Çevre Teknolojileri, 139 (Şubat 2020), 32-35.
- [7] Brown, A., Matlock, M. D. 2011. A Review of Water Scarcity Indices and Methodologies. The Sustainability Consortium, 106(1), 1-19.
- [8] Hakyemez, C. 2019. Su: Yeni elmas. TSKB Tematik Bakış.

https://www.tskb.com.tr/i/assets/document/pdf/TSKBBAKis_SUYeniElmas_Subat2019.pdf (Erişim Tarihi: 01. 07. 2022).

- [9] UN-Water. 2019. Climate change and water. UN-Water Policy Brief. https://www.unwater.org/app/uploads/2019/10/UN_Water_PolicyBrief_ClimateChange_Water.pdf (Erişim Tarihi: 20. 06. 2022).
- [10] UN-Water. 2010. Climate change adaptation: The pivotal role of water. UN-Water Policy Brief. https://www.unwater.org/app/uploads/2017/05/unw_ccpol_web.pdf (Erişim Tarihi: 20. 06. 2022).
- [11] Hammes, G., Ghisi, E., Padilha Thives, L. 2020. Water End-Uses and Rainwater Harvesting: A Case Study in Brazil. Urban Water Journal, 17(2), 177-183.
- [12] Üstün, G. E., Can, T., Küçük, G. 2020. Binalarda Yağmur Suyu Hasadı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 25(3), 1593-1610.
- [13] Karataş, D., Savaşır, K. 2021. Investigation of the Sustainability of Stadiums Designed for International Sports Organizations: The Case of the FIFA World Cup Qatar 2022. International Symposium on Engineering Natural Sciences and Architecture, 20-21 Mayıs, Kocaeli, 134-144.
- [14] Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğü. Parsel Sorgulama Uygulaması. <https://parselsorgu.tkgm.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 21. 06. 2022).
- [15] Kantaroğlu, Ö. 2009. Yağmur Suyu Hasadı Plan Ve Hesaplama Prensipleri. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 6-9 Mayıs, İzmir, 1147-1151.
- [16] Rahman, A., Dbais, J., Imteaz, M. 2010. Sustainability of Rainwater Harvesting Systems in Multistorey Residential Buildings. American Journal of Engineering and Applied Sciences, 3(1), 73-82.
- [17] Şahin, N. İ., Manioğlu, G. 2011. Binalarda Yağmur Suyunun Kullanılması. X. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 13-16 Nisan, İzmir, 529-542.
- [18] Rostad, N., Montalto, F. 2012. Rainwater Harvesting: Using Urban Roof Runoff for Residential Toilet Flushing. ss 350-369. Zeman, F., ed. 2012. Metropolitan Sustainability: Understanding and Improving the Urban Environment, Woodhead Publishing, United Kingdom, 776s.
- [19] Rahman, S., Khan, M. T. R., Akib, S., Din, N. B. C., Biswas, S. K., Shirazi, S. M. 2014. Sustainability of Rainwater Harvesting System in terms of Water Quality. The Scientific World Journal, 2014, 1-10.
- [20] Dündar, O., Özölçer İ. H., Ünal Ş. V. 2015. Bülent Ecevit Üniversitesi Sağlık Kampüsü Yağmur Suyu Sistemi Teknik ve Ekonomik Analiz. 7. Kentsel Altyapı Sempozyumu, 13-14 Kasım, Trabzon.
- [21] Harb, R. 2015. Assessing the Potential of Rainwater Harvesting System at the Middle East Technical University – Northern Cyprus Campus. Orta

Doğu Teknik Üniversitesi, ODTÜ Kuzey Kıbrıs Kampüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 157s, Ankara.

[22] Dadhich, G., Mathur, P. 2016. A GIS Based Analysis for Rooftop Rain Water Harvesting. International Journal of Computer Science & Engineering Technology (IJCSET), 7(04), 129-143.

[23] Yalılı Kılıç, M., Abuş, M. N. 2018. Bahçeli Bir Konut Örneğinde Yağmur Suyu Hasadı. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 4(2), 209-215.

[24] Çetinkaya, A. 2019. Sürdürülebilir Yağmur Suyu Depolama Yöntemleri: Muğla Yöresi Kırsal Sarnıçlarının Araştırılması ve MSKÜ Merkez Yerleşkesi için Alternatif Çözüm Önerilerinin Geliştirilmesi. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 162s, Muğla.

[25] Hajjar, H., Kılınc, İ. K., Ülker, E. 2020. Rainwater Harvesting Potential in Public Buildings: A Case Study in Katip Celebi University. Türk Doğa ve Fen Dergisi, 9(Özel Sayı), 167-172.

[26] Konyalı, C., Çay, R. D. 2020. Sürdürülebilir Yağmursuyu Yönetimi Kapsamında Yeşil Altyapı Sisteminin Değerlendirilmesi: Fırınlarsırtı TOKİ Konutları (Edirne) Yerleşimi İçin Bir Öneri. Kent Akademisi, 13(4), 668-687.

[27] Słyś, D., Stec, A. 2020. Centralized or Decentralized Rainwater Harvesting Systems: A Case Study. Resources, 9(1), 5.

[28] Çaylı, A. 2021. Kümeslerin Su Gereksiniminin Yağmur Suyu Hasadından Karşılama Üzerine Bir Araştırma: Kahramanmaraş Örneği. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 24(5), 1048-1058.

[29] Demirhan, E. 2021. Yeşil Çatılarda Yağmur Suyu ve Güneş Enerjisi Sistemlerinin Sakarya Üniversitesi'ndeki Kazan Dairesi Binasında Uygulanması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 189s, Sakarya.

[30] Kalıpcı, E., Başer, V., Genç, N. 2021. Coğrafi Bilgi Sistemi Kullanarak Yağmur Suyu Hasadının Değerlendirilmesi: Giresun Üniversitesi Kampüs Örneği. Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi, 10(1), 49-58.

[31] Sevimli, A. 2021. Sürdürülebilir Yağmur Suyu Yönetimi Uygulamaları: Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Kampüsü Örneği. Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, 158s, Bursa.

[32] Temizkan, S., Tuna Kayılı, M. 2021. Yağmur Suyu Toplama Sistemlerinde Optimum Depolama Yönteminin Belirlenmesi: Karabük Üniversitesi Sosyal Yaşam Merkezi Örneği. El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(1), 102-116.

[33] Çakar, H. 2022. İzmir İli Koşullarında Bahçeli Bir Sitenin Yağmur Suyu Hasadı Potansiyelinin Değerlendirilmesi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 9(2), 446-452.

[34] Yalılı Kılıç, M., Adalı, S. 2022. Alışveriş Merkezi Örneğinde Yağmur Suyu Hasadı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 27(1), 29-40.

[35] Deutsches Institut Normung [DIN]. 2001. DIN 1989-1:2001-10 Regenwassernutzungsanlagen.

[36] Türkiye İstatistik Kurumu [TÜİK]. İllere göre nüfus ve yıllık ortalama nüfus artış hızları, 2017-2023. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=Nufus-ve-Demografi-109> (Erişim Tarihi: 19. 06. 2022).

[37] Meteoroloji Genel Müdürlüğü. Resmi İstatistikler. <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=IZMIR> (Erişim Tarihi: 22. 06. 2022).

[38] T.C. İzmir Valiliği. b.t. İzmir Hakkında. <http://izmir.gov.tr/izmir-hakkinda#:~:text=Akdeniz%20iklim%20ku%C5%9Fa%C4%9F%C4%B1nda%20kalan%20%C4%B0zmir,kesimlere%20kadar%20yay%C4%B1lmas%C4%B1na%20olanak%20vermektedir> (Erişim Tarihi: 16. 06. 2022)

[39] Alper Aksoy Architects. b.t. İzmir Alsancak Stadyumu. <https://alperaksoy.com.tr/proje/izmir-alsancak-stadyumu-159> (Erişim Tarihi: 22. 06. 2022).

[40] Doğaroğlu, B., Yurdusev, M. A. 2019. Sifonik Yağmur Suyu Drenaj Sistemi Tasarımı. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 25(8), 945-948.

[41] Türkgün. 2021. Alsancak Stadı'nın yeni ismi açıklandı. <https://www.turkgun.com/alsancak-stadinin-yeni-ismi-aciklandi-haber-168111> (Erişim Tarihi: 22. 06. 2022).

[42] Doğangönül, Ö., Doğangönül, C. 2009. Küçük ve Orta Ölçekli Yağmursuyu Kullanımı. Teknik Yayınevi, Ankara, 432s.

[43] T.C. Resmi Gazete. 23 Ocak 2021. Planlı Alanlar İmar Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Sayı: 31373. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2021/01/20210123-4.htm> (Erişim Tarihi: 25. 06. 2022).

[44] T.C. Resmi Gazete. 11 Temmuz 2021. Planlı Alanlar İmar Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Sayı: 31538. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2021/07/20210711-1.htm> (Erişim Tarihi: 25. 06. 2022).

[45] Tensaform. b.t. İzmir Alsancak Stadyum. <http://www.tensaform.com/tr/projeler/tamamlanmis-projelerimiz/izmir-alsancak-stadyum/> (Erişim Tarihi: 25. 06. 2022)

- [46] Davis, M. J. M., Tapia, A. C. 2016. The Potential for Green Roofs in Sustainable Urban Drainage Systems. Proceedings of International Structural Engineering and Construction, 3(1), 609-614.
- [47] Türkiye Futbol Federasyonu [TFF]. 2021. Profesyonel liglerde 2021-2022 sezonu başlangıç tarihleri belli oldu. <https://www.tff.org/default.aspx?pageID=204&ftxtID=35019> (Erişim Tarihi: 28. 06. 2022).
- [48] Transfermarkt. b.t. Ziyaretçi sayıları 21/22. https://www.transfermarkt.com.tr/super-lig/besucherzahlen/wettbewerb/TR1/plus/?saison_id=2021 (Erişim Tarihi: 30. 06. 2022).
- [49] The North Carolina Department of Environmental Quality. b.t. Baseline Water Consumption Worksheet. <https://files.nc.gov/ncdeq/Environmental%20Assistance%20and%20Customer%20Service/IAS%20Water%20Efficiency/Baseline%20Water%20Consumption%20Worksheet.pdf> (Erişim Tarihi: 01. 07. 2022).
- [50] İller Bankası. 2013. İçmesuyu Tesisleri Etüt, Fizibilite ve Projelerinin Hazırlanmasına Ait Teknik Şartname. <https://www.ilbank.gov.tr/storage/uploads/files/ic-mesuyu-etut-fizb-tekn-sart.pdf> (Erişim Tarihi: 01. 07. 2022).
- [51] Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu Şantiye Şefi (Metro Mühendislik) Asım Aydın. Kişisel Görüşme, 28. 06. 2022.
- [52] Fédération Internationale de Football Association [FIFA]. b.t. More sustainable stadiums. <https://digitalhub.fifa.com/m/73e71f6fcc7244ed/original/nx8zzeg2cd2yferc8rxv-pdf.pdf> (Erişim Tarihi: 30. 06. 2022).
- [53] Alsancak Mustafa Denizli Stadyumu Tesis Teknik Sorumlusu Erhan Karaca. Kişisel Görüşme, 29. 06. 2022.
- [54] ISISAN. 2001. ISISAN Çalışmaları No.272 Sıhhi Tesisat. İsisan Yayınları, İstanbul, 494s.
- [55] De Graaf, R. 2012. Adaptive urban development. A symbiosis between cities on land and water in the 21st century. Rotterdam University Press, Rotterdam, 67s.
- [56] Hammes, T. 2013. Beira-Rio verde: sustentabilidade vira marca na reforma do estádio do Inter. Globo. <https://globoesporte.globo.com/rs/futebol/times/internacional/noticia/2013/04/beira-rio-verde-sustentabilidade-vira-marca-na-reforma-do-estadio-do-inter.html> (Erişim Tarihi: 06.07.2023).
- [57] Costa, F., Dias, T. 2013. Sem poças ou baldes: cobertura do Maracanã reaproveitará água da chuva. Globo. <https://globoesporte.globo.com/futebol/copa-das-confederacoes/noticia/2013/03/sem-pocas-ou-baldes-cobertura-do-maracana-reaproveitara-agua-da-chuva.html> (Erişim Tarihi: 06.07.2023).

Accelerately Expanding Cosmologies in $f(R, \Phi, X)$ Theory

Erkan ERASLAN¹ , Melis ULU DOĞRU*² 

¹Çanakkale Onsekiz Mart University, School of Graduate Studies, Department of Physics, Çanakkale / Turkey

²Çanakkale Onsekiz Mart University, Science Faculty, Department of Physics, Çanakkale / Turkey

(Alınış / Received: 24.02.2023, Kabul / Accepted: 21.06.2023, Online Yayınlanma / Published Online: 25.08.2023)

Keywords

$f(R, \Phi, X)$ Gravity,
Perfect Fluid,
Friedmann- Lemaître-
Robertson-Walker Space-
Time

Abstract: In this study, beginning and today expansion of universe are viewed in $f(R, \Phi, X)$ gravity. Field equations and their solutions of Friedmann-Lemaître-Robertson-Walker cosmologies with perfect fluid are obtained by considering $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ model. Validity of both $f(R, \Phi, X)$ gravity and $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ model for non-static space-time geometries is discussed by making use of the obtained matter dynamics results such as pressure and energy density. It is seen that in all obtained solutions by taking into account early and late period expansion, f function is a constant. This indicates that $f(R, \Phi, X)$ function is a first-order dependent function of Ricci scalar. When $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ model is considered together, it is understood that the obtained solutions could be reduced to $\Lambda - CDM$ model for $f(R)$ gravity in limits of $\Phi \rightarrow 0$ and $X \rightarrow 0$. The fact that the obtained results agree with expected situations supports. So, $f(R, \Phi, X)$ theory is a consistent theory of gravity.

$f(R, \Phi, X)$ Teori'de İvmeli Genişleyen Kozmolojiler

Anahtar Kelimeler

$f(R, \Phi, X)$ Gravite,
İdeal akışkan,
Friedmann- Lemaître-
Robertson-Walker Uzay-
Zamanı

Öz: Bu çalışmada, evrenin başlangıç ve günümüz genişlemesi, $f(R, \Phi, X)$ gravite çerçevesinde gözden geçirilmiştir. İdeal akışkanlı Friedmann-Lemaître-Robertson-Walker uzay-zamanı için alan denklemleri ve çözümleri $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ modeli dikkate alınarak elde edilmiştir. Statik olmayan uzay-zaman geometrileri için $f(R, \Phi, X)$ gravite ve $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ modelinin geçerliliği basınç ve enerji yoğunluğu gibi elde edilen madde dinamikleri kullanılarak tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlardan erken ve geç dönem genişlemeleri için f fonksiyonunun sabit değer aldığı görülmüştür. Bu durum $f(R, \Phi, X)$ fonksiyonunun Ricci skalerine birinci dereceden bağlı bir fonksiyon olduğunu göstermektedir. $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ modeli ile birlikte düşünüldüğünde $\Phi \rightarrow 0$ ve $X \rightarrow 0$ limitinde elde edilen çözümlerin $f(R)$ gravitenin $\Lambda - CDM$ modeline indirgeneceği anlaşılmaktadır. Öyleki elde edilen çözümlerin beklenen durum ile uyum içinde olması teoremin tutarlı bir gravitasyon teorisi olduğunu desteklemektedir.

1. Introduction

Einstein's General Relativity has lost its popularity due to problems such as cosmological constant problem and recent findings about last period expansion of the universe. Recently, search for new gravitational theories which provide solutions to these problems has attracted attention in studies on cosmology and gravitation. The universe has entered a period of accelerating expansion. Observational data consistently confirm the findings [1-3]. Although standard cosmology is successful in explaining many observed features of universe, it cannot explain the periods from beginning to end of universe in one go.

This gave us idea that General Relativity could be modified to explain some dominant periods of universe [4]. As a result, many modified gravitational theories put forward. Brans-Dicke theory [5], $f(R)$ gravity [6], $f(R, T)$ gravity [7], $f(R, \Phi)$ gravity [8], k-essence gravity [9] and $f(R, \Phi, X)$ gravity [10-12] could be listed among these theories.

There may be different approaches to thinking about an acceptable theory of gravity. One of them is to differentiate variables of Lagrange functions used to relate matter and geometry. Recently, many theories have been proposed using this method. Theories with f function are in this class. $f(R)$ gravity, considered

among dark energy-based theories, was firstly proposed by Buchdahl in 1970 with addition of a function dependent on Ricci scalar [7]. The theory is a family of theories integrating more than one $f(R)$ functions with differing function properties. The case where $f(R)$ function is constant, corresponds to Einstein's General Relativity. Also, it is base member of the family [7]. While early expansion can be explained by a repulsive force, scalar field is usually taken into account for transition in the radiation dominant period [8]. Later, by adding scalar field potential, $f(R, \Phi)$ gravity was put forward by Stabile and Capozziello [8]. A more generalized variation of these theories, $f(R, \Phi, X)$ gravity containing kinetic term was given by Tsujikawa in 2007 [11]. In order to realize solutions in these theories, degrees of derivative of equation of motion are important [13]. It is also necessary to explore alternatives that also provide solar system observational tests, rather than just considering dark energy behavior [14-16]. A gravitational effect that differs from General Relativity means that gravitational contribution of matter also differs. Therefore, in general, modified gravitational theories offer different observational results compared to models in General Relativity. So, $f(R)$ theory [17-19], scalar tensor theories [19-21], a general Lagrangian derived by assuming that mass of Φ field about Hubble constant H_0 . This is controlled by light mass approach. In 2015, Bahamonde *et al.* examined recent cosmic acceleration-specific models and applications of a wide variety of dark energy and some gravitational models in $f(R, \Phi)$ gravity [12]. They also discussed solutions of some classes of $f(R, \Phi, X)$ gravity under spherically symmetric space-time [12]. Also, Malik *et al.* examined by using field equations of $f(R, \Phi, X)$ gravity [22]. They obtained six different solutions of some realistic regions in cylindrically symmetric space-time.

In this study, we aim to investigate the validity of some models proposed for $f(R, \Phi, X)$ gravity. For the purpose, behavior of matter in the perfect fluid form filling the Friedmann-Lemaître-Robertson-Walker (FLRW) type space-time is investigated by considering the $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$. The substance behavior obtained by taking into account the limit value conditions and limits are compared with its widely accepted nature in the literature. The study is planned as follows: Derivation of field equations for $f(R, \Phi, X)$ gravity is presented. Field equations and their solutions for FLRW space-time with perfect fluid in the case of $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ are researched in Section 2 & 3. Then, Section 4 includes discussion of the current situation.

2. Material and Method

It is known that a class of alternative gravitational theories propose modifications to action function which derives Lagrange-Euler equations, one of the most important equations revealing relations between cosmic matters, fields and geometries. So,

Lagrangian function L_m of geometrical part is not directly dependent on Ricci scalar as used in Einstein's General Relativity, but is considered as a function dependent on other factors thought to affect space-time geometry. By considering the success of $f(R)$ gravity, scalar field attempts taken into account in explaining transition from early period expansion to radiation dominant period expansion, and kinetic term proposed as a solution to dynamic dark energy problem, a powerful gravity that can respond to all of these problems at the same time can be researched. In this context, the action function proposed in $f(R, \Phi, X)$ gravity is considered as follows [10-12]:

$$S = \frac{1}{16\pi G} \int \sqrt{-g} d^4x f(R, \Phi, X) + S_m \quad (1)$$

where R, Φ and X indicate Ricci scalar, scalar field potential and kinetic term, respectively [11-12]. Kinetic term is defined as

$$X(\Phi) = -\frac{1}{2} [\partial^\alpha \Phi \partial_\alpha \Phi] \varepsilon \quad (2)$$

here ε is a parameter which can be chosen as $\varepsilon = 1$ [11-12]. From variation of Eq.(1), field equation of $f(R, \Phi, X)$ gravity is defined as

$$FG_{ik} - \frac{1}{2} (f - RF) g_{ik} - \nabla_i \nabla_k F + g_{ik} \nabla_\alpha \nabla^\alpha F - \frac{\varepsilon}{2} H(\nabla_i \Phi)(\nabla_k \Phi) = T_{ik} \quad (3)$$

here $F \equiv \frac{df}{dR}$ and $H \equiv \frac{df}{dX}$ [11-12]. Behavior of spineless particles located at source of quantum scalar or pseudoscalar fields requires considering Klein-Gordon Equation together in scalar field gravitational theories. Due to nature of the scalar field and principles of variation, the Klein-Gordon equation must also be provided in scalar field tensor theories. The equation for $f(R, \Phi, X)$ gravity is defined as

$$\nabla_i (H \nabla^i \Phi) + \varepsilon N = 0 \quad (4)$$

here $N \equiv \frac{df}{d\Phi}$ [11-12]. It is known that homogenous, isotropic and expanding model of space-time geometry is defined as

$$ds^2 = -dt^2 + a^2(t) \left[\frac{dr^2}{1 - kr^2} + r^2 (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\varphi^2) \right] \quad (5)$$

here $a(t)$ is scale factor. k is a parameter such as $k = -1, 0, +1$. Also, matter additive which depends on energy density $\rho(t)$ and pressure $p(t)$ is

$$T_{ik} = (p + \rho) u_i u_k + p g_{ik}. \quad (6)$$

From Eqs.(1)-(6) one can obtain field equations for FLRW space-time with perfect fluid in $f(R, \Phi, X)$ gravity as follows:

$$\begin{aligned} \varepsilon H \Phi'^2 a^2 + 2\rho a^2 + 2F'' a^2 + 4Faa'' - \\ 2F'aa' - 4Fa'^2 - 4Fk + 2w\rho a^2 = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} -3\varepsilon H \Phi'^2 a^2 - 6\rho a^2 - 6F'' a^2 - 12Faa'' \\ + 6F'aa' + 12Fa'^2 + 12Fk \\ - 6w\rho a^2 = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

where prime represents partial derivative according to time. Also, according to Equation of State (EoS), $p = w\rho$. From Eqs.(4)-(5), the Klein-Gordon equation is obtained for $f(R, \Phi, X)$ gravity:

$$-H'\Phi' + H\left(-\Phi'' - \frac{3\Phi'a'}{a}\right) + \varepsilon N = 0. \quad (9)$$

Bahamonde *et al.* proposed several different usable models, supported by the solutions by using Noether symmetry [12]. From the results, they proposed some class of $f(R, \Phi, X)$ gravity that includes scalar field, kinetic terms and Ricci scalar contributions. It is helpful to discuss the power series and exponential expansion phases in accordance with the nature of the universe by considering $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ model. Bahamonde *et al.* discussed $V(\Phi)$ potentials for non-trivial states of Noether symmetry in the model [12]. Therefore, it can be said that it is a suitable model for discussing different cosmologies according to the $V(\Phi)$ choices.

3. Results

In this section, within the framework of considered viable model, early expansion is analyzed for $f(R, \Phi, X)$ gravity. For early expansion period, $a(t)$ scale factor is directly proportional to the positive powers of time $a(t) \propto t^n$. While $n = \frac{2}{3}$ indicates dust dominant expansion period and $n = \frac{1}{2}$ indicates radiation dominant expansion period. Let us now reconstruct the field equations in Eqs.(7)-(9) of $f(R, \Phi, X)$ gravity taking into account power low scale factor.

$$\begin{aligned} \varepsilon H \Phi'^2 t^{2n+2} + 2\rho t^{2n+2} + 2F'' t^{2n+2} - \\ 4Fnt^{2n} - 2F'nt^{2n+1} - 4Fkt^2 + 2w\rho t^{2n+2} = \\ 0, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} -3\varepsilon H \Phi'^2 t^{2n} - 6\rho t^{2n} - 6F'' t^{2n} + 12Fnt^{2n-2} \\ + 6F'nt^{2n-1} + 12Fk \\ - 6w\rho t^{2n} = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$-H'\Phi' + H(-\Phi'' - 3\Phi'nt^{-1}) + \varepsilon N = 0. \quad (12)$$

From Eqs.(10)-(12), the solutions for the FRLW universe with perfect fluid within $f(R, \Phi, X)$ gravity, which can correspond to early universe, are suggested as follows:

$$H = \frac{2^{1-C_3}C_2C_3\varepsilon(\alpha\beta)^{2C_3-3}}{2C_3\beta-2C_3-2\beta+3n+3} t^{4-3\beta+2C_3\beta-2C_3} + (\alpha\beta)^{-1}C_4t^{1-3n-\beta}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \rho = \frac{p}{w} = \frac{1}{2(w+1)} \\ \left(-\frac{2^{1-C_3}C_2C_3\varepsilon^2(\alpha\beta)^{2C_3-1}}{2C_3\beta-2C_3-2\beta+3n+3} t^{2\beta C_3-\beta-2C_3+2} \right. \\ \left. - \alpha\beta C_4\varepsilon t^{-3n+\beta-1} + 4nC_1t^{-2} \right. \\ \left. + 4kC_1t^{-2n} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\Phi = \alpha t^\beta, \quad (15)$$

$$F = C_1, \quad (16)$$

$$N = C_2C_3X^{C_3-1} \quad (17)$$

where C_i represents constants.

As seen from Eq.(16), f function is obtained as a constant. This indicates that $f(R, \Phi, X)$ is a first-order dependent function of Ricci scalar. When the $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ model is considered together, it is understood that the obtained solution could be reduced to $\Lambda - CDM$ model for $f(R)$ gravity in limits of $\Phi \rightarrow 0$ and $X \rightarrow 0$.

On the other hand, it is seen that dynamic components of ρ and p show different distributions according to the definition ranges of $\alpha, \beta, C_i, k, n, \varepsilon$ constants. From Eq.(14), existence of singularity is clear in the case of $w = -1$. Dark energy is thought to be carried in equivalent amount from early stages. According to $f(R, \Phi, X)$ gravity, considering $f(R, \Phi, X) = f_0R + f_1X^q - V(\Phi)$ model, an exotic energy without $w = -1$ can only exist in early stages. In addition, the change of energy density over time is given in Fig.(1)-(3). As can be seen from the figures, the energy density decreases with time. As can be seen from Fig.(1)-(3), the decrease is faster when $n = \frac{1}{2}$ than when $n = \frac{2}{3}$.

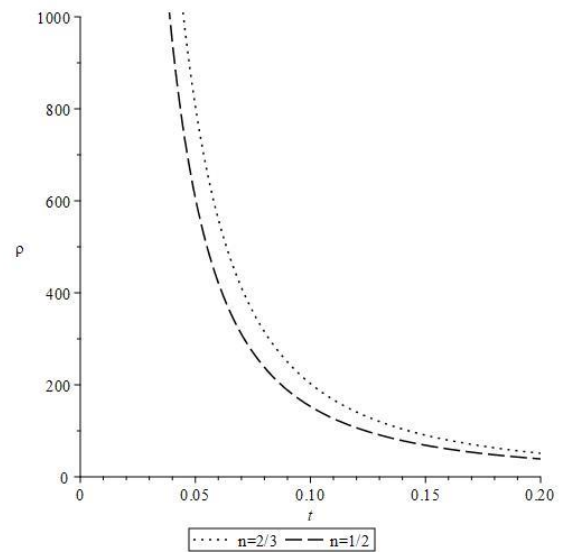


Figure 1. Change of the obtained energy density in early universe ($k = C_4 = 0, \varepsilon = \alpha = C_1 = C_2 = C_3 = 1, \beta = -1, w = -\frac{1}{3}$).

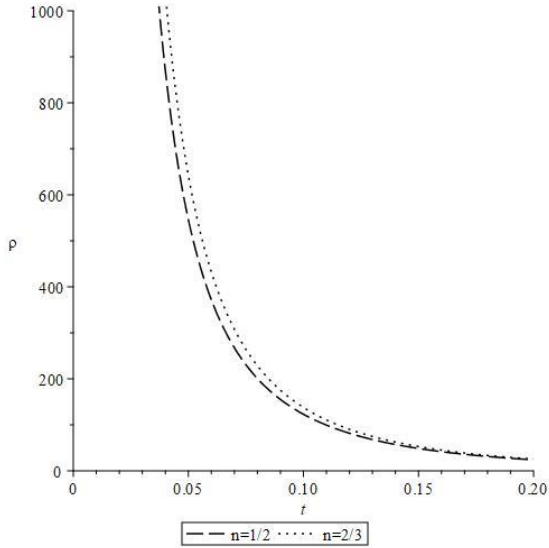


Figure 2. Change of the obtained energy density in early universe ($k = -1, \varepsilon = \alpha = C_1 = C_2 = C_3 = 1, C_4 = 0, \beta = -1, w = -\frac{1}{3}$).

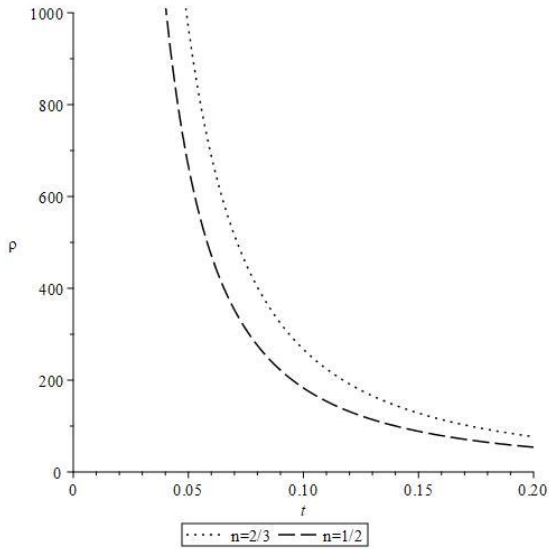


Figure 3. Change of the obtained energy density in early universe ($k = 1, \varepsilon = \alpha = C_1 = C_2 = C_3 = 1, C_4 = 0, \beta = -1, w = -\frac{1}{3}$).

Observational data show in which present universe is expanding at an accelerating rate. In FLRW cosmologies, this is possible with exponential scale factor $a(t) = e^{H_0 t}$, in which H_0 represents Hubble constant. At this point, let's consider the exponential scale factor and the $f(R, \Phi, X) = f_0 R + f_1 X^q - V(\Phi)$ model in order to interpret last period expansion of universe for $f(R, \Phi, X)$ gravity. From Eqs.(7)-(9), we get

$$e^{2H_0 t} [\varepsilon H \Phi'^2 + 2\rho(w + 1) + 2F'' - 2F'H_0] = 4Fk, \quad (18)$$

$$-3\varepsilon H \Phi'^2 - 6\rho - 6F'' + 6F'H_0 + 12Fk e^{-2H_0 t} - 6w\rho = 0, \quad (19)$$

$$-H' \Phi' + H(-\Phi'' - 3\Phi'H_0) + \varepsilon N = 0. \quad (20)$$

From Eqs.(18)-(20), a solution for the FLRW universe with perfect fluid within $f(R, \Phi, X)$ gravity, which can correspond to late time universe, is suggested as follows:

$$H(t) = \frac{H_1(t)}{\Phi t e^{3H_0 t}}, \quad (21)$$

$$\rho = \frac{p}{w} = -\frac{e^{-2H_0 t}}{2(w+1)} (\varepsilon \alpha \beta t^{\beta-1} e^{-H_0 t} H_1(t) - 4C_1 k), \quad (22)$$

$$\Phi = \alpha t^\beta, \quad (23)$$

$$F = C_1, \quad (24)$$

$$N = C_2 C_3 X^{C_3-1}, \quad (25)$$

where

$$H_1(t) = \int \varepsilon C_2 C_3 e^{3H_0 t} \left(\frac{\alpha \beta t^{\beta-1}}{\sqrt{2}} \right)^{2C_3-2} dt + C_5. \quad (26)$$

In this case, while the functions given in Eqs.(23)-(26) have the same values as in the early universe, dynamical components of perfect fluid show different distributions of them. As can be seen from Eq.(22), there is $w = -1$ singularity in this case, as well. In addition, for the finite pressure and density components, H_0 parameter must also take a non-zero value. Variations of energy density with respect to fixed choices are given in Fig.(4). As can be seen from Eq.(22), positive or negative w constant does not change the energy density as expected, while pressure is affected. Also, values of k constant of FLRW cosmologies affect the increasing or decreasing nature of energy density as can be seen from Fig.(4).

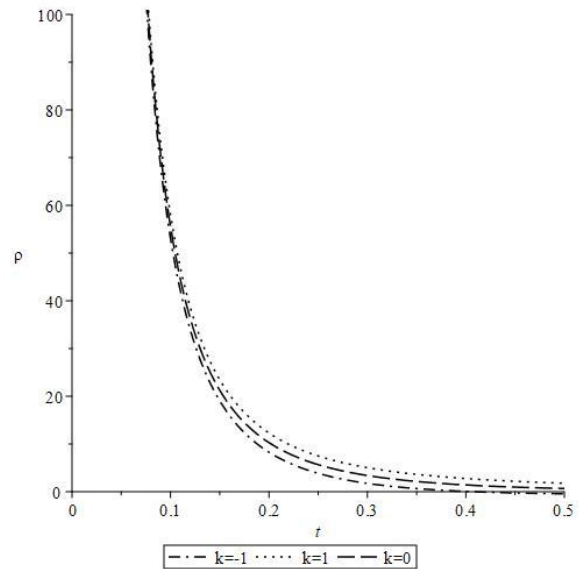


Figure 4. Change of the obtained energy density in late-time expansion ($\varepsilon = \alpha = C_1 = C_3 = 1, C_2 = C_5 = 0, \beta = -1, w = -\frac{1}{3}, H_0 = 1$).

4. Conclusion

In this study, early and late period expansions of universe are examined by considering dynamic components of the dominant matter of the universe within $f(R, \Phi, X)$ gravity, which is proposed as an alternative to Einstein's General Relativity and later $f(R)$, $f(R, T)$, $f(R, \Phi)$, k-essence and other theories. Field equations and their solutions are sought in a remarkable model of $f(R, \Phi, X)$ gravity for universe expansions of dust dominated, radiation dominated and dark energy dominated stages. By taking the $f(R, \Phi, X) = f_0 R + f_1 X^q - V(\Phi)$ model into account for each cases, the field equations and Klein-Gordon equation for FLRW space-time with perfect fluid were obtained. It is seen that the $f(R, \Phi, X)$ gravity allows for solutions of the obtained field equations.

The scale factor with a power law approach is taken into account for early stages. As can be seen from Eq.(14), $w = -1$ singularity attracts attention for early period. According to $f(R, \Phi, X)$ gravity, a dark energy existence may be possible in early stages of universe, but dark energy candidate must be negative pressure and positive density ($p = w\rho$, $w < 0$) without $w = -1$. In Fig.(1)-(3), the variation of the energy density of the cosmic matter form filling the early universe with time is given for some fixed choices. In Fig.(1)-(3), it is seen that obtained energy densities of dust and radiation decrease according to $f(R, \Phi, X)$ gravity. So, it is seen from Fig.(1)-(3) that obtained energy density for scale factor indicating the radiation period decreases faster than scale factor indicating the dust substance period. In addition, according to $f(R, \Phi, X)$ gravity, the decreasing trend of obtained energy density for all values k parameter which has a decisive role in the universe model, does not change.

The scale factor with exponential form approach is taken into account for late-time stages. There is $w = -1$ singularity in this stage, too. Also, as expected, it is seen from Eq.(22) that energy density is positive. The variation of obtained energy density for late-time stage with time is given in the Fig.(4). From the Fig.(4), it is clear that this component tends to decrease. It is seen that k parameter does not have an effect on decrease trend of the density, but affects rate of decrease in the late period results as it is in the early period results.

From Eqs.(16) and (24), it is seen that in both of solutions obtained by taking into account early and late period expansion, F function is a constant. This indicates that $f(R, \Phi, X)$ function is a first-order dependent function of Ricci scalar. When the $f(R, \Phi, X) = f_0 R + f_1 X^q - V(\Phi)$ model is considered together, it is understood that obtained solution could be reduced to $\Lambda - CDM$ model for $f(R)$ gravity in limits of $\Phi \rightarrow 0$ and $X \rightarrow 0$. The fact that the results

obtained are in agreement with the expected situations supports that the theory is a consistent theory of gravity and that this situation needs to be investigated intensively.

Acknowledgement

This study is a part of the master's thesis titled with " $f(R, \Phi, X)$ Theory" prepared by Erkan Eraslan. This study was supported by Çanakkale Onsekiz Mart University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: 4201.

Declaration of Ethical Code

In this study, we undertake that all the rules required to be followed within the scope of the "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" are complied with, and that none of the actions stated under the heading "Actions Against Scientific Research and Publication Ethics" are not carried out.

References

- [1] B Riess, A. G., Filippenko, A. V., Challis, P., Clocchiatti, A., Diercks, A., Garnavich, P. M., ... & Tonry, J. (1998). Observational evidence from supernovae for an accelerating universe and a cosmological constant. The Astronomical Journal, 116(3), 1009.
- [2] Perlmutter, S., Aldering, G., Goldhaber, G., Knop, R. A., Nugent, P., Castro, P. G., ... & Supernova Cosmology Project. (1999). Measurements of Ω and Λ from 42 high-redshift supernovae. The Astrophysical Journal, 517(2), 565.
- [3] Astier, P., Guy, J., Regnault, N., Pain, R., Aubourg, E., Balam, D., & Walton, N. (2006). The Supernova Legacy Survey: measurement of, and w from the first year data set. Astronomy & Astrophysics, 447(1), 31-48.
- [4] Copeland, E. J., Sami, M., & Tsujikawa, S. (2006). Dynamics of dark energy. International Journal of Modern Physics D, 15(11), 1753-1935.
- [5] Brans, C., & Dicke, R. H. (1961). Mach's principle and a relativistic theory of gravitation. Physical review, 124(3), 925.
- [6] Buchdahl, H. A. (1970). Non-linear Lagrangians and cosmological theory. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 150(1), 1-8.
- [7] Harko, T., Lobo, F. S., Nojiri, S. I., & Odintsov, S. D. (2011). $f(R, T)$ gravity. Physical Review D, 84(2), 024020.
- [8] Stabile, A., & Capozziello, S. (2013). Galaxy rotation curves in $f(R, \phi)$ gravity. Physical Review D, 87(6), 064002.

- [9] Armendariz-Picón, C., Mukhanov, V. F., & Steinhardt, P. J. (2001). Essentials of k-essence. *Phys. Rev. D* 63, 103510.
- [10] Hwang, J. C., & Noh, H. (2002). Cosmological perturbations in a generalized gravity including tachyonic condensation. *Physical Review D*, 66(8), 084009.
- [11] Tsujikawa, S. (2007). Matter density perturbations and effective gravitational constant in modified gravity models of dark energy. *Physical Review D*, 76(2), 023514.
- [12] Bahamonde, S., Böhmer, C. G., Lobo, F. S., & Sáez-Gómez, D. (2015). Generalized $f(R, \phi, X)$ gravity and the late-time cosmic acceleration. *Universe*, 1(2), 186-198.
- [13] Nicolis, A., Rattazzi, R., & Trincherini, E. (2009). Galileon as a local modification of gravity. *Physical Review D*, 79(6), 064036.
- [14] Schimd, C., Uzan, J. P., & Riazuelo, A. (2005). Weak lensing in scalar-tensor theories of gravity. *Physical Review D*, 71(8), 083512.
- [15] Ishak, M., Upadhye, A., & Spergel, D. N. (2006). Probing cosmic acceleration beyond the equation of state: Distinguishing between dark energy and modified gravity models. *Physical Review D*, 74(4), 043513.
- [16] Huterer, D., & Linder, E. V. (2007). Separating dark physics from physical darkness: Minimalist modified gravity versus dark energy. *Physical Review D*, 75(2), 023519.
- [17] Hu, W., & Sawicki, I. (2007). Models of $f(R)$ cosmic acceleration that evade solar system tests. *Physical Review D*, 76(6), 064004.
- [18] Starobinsky, A. A. (2007). Disappearing cosmological constant in $f(R)$ gravity. *JETP letters*, 86(3), 157-163.
- [19] Tsujikawa, S. (2008). Observational signatures of $f(R)$ dark energy models that satisfy cosmological and local gravity constraints. *Physical Review D*, 77(2), 023507.
- [20] Boisseau, B., Esposito-Farese, G., Polarski, D., & Starobinsky, A. A. (2000). Reconstruction of a scalar-tensor theory of gravity in an accelerating universe. *Physical Review Letters*, 85(11), 2236.
- [21] Riazuelo, A., & Uzan, J. P. (2002). Cosmological observations in scalar-tensor quintessence. *Physical Review D*, 66(2), 023525.
- [22] Malik, A., Nafees, A., Ali, A., & Butt, M. N. (2022). A study of cylindrically symmetric solutions in $f(R, \phi, X)$ theory of gravity. *The European Physical Journal C*, 82(2), 1-22.