

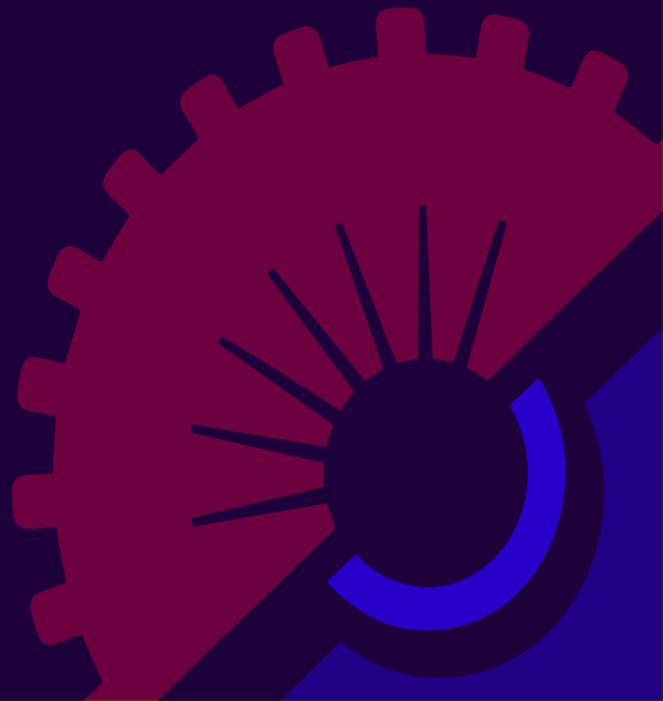
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ DERGİSİ



**CİLT 1 SAYI 1 ARALIK 2023**

**VAN YUZUNCU YIL UNIVERSITY**

**JOURNAL OF ENGINEERING FACULTY**





**Cilt/Volume : 1**

**Sayı/Issue : 1**

**ARALIK 2023**

**Sahibi/Owner**

**Prof. Dr. Zeki ARGUNHAN**

**Dekan/Dean**

**Editör/Editor**

**Dr. Öğr. Üyesi Şakir YILMAZ**

**Yardımcı Editörler/Associate Editors**

**Dr. Öğr. Üyesi Gül ŞEN**

**Dr. Öğr. Üyesi Burçin YILDIZ**

**Yayın Kurulu/Editorial Board**

Prof. Dr. Demet Banu Koralay, Pamukkale Üniversitesi  
Doç. Dr. Alper Hamzadayı, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Doç. Dr. Bilal Tütüncü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Doç. Dr. Yağmur Erim Köse, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Altuğ Karabey, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Emine Yalman, İskenderun Teknik Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Fikriye Ataman, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Hasan Üzmuş, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Ogün Ozan Varol, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Şefika Kaya, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Osmanlı, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Prof. Dr. Soner Güler, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Doç. Dr. Ayşe Özgüven, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Doç. Dr. Duygu Uysal, Gazi Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Ayten Koç, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Berdan Ulaş, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Coşkun Topuz, Hakkâri Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Hakan Bayrak, Kafkas Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Hatice Erdem, Muş Alparslan Üniversitesi  
Dr. Deniz Aydın, Dicle Üniversitesi  
Dr. Hüseyin Enes Fil, Erciyes Üniversitesi

**Mizanpaj Editörleri/Layout Editors**

Dr. Öğr. Üyesi İshak Parlar, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Arş. Gör. Dr. Hasan Hataş, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Arş. Gör. Muhammed Coşkun Irmak, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**Dil Editörleri/Language Editors**

Dr. Öğr. Üyesi Gül Şen, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Ömer Aytaç Aykaç, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

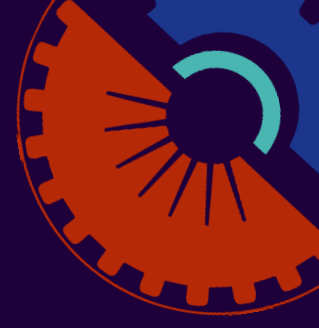
**Sekreter/Secretary**

Dr. Öğr. Üyesi İshak Parlar, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**Teknik Editör/Technical Editor**

Arş. Gör. Muhammed Coşkun Irmak, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi**  
**Van Yuzuncu Yil University Journal of Engineering Faculty**



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ DERGİSİ  
VAN YUZUNCU YIL UNIVERSITY JOURNAL OF ENGINEERING FACULTY

Cilt/Volume: 1 • Sayı/Issue: 1 • ARALIK 2023

İÇERİK/CONTENT

Rüzgâr Enerjisi Tesislerinde Başlıca Tehlikelerin HTEA Risk Analiz Yöntemi İle Değerlendirilmesi. <i>Ali Kemal Eyüboğlu, Muharrem Kemal Özfırat</i>	1-11
<i>Hypericum scabrum</i> L.'nin Metanol Ekstresinin Tek Kullanımlık Elektrokimyasal DNA Biyosensörleri ile İncelenmesi. <i>Hasret Subak, Mert İlhan</i>	12-24
Proton Değişim Membranı olarak SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-Borik Asit Karışım Membranlar üzerine TEOS Katkısının Etkisi. <i>Yavuz Yağızatlı, Alpay Şahin, İrfan Ar</i>	25-36
Metaheuristic Algorithms Based PID Controller Tuning Approach for Inverted Pendulum System. <i>Ahmet Sadık Duru</i>	37-50
Elazığ İli'nde Bitkisel Kökenli Tarımsal Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi Amacıyla Değerlendirilmesi. <i>Samet Sevgili, Nilüfer Nacar Koçer</i>	51-64





## Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi <https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyuyumfd>



### Rüzgâr Enerjisi Tesislerinde Başlıca Tehlikelerin HTEA Risk Analiz Yöntemi İle Değerlendirilmesi

Ali Kemal Eyüboğlu<sup>a,\*</sup>, Muharrem Kemal Özfirat<sup>b</sup>

<sup>a</sup>İş Sağlığı ve Güvenliği Böl., Meslek Yüksekokulu, Maltepe Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, ORCID: 0000-0001-7637-2327

<sup>b</sup>Maden Mühendisliği Böl., Mühendislik Fakültesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye, ORCID: 0000-0003-4074-1965

#### ÖZET

Ege Bölgesi, zengin rüzgâr kaynaklarıyla bilinen ve rüzgâr enerjisi üretimi için ideal konumu olan bir bölgedir. Ancak, bu bölgede bir rüzgâr enerjisi tesisi işletmek de çeşitli tehlikeleri beraberinde getirir ve bunların etkili bir şekilde tespit edilip yönetilmesi güvenli ve güvenilir operasyonların sağlanması için gereklidir. Bu çalışma, ülkemizde Ege bölgesinde bulunan 68 adet rüzgâr türbinine sahip bir işletmede gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, rüzgâr türbinlerinin kurulum ve bakım süreçlerinde ortaya çıkan riskler tespit edilmiş ve toplamda 38 adet risk belirlenmiştir. Bu riskler, hem çalışanlar hem de işletme açısından potansiyel tehlikeleri temsil etmektedir. Çalışmada, tüm iş kollarında sıkça kullanılan L tipi risk değerlendirme yöntemi yerine Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) risk analiz yöntemi kullanılmıştır. Hata Türü Etki Analizi (HTEA)'nde olasılık ve şiddet parametrelerinin yanı sıra farkedilebilirlik parametresi, tehlike unsurunu saptamada ve gereken önlemleri almada iş güvenliği uzmanına geniş bir görüş açısı sağlamakta ve bu tehlikelerin nasıl değerlendirileceği ve yönetileceği üzerine odaklanmaktadır. HTEA, tehlikeli görev ve olayları tanımlayarak, olası riskleri önceden belirleyen sistematik bir yaklaşımdır. Bu çalışma, Türkiye'deki bir rüzgâr enerjisi santralindeki tehlikelerin HTEA yöntemiyle değerlendirilmesinin önemini vurgulamakta ve güvenli bir çalışma ortamının sağlanması için etkili bir risk yönetimi stratejisi sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Risk değerlendirme, HTEA, Rüzgâr Enerjisi, Rüzgâr Türbinleri

### Assessment of Major Hazards in Wind Energy Plants Using FMEA Risk Analysis Method

Ali Kemal Eyüboğlu<sup>a,\*</sup>, Muharrem Kemal Özfirat<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of OHS, Vocational School, Maltepe University, Istanbul, Turkey, ORCID: 0000-0001-7637-2327

<sup>b</sup>Department of Mining Eng., Faculty of Engineering, Dokuz Eylül University, Izmir, Turkey, ORCID: 0000-0003-4074-1965

#### ABSTRACT

The Aegean region is known for its abundant wind resources, making it an ideal location for wind energy production. However, operating a wind energy facility in this area also comes with various risks that must be effectively identified and managed to ensure safe and reliable operations. This study was conducted at an enterprise with 68 wind turbines located in the Aegean region of our country. As a result of the analyses, risks that emerge during the installation and maintenance processes of wind turbines have been identified, with a total of 38 risks determined. These risks represent potential hazards for both the workers and the enterprise. Instead of using the commonly employed L-type risk assessment method, this study employed the Failure Mode and Effects Analysis (FMEA) for risk assessment. In FMEA, in addition to the parameters of likelihood and severity, the detectability parameter provides safety experts with a broader perspective for identifying hazards and taking necessary precautions. FMEA is a systematic approach that identifies hazardous tasks and events by anticipating potential risks in advance. This study emphasizes the importance of evaluating the hazards at a wind energy facility in Turkey through the FMEA method, offering an effective risk management strategy for ensuring a safe working environment.

**Keywords:** Risk assessment, FMEA, Wind Energy, Wind Turbines

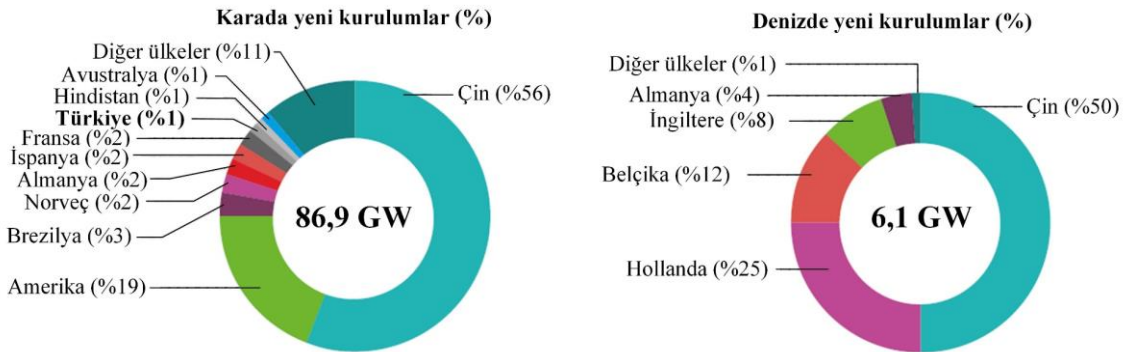
## 1. Giriş

Rüzgâr enerjisi, dünya genelinde hızla büyüyen ve çevresel sürdürülebilirlik sağlama kapasitesi açısından yüksek bir enerji kaynağıdır. Türkiye, özellikle Ege Bölgesi ile bu alandaki potansiyelini kanıtlamış bir ülkedir. Ege Bölgesi'nin benzersiz coğrafi konumu, yüksek rüzgâr hızları ve sıklığı ile rüzgâr enerjisi üretimi için oldukça uygun bir alan oluşturmaktadır [1]. Ancak, bu tür enerji üretim tesislerinin işletilmesi sadece teknik ve çevresel zorlukları değil, aynı zamanda iş sağlığı ve güvenliği açısından da bir dizi riski beraberinde getirmektedir.

Bu bağlamda, risk analizi ve yönetimi kritik bir öneme sahiptir. Özellikle rüzgâr enerjisi santrallerinde, mekanik arızalar, operasyonel hatalar ve doğal afetler gibi faktörler, çalışanların güvenliği için ciddi tehlikeler oluşturabilir [2]. HTEA yaklaşımı, olası riskleri sistematik bir şekilde analiz ederek, önlem alınması gereken alanlara odaklanmayı sağlar [3].

Türkiye'nin enerji sektöründe yaşanan hızlı dönüşüm, rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir kaynakların önemini her geçen gün artırmaktadır. Ülke genelinde çeşitli bölgeler, rüzgâr enerjisi potansiyeli açısından ciddi bir potansiyele sahiptir, fakat Ege Bölgesi bu alanda öne çıkmaktadır [4]. Türkiye'de rüzgâr enerjisi üretimi, ülkenin enerji ihtiyacını karşılamada ve enerji bağımsızlığını sağlamada kilit bir rol oynamaktadır [5]. Türkiye'nin mevcut enerji politikaları, rüzgâr enerjisinin öne çıkışını hızlandırmayı hedeflemekte ve bu alandaki yatırımları teşvik etmektedir. Özellikle Ege Bölgesi'ndeki rüzgâr enerjisi tesisleri, bu stratejinin bir parçası olarak büyük bir öneme sahiptir [6].

2020 yılında dünya genelinde eklenen 93 GW'lık rüzgâr enerjisi kapasitesi, toplam kapasiteyi 743 GW'a ulaştırmıştır. Bu durum, yıllık olarak 1,1 milyar ton karbon dioksit emisyonunun azalmasına yardımcı olmuştur. Özellikle kara rüzgâr enerjisi kapasitesinde 2019 yılına kıyasla %59'luk bir büyüme (86,9 GW) kaydedilmiştir. Türkiye, yeni rüzgâr enerjisi projeleri açısından küresel düzeyde ilk on ülke arasına girmiştir. 2019 yılında Türkiye'de 686 MW'lık bir kapasite artışı yaşanmışken, 2020 yılında bu rakam 1224 MW'a çıkarak önceki yıla göre neredeyse iki katına ulaşmıştır. Türkiye'nin 2020 yılındaki toplam rüzgâr enerjisi kapasitesi ise 9280 MW seviyesine yükseltilmiştir [7]. Şekil 1'de görüldüğü gibi Türkiye, dünya genelinde rüzgâr enerjisi kurulumunda ilk on ülke arasına girmiştir. 2019 yılında Türkiye'de rüzgâr enerjisi kapasitesi 686 MW artmışken, 2020 yılında bu artış 1224 MW'a yükselerek bir önceki yıla oranla yaklaşık iki katına çıkmıştır. Ayrıca, 2020 itibarıyla Türkiye'deki toplam rüzgâr enerjisi kapasitesi 9280 MW'a ulaşmıştır. Ancak, bu olumlu gelişmelere rağmen, rüzgâr enerjisi projelerinin çeşitli zorluklar ve risklerle karşı karşıya olduğu da bir gerçektir [8]. Bu bağlamda, iş sağlığı ve güvenliği, çevresel etkiler ve mevzuatın gerekleri gibi konulara dikkatli bir şekilde yaklaşılmalıdır.



Şekil 1. Dünyada kara ve deniz üzerinde gerçekleştirilen yeni rüzgâr enerjisi projeleri [8].

Rüzgâr enerjisi tesislerinin etkin ve güvenli bir şekilde işletilmesi için kurulum ve bakım süreçleri büyük önem taşır. Fakat bu süreçler, birçok risk etmeni içerir [9]. Özellikle yüksek yapılar olan rüzgâr türbinlerinde, işçilerin düşme ve yüksekte çalışma riskleri önemli bir konudur [10]. Türbinler

karmaşık mekanik ve elektrik sistemlerine sahiptir. Bu nedenle elektrik çarpması, mekanik arızalar ve yangın riskleri özellikle dikkat edilmesi gereken risk etmenleridir [11].

Hava koşullarının değişkenliği, özellikle rüzgâr hızının ani değişimleri, türbinlerin stabilitesi için risk oluşturabilir. Ayrıca, çalışma koşullarını da olumsuz etkileyebilecek bir faktördür [12]. Bakım süreçlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve aletler, deri yanıkları ve zehirlenmeler gibi işçi sağlığı için riskler yaratmaktadır. Bu tür risklerin etkin bir şekilde yönetilmesi gerekmektedir [13]. Sonuç olarak, türbin kurulumu ve bakımı, işletmeler ve işçiler için çeşitli tehlike ve riskler içermektedir. Bu risklerin etkin bir şekilde yönetilmesi, projenin başarısı için hayati öneme sahiptir.

Bu çalışmada, Ege Bölgesinde faaliyet gösteren bir rüzgâr enerjisi santralinde, Hata Türü ve Etkileri Analizi (HTEA) yöntemi kullanılarak, kurulumda ve enerji üretimi esnasında oluşan risklerin analizi yapılmış ve önlemlerin alınmasıyla risklerin kabul edilebilir seviyelere düşürülmesi sağlanmıştır.

## 2. Materyal

Bu çalışmada ülkemizde Ege bölgesinde faaliyet gösteren, toplamda 68 adet rüzgâr türbininin yer aldığı iki farklı rüzgâr enerjisi üretim tesisi, yürütülen montaj, kurulum ve bakım işlemleri, iş sağlığı ve iş güvenliği parametreleri dikkate alınarak gözlemlenmiştir. Bu gözlemler, kapsamlı bir veri seti oluşturmak ve HTEA (Hata Türü ve Etkileri Analizi) risk değerlendirmesi modelinin etkinliğini test etmek için kullanılmıştır.

Bu modelleme yaklaşımı sayesinde, montaj ve bakım süreçlerinde karşılaşılabilecek iş kazaları veya mesleki hastalıkların yol açabileceği riskler saptanmış, bu risklerin minimize edilebilmesi için stratejik önlemler geliştirilmiştir. Elde edilen veriler ve analiz sonuçları, HTEA (Hata Türü ve Etkileri Analizi) risk değerlendirmesi metodolojisinin iş güvenliği açısından etkin bir araç olabileceğini göstermektedir.

## 3. Metot

Bu çalışmada, HTEA (Hata Türü ve Etkileri Analizi) risk analizi metodolojisi, mevcut risk değerlendirme stratejilerinin hassas noktalarından biri olan uzman görüşlerine bağlı hataların en aza inmesini sağlayan bir yöntem olduğu için tercih edilmiştir. Bu çerçevede, kantitatif, objektif ve matematiksel olarak doğrulanabilir bir risk değerlendirmesi yapılabilmesi amaçlanmıştır.

HTEA ile yürütülen risk değerlendirme süreçleri, iş güvenliği uzmanlarına, işlemleri ve olası sorunları özgün bir şekilde incelemeleri olanağını sağlar. Bu metot, uzman görüşlerini, olmuş kazaları ve uygulanan çalışmaları esas alarak, tehlikeli bölgeleri belirlemeye ve bu riskler için hedeflenmiş çözüm önerileri geliştirmeye dayanır [14]. İş kazalarının olasılığı ve potansiyel etkileri gibi değişkenler kullanılarak tehlikeli faktörler detaylı bir şekilde incelenir. Risk değerlendirme, tehlikelerin tanımlanması, olası hataların ve sonuçlarının belirlenmesi, olasılık ve şiddet gibi faktörlerin değerlendirilmesi ve Risk Öncelik Sayısının (RÖS) hesaplanması aşamalarından oluşur [15-22].

$$RÖS = O \times \text{Ş} \times F \quad (1)$$

RÖS: Risk öncelik sayısı

O: Riskin oluşma olasılığı

Ş: Meydana gelebilecek zararın şiddeti

F: Tehlikenin önceden farkedilebilirliği

Uzmanlar, riskin oluşma olasılığı, meydana gelirse etkisinin ne kadar ciddi olacağı ve bu risklerin ne kadar kolay fark edilebileceği gibi kriterleri 1 ile 10 arasında bir değerle sınıflandırır. Elde edilen Risk Öncelik Sayıları, Denklem 1'de gösterildiği üzere hesaplanır (Tablo 1,2,3,4). Risk Öncelik

sayıları, olasılık, şiddet ve farkedilebilirlik değerlerinin çarpımı ile oluşturulur ve belirlenen riskler özel bir düzenlemeye tabi tutulur. Bu düzenleme, tehlikeli faktörlerin önceliklendirilmesini sağlar ve böylece uygun koruyucu tedbirlerin alınmasına ve risklerin yeniden değerlendirilmesine yol açar. Bu, iş güvenliği açısından karmaşık ve çok aşamalı bir süreç olabilir, ancak etkili bir şekilde uygulandığında iş kazalarının proaktif yaklaşımla önlenmesine önemli katkıda bulunur.

Tablo 1. Olasılık [15-22]

Puan	Açıklama
1-2	Çok düşük, nadiren görülür
3-4	Düşük, ancak mümkün
5-6	Orta, dikkat gerektirir
7-8	Yüksek, sıkça rastlanır
9-10	Çok yüksek, hemen hemen kesin

Tablo 2. Şiddet [15-22]

Puan	Açıklama
1-2	Zararsız veya hafif zararlı
3-4	Orta düzeyde zararlı
5-6	Ciddi, acil önlem gerekebilir
7-8	Yıkıcı, hayati tehlike yaratabilir
9-10	Felaket sonuçlar, toplu zarar riski

Tablo 3. Farkedilebilirlik [15-22]

Puan	Açıklama
1-2	Çok kolaylıkla fark edilir
3-4	Dikkatle bakıldığında anlaşılır
5-6	Detaylı inceleme gerektirir
7-8	Uzman gözlemi gerektirir
9-10	Spesifik test veya araçlar gereklidir

Tablo 4. Risk öncelik sayısı (RÖS) değerlendirmesi [15-22]

RÖS Değeri	Önlem
$RÖS < 40$	Önlem almaya gerek yok
$40 \leq RÖS \leq 100$	Önlem alınabilir
$RÖS > 100$	Önlem alınması gereklidir

#### 4. Bulgular ve Tartışma

Türbin elemanlarının boyut ve ağırlıklarının büyük olması, inşaat sahalarına ulaşımı sağlayan yol altyapısının yetersizliği ve taşıma işlemlerinde kullanılan araçların standart yük taşıma araçlarından çok daha büyük olması gibi faktörler, taşıma aşamasında ciddi iş sağlığı ve güvenliği riskleri oluşturmaktadır. Saha çalışmaları esnasında, türbin parçalarının inşaat alanına transferi sırasında meydana gelebilecek iş kazası ve mesleki hastalıklar için toplamda 6 adet risk unsuru tespit edilmiş ve bu riskler Tablo 5’te listelenmiştir. Türbin parçalarını taşıyan aracın devrilmesi ( $288 > 100$ ), Yanlış yüklenen ekipmanın devrilmesi ( $280 > 100$ ), Taşınan yükün yerde sürüklenmesi ( $240 > 100$ ), Diğer taşıtlarla kaza riski ( $294 > 100$ ), Elverişsiz yol koşulları ( $280 > 100$ ) ve Sürekli sürüşle bağlantılı riskler ( $210 > 100$ ) şeklinde hesaplanmıştır. Şekil 2’de görüldüğü gibi rüzgâr türbin ve kanatlarının karayolunda tırlar ile taşınması ve montaj yerinde vinçlerle kurulması esnasında olabilecek risklerin analizi yapılmış ve 100 puandan büyük olarak bulunmuştur. Tablo 4’te verilen RÖS değerlendirmesine göre tüm riskler önlemler ile kontrol altına alınmalıdır. Yük dengesi analizi, düzenli sürücü eğitimleri yapılmalıdır. Doğru bağlantı talimatları, denetimler, dar yol navigasyonu eğitimi, rota planlaması, yük taşıma limitlerine uygunluk, zamanlı mola takvimi ve yorgunluk izleme sistemleri önlemler olarak mutlaka yapılmalıdır. Alınan önlemler sonrası risklerin RÖS değerleri Tablo 5’te görüldüğü gibi 30 ile 80 puan aralığına düşürülmüştür. Düşürülen risklerin alınan önlemler ile izlenmesi ve yönetiminin sağlanması kazaların önlenmesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 2. Rüzgâr türbini ve kanatlarının taşınması ve tesis edilmesi [23]

Rüzgâr enerji türbinlerinin kurulum aşaması, iş güvenliği açısından en kritik safhadır. Türbin kurulum aşamasında, çok büyük ve yüksek tonajda olan türbin parçalarının yükseltilmesi, monte edilmesi, yüksek rakımlı işlerin icra edilmesi ve sıkışık veya kapalı alanlarda yürütülen çalışmalar gibi, iş kazası veya meslek hastalıkları riskini barındıran çoklu operasyonlar içermektedir (Şekil 2). Yapılan saha araştırmaları sayesinde, rüzgâr türbinlerinin kurulum süreciyle ilişkilendirilebilecek iş kazası veya meslek hastalıkları yaratma potansiyeline sahip toplamda 18 adet risk faktörü tanımlanmıştır. Bu faktörlerin kapsamlı değerlendirmesi ve sınıflandırması, Tablo 6’da ayrıntılı biçimde verilmiştir.

Rüzgâr türbinlerinin kurulum süreci tamamlandıktan sonra, periyodik incelemeler veya mekanik arızalar nedeniyle devamlı bir bakım süreci başlar. Kurulum evresine kıyasla, bakım faaliyetlerinde yer alan işçi sayısı genellikle daha az olsa da, bu aşamada da iş kazası veya mesleki hastalıklarının ortaya çıkabileceği çok sayıda risk faktörü mevcuttur. Yapılan saha çalışmaları incelendiğinde, rüzgâr türbinlerinin bakım süreçleriyle ilgili olarak risk faktörleri saptanmıştır. Bu risklerin detaylı incelemesi ve sınıflandırması Tablo 7’de kapsamlı bir şekilde sunulmuştur.



Tablo 5: HTEA Risk Analizi - Sevkiyat Süreçleri (O: Olasılık 1-10, Ş: Şiddet 1-10, F: Farkedilebilirlik 1-10, RÖS: Risk Öncelik Sayısı)

Hata Türü	O	Ş	F	RÖS	Önlem	O	Ş	F	RÖS
Önlemler öncesi					Önlemler sonrası				
Türbin parçalarını taşıyan aracın devrilmesi	8	9	4	288	Yük dengesi analizi, düzenli sürücü eğitimi	5	8	2	80
Yanlış yüklenen ekipmanın devrilmesi	7	8	5	280	Doğru bağlantı talimatları, denetim	4	7	2	56
Taşınan yükün yerde sürüklenmesi	5	8	6	240	Bağlantıların tekrar kontrolü, güvenlik denetimi	3	7	2	42
Diğer taşıtlarla kaza riski	6	7	7	294	Dar yol navigasyonu eğitimi, taşıma planlaması	3	5	3	45
Elverişsiz yol koşulları	7	8	5	280	Rota analizi, yük taşıma limitlerine uygunluk	4	5	2	40
Sürekli sürüşle bağlantılı riskler	5	7	6	210	Zamanlı mola takvimi, yorgunluk izleme sistemleri	3	5	2	30

Tablo 6’da kurulum süreçlerinde oluşabilecek risklerin hesaplamaları yapılmıştır. Tüm risklerin RÖS değerlerinin 100’den büyük olması önlemlerin çok dikkatli şekilde alınmasını ve yönetiminin iyi yapılmasını gerektirir. Analize göre; Kule üzerinde yüksekte düşme ( $400 > 100$ ), Ekipmanların kaldırma esnasında yüksekte düşmesi ( $378 > 100$ ), Türbin parçalarının montaj sırasında düşmesi ( $378 > 100$ ), Vinç halatlarının kopması ( $300 > 100$ ), Yürüyüş alanında takılma/kayma ( $210 > 100$ ), Aşırı ağırlıklı yük taşıma ( $240 > 100$ ), Vinç kullanımında parçaların çarpması ( $270 > 100$ ), Montaj esnasında vücut uzuvlarının sıkışması ( $270 > 100$ ) bulunan önemli risklerdir. Özellikle vinçlerle montaj yapılması sırasında çok ağır ve biçimsiz olan yüklerin kaldırılmasında vinçlerin devrilmesi, taşınan yükün devrilmesi veya halat kopmaları burada beklenen önemli risklerdir. Özellikle vinç halat kopmaları veya yükün halattan kurtulması Özfirat vd., [24] tarafından yapılan olay ağacı analizinde önemli risk olarak modellenmiştir. Halatların periyodik bakımının yapılması, yağlanması ve gözlem altında tutulması önlemler olarak yapılmalıdır.

Ayrıca bu tür çalışmalarda, çalışmadan önce çalışma alanı ve etrafında güvenli alanın oluşturulması sağlanmalıdır. Özellikle 2012’de Samsun’da gerçekleşen olayda 300 tonluk amonyak tankı kapağının düşmesi sonucu kaza çok ağır sonuçlar meydana getirmiştir. Bu olayda gerçekleşen olayın güvenli alan oluşturulmaması nedeniyle gerçekleştiği düşünülürse büyük ekipmanların montaj ve naklinde çalışma alanında güvenli alan oluşturulmasının ne kadar önemli olduğu anlaşılır. Bu alan güvenlik şeridi ile ayrılmalı ve bu alana tehlikeli çalışma bitirilinceye kadar hiçbir çalışanın girmesine izin verilmemelidir. Ayrıca tehlikeli çalışmalarda yapılan risk analizleri ve önlemleri oldukça önemlidir ve detaylı şekilde çalışma öncesinde yapılmalıdır [25].

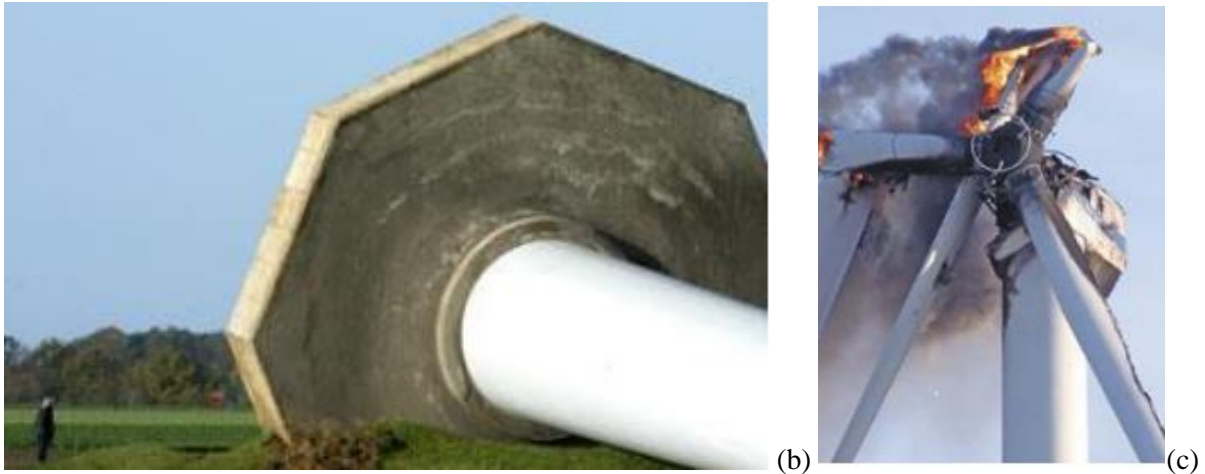
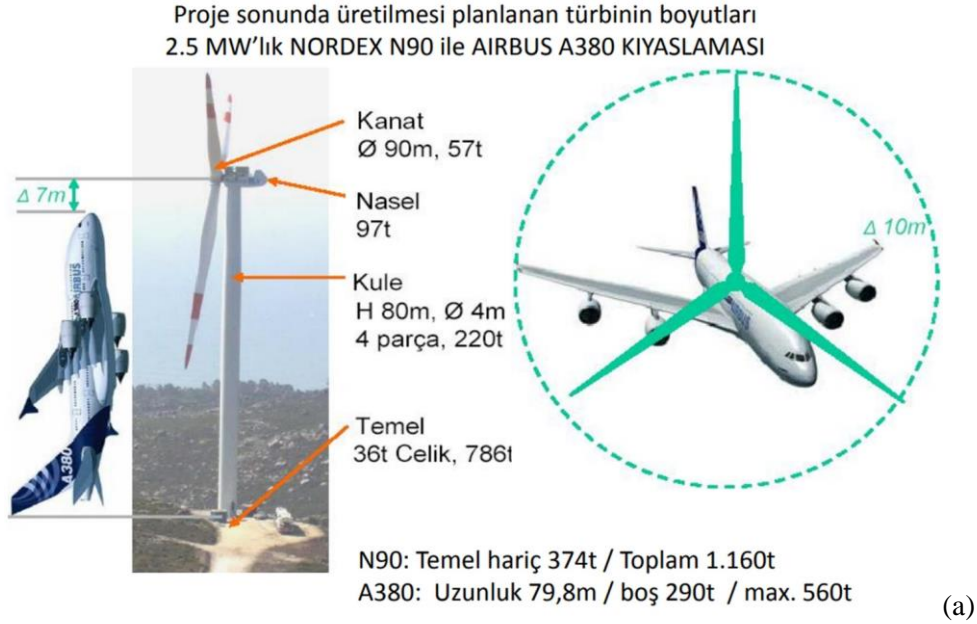
Tablo 6’da verilen önlemler düşünüldüğünde güvenli alanın oluşturulması ve planlı çalışmaların gerçekleştirilmesi bu tür kazaları önleyecektir ve analizlerde risk öncelik sayısını düşüreceklerdir. Tablo 6’da verilen önlemlerden sonra RÖS değerleri 24-84 puanları arasına düşürülmüş ve riskler kontrol altına alınmıştır.

Tablo 6: HTEA Risk Analizi - Rüzgâr Türbini Kurulum Süreçleri (O: Olasılık 1-10, Ş: Şiddet 1-10, F: Farkedilebilirlik 1-10, RÖS: Risk Öncelik Sayısı)

Hata Türü	O	Ş	F	RÖS	Önlem	O	Ş	F	RÖS
Önlemler öncesi						Önlemler sonrası			
Ekipmanların kaldırma esnasında yüksekte düşmesi	7	9	6	378	Güvenli alan oluşturulması, planlı çalışma, düşmeyi önleyici ekipman	4	7	2	56
Kule üzerinde yüksekte düşme	8	10	5	400	Düşmeyi engelleyici sistemler, kule güvenliği	6	7	2	84
Türbin parçalarının montaj sırasında düşmesi	7	9	6	378	Güvenli alan oluşturulması, planlı çalışma, dengeleyici ekipmanlar, yük sabitleyiciler	5	7	2	70
Vinç halatlarının kopması	6	10	5	300	Halat kalitesi, kontrolü, düzenli bakım	4	5	3	60
Yürüyüş alanında takılma/kayma	6	5	7	210	Zemin düzenlemesi, kablo yönetimi	4	3	2	24
Aşırı ağır yük taşıma	5	8	6	240	Ağırlık limit uyarıları, uygun ekipman	3	6	2	36
Vinç kullanımında parçaların çarpması	6	9	5	270	Vinç operatörü eğitimi, yük dengesinin sürekli izlenmesi	3	7	3	63
Montaj esnasında vücut uzuvlarının sıkışması	5	9	6	270	Parça sabitleyiciler, emniyet protokolleri	3	7	2	42
Elektrikle ilgili kazalar	7	10	4	280	Elektrik güvenliği eğitimi, güvenlik ekipmanı, yalıtım	3	7	2	42
Dar ve kapalı alanlarda çalışma	6	8	5	240	Havalandırma sistemleri, mekan büyüklüğüne uygun ekipman	4	6	3	72
Kule Merdiveni Düşmeleri	6	9	5	270	Yaşam hattı denetimleri, emniyet kemeri kullanımı	4	7	2	56
Yangın ve patlama riski	8	10	3	240	Elektrik sistemlerinin düzenli bakımı, yıldırım koruma sistemleri	6	7	2	84
Acil durumlara hızlı müdahale edilememe	5	9	7	315	Acil durum planlaması, eğitim ve tatbikatlar	3	7	3	63
Vincin Devrilmesi	5	9	5	225	Rüzgâr hızı izlemesi, vinç sabitleyiciler, uygun kapasite	3	7	3	63
Sabit nesnelere çarpma	6	8	6	288	Alan düzenlemesi, gözetleme	3	6	2	36
Kişisel koruyucu donanımın (KKD) uygun olmaması	5	9	5	225	KKD uyumluluğu kontrolü, ekipman eğitimi	3	7	2	42
Bağlantı elemanlarının kopması	6	9	4	216	Bağlantı elemanı kalitesi kontrolü, periyodik denetimler	3	7	2	42
Türbin sahasının yerleşim alanlarına uzak olması	4	9	3	108	Ulaşım planlaması, acil durum tahliye planları	2	7	2	28

Tablo 7’de Rüzgâr Elektrik Santralinde (RES) yapılacak bakımlar sırasında oluşabilecek riskler hesaplanmıştır. Kötü hava koşulları (336>100), Yüksekte çalışma (432>100), Takılma ve kayma sonucu düşme (240>100), Elektrik çarpması (225>100), Arazi koşulları (140>100) olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.a’da görüldüğü gibi bir RES tesisinin türbin boyutlarının bir Airbus A380 uçağı ile karşılaştırması

verilmiştir. Böylece yapının boyutlarının devasa olduğu ve kısım ağırlıklarının 220 t'a kadar ulaşabildiği görülmektedir. Dolayısıyla yapılan risk analizi ile oluşabilecek risklere yönelik önlemler çok dikkatli şekilde çalışmalıdır. Tablo 7'de verilen önlemlerden sonra RÖS değerleri 24-84 puanları arasına düşürülmüş ve riskler kontrol altına alınmıştır.



Şekil 3. 2,5 MW'lık bir RES boyutları (a), 2002 Almanya: 70 m'lik türbinin aşırı rüzgârla devrilmesi (b), 2007 Sunderland: RES'te yangın (c) [23]

Şekil 3.b'de görülen olay Almanya'da 2007 yılında gerçekleşmiştir. Olayda kötü hava koşulları sebebiyle oluşan aşırı rüzgâr etkisiyle türbin devrilmiştir. Bu nedenle RES tesisinin kurulması sırasında rüzgâr kaynağına dayalı elektrik üretimi başvurularının teknik değerlendirmesi hakkındaki yönetmeliğin ek kısmındaki rüzgâr hâkim yönlerinin hesaplamalarına göre hareket edilmesi oldukça önemlidir [26]. Diğer bir olayda ise Sunderland'te bir RES'te oluşan yangın nedeniyle rüzgâr türbini zarar görmüştür (Şekil 3.c). Özellikle santrallerin yanmasının tüm mühendislik önlem ve çalışmalarına rağmen yapısal olarak geliştiği ve çözüm geliştirmekte zorlanıldığı RES çalışma ve projelerinde yer almaktadır. Burada alınacak önlem olarak söndürme sistemlerinin bulunması ve RES'in kurulduğu coğrafyada etrafa yangın riskinin önlenmesi sağlanmalıdır.

Tablo 7: HTEA Risk Analizi - Bakım Süreçleri (O: Olasılık 1-10, Ş: Şiddet 1-10, F: Farkedilebilirlik 1-10, RÖS: Risk Öncelik Sayısı)

Hata Türü	O	Ş	F	RÖS	Önlem	O	Ş	F	RÖS
Önlemler öncesi						Önlemler sonrası			
Kötü hava koşulları	7	8	6	336	Mevsimsel hava koşullarını izleme, uygun güvenlik ekipmanı	4	7	2	56
Yüksekte çalışma	8	9	6	432	Güvenlik kemerleri, yüksekte çalışma eğitimi	6	7	2	84
Vinç halatlarının kopması	6	10	5	300	Halat kalitesi, kontrolü, düzenli bakım	4	5	3	60
Takılma ve kayma sonucu düşme	6	8	5	240	Düzenli alan denetimi, kaymaz zemin malzemeleri	4	7	1	28
Elektrik çarpması	5	9	5	225	Elektrik güvenliği eğitimi, güvenlik ekipmanı, yalıtım	3	7	2	42
Arazi koşulları	5	7	4	140	Yol bakımı, arazi koşullarına uygun araçlar	3	5	2	30
Hareket eden parçalar	5	8	5	200	Koruyucu barikatlar, dikkatli işlem protokolleri	3	6	3	54
Yıldırım	3	9	4	108	Yıldırım koruma sistemleri, hava durumu izleme	2	7	3	42
Kule merdiveninden düşme	7	9	3	189	Yaşam hattı kontrolü, güvenlik ekipmanı	5	7	2	70
Elle taşıma işleri	5	7	4	140	Yük taşıma ekipmanı, ağırlık sınırlamaları	3	5	2	30
Haberleşme eksikliği	6	7	5	210	Anlık iletişim araçları, eğitim	3	5	2	30
Buzlanma	3	8	3	72	Buz eritici madde kullanımı, kış ayları için özel eğitim	2	6	2	24
Kule içi vinci ile yapılan kaldırma işlemleri	5	9	4	180	Vinç kontrolü, yük taşıma ekipmanı	3	7	2	42
Yetersiz aydınlatma	4	7	5	140	İyi aydınlatma ekipmanı, dikkatli planlama	2	5	3	30

## 5. Sonuç

Bu çalışmada, Ege Bölgesi'nde faaliyet gösteren bir rüzgâr enerjisi üretim santralinde ortaya çıkan başlıca tehlikelerin HTEA risk analiz yönetimi ile değerlendirilmesi yapılmıştır. Toplamda 38 adet risk tespit edilmiş olup, bunların arasında en yüksek RÖS puanına sahip risklerin yönetimi ele alınmıştır.

Rüzgâr enerjisi üretim santrallerinde mevcut riskler kapsamlı bir şekilde hesaplanmış ve en yüksek RÖS puanına sahip riskler üzerinde özellikle çalışılarak, hem çalışanların hem de işletmenin güvenliği için yol gösterici önlemler sunulmuştur. Böylece, HTEA yönteminin uygulanması ile bir RES tesisinde risklerin daha etkin bir şekilde proaktif yaklaşımla yönetilebileceği gösterilmiştir.

Çalışmada elde edilen veriler değerlendirilerek önlemler aşağıdaki şekilde verilmiştir;

- Kritik Risk Yönetimi:** En yüksek RÖS puanına sahip riskler için acil müdahale planları oluşturulmalı ve bu planlar tüm çalışanlara öğretilmelidir.
- Özel Eğitim Programları:** Yüksek RÖS puanına sahip risk faktörlerini minimize etmeye yönelik özel eğitim programları düzenlenmelidir.
- Dinamik Risk Değerlendirmesi:** HTEA yöntemini kullanarak sürekli ve dinamik bir risk değerlendirme süreci oluşturulmalı, bu süreç periyodik olarak gözden geçirilmelidir.

4. **Yüksek RÖS Faktörleri için Teknolojik Çözümler:** En yüksek risk faktörlerini azaltacak teknolojik yeniliklerin araştırılması ve uygulanması gerekmektedir.
5. **Yasal Düzenlemeler ve Denetim:** En yüksek RÖS puanına sahip riskler için yasal düzenlemeler yapılmalı ve denetim süreçleri güçlendirilmelidir.
6. **Toplumsal Farkındalık:** Özellikle yüksek RÖS puanlı riskler hakkında, santral ve çevresinde yaşayan toplum bilgilendirilmelidir.

## Kaynaklar

- [1] M. Gökçek, A. Bayülken, (2010). A review of connection problems of Turkey's wind power to electrical grids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14(2), 489-501.
- [2] P.J. Tavner, (2012). *Offshore wind turbines: Reliability, availability and maintenance*, The Institution of Engineering and Technology, USA.
- [3] A.K. Eyüboğlu, M.K. Özfırat, (2015). Yeraltı metal madeni ocaklarındaki başlıca tehlikelerin HTEA risk analiz yönetimi ile değerlendirilmesi. *Uluslararası maden işletmelerinde işçi sağlığı ve iş güvenliği sempozyumu*, 95-103.
- [4] S.A. Akdag, Ö. Guler, (2010). Evaluation of wind energy investment interest and electricity generation cost analysis for Turkey, *Energy Policy*. 38(8), 5013-5022.
- [5] C. Seckin, A. Micallef, A. Tezcan, (2017). Wind energy for a sustainable future: Case studies in Turkey. *Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, 2017 International Conference on, 60-72.
- [6] N. Altın, A. Ozdemir, S. Bilgen, (2011). Economic analysis of stand alone and grid connected hybrid energy systems, *Renewable Energy*. 36(7), 1931-1943.
- [7] B. Saatçioğlu, (2019). Challenges and opportunities in Turkish wind energy markets: A policy analysis, *Renewable Energy Law and Policy Review*. 2(3), 111-120.
- [8] Dünya Enerji Konseyi Türkiye, (2021). 2021 Küresel Rüzgar Raporu. <https://www.dunyaenerji.org.tr/wp-content/uploads/2021/04/2021-Kuresel-Ruzgar-Raporu.pdf>. Erişim tarihi: 23 Eylül 2023.
- [9] G. Stewart, D. Tackle, (2012). Safety risks and mitigation in wind farm operations, *Renewable Energy*. 45, 451-460.
- [10] Z. Dong, P. Zhang, W. Song, Y. Feng, (2015). A study of the safety issues of large-scale wind turbines operation and maintenance based on HFACS-Wind, *Safety Science*. 73, 145-152.
- [11] F. Dinçer, P. Acar, A. Vardar, (2018). An examination of the risk factors associated with wind turbine installations, *Renewable Energy*. 118, 310-320.
- [12] Y. Zhang, J. Wang, S. Ma, Y. Zhang, (2019). Occupational health risk assessment and management in wind power plants, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 11(4), 23-30.
- [13] R. Jones, M. Kavanagh, (2020). A systematic review of accident causation in wind farm operations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 120, 75-85.
- [14] A.K. Eyüboğlu, M.K. Özfırat, B. Kahraman, (2016). Açık işletme madenciliğinde şev ve basamaklarda oluşan risklerin hata türü etki analizi (HTEA) yöntemiyle sınıflandırılması. *Uluslararası 8. İş Sağlığı ve Güvenliği Konferansı*, 332-335.
- [15] Ö. Özkılıç, (2005). İş Sağlığı ve Yönetim Sistemleri ve Risk Değerlendirme Metodolojileri. TİSK Yayınları, Ankara, Yayın no: 338, pp. 140-142.
- [16] J.R. Ribas, J.C. Ribas Severo, L.F. Guimarães, K. Parente, C. Perpetuo, (2021). A fuzzy FMEA assessment of hydroelectric earth dam failure modes: A case study in Central Brazil, *Energy Reports*. 7, 4412-4424.
- [17] E. Bartolome, P. Benitez, (2022). Failure mode and effect analysis (FMEA) to improve collaborative project-based learning: Case study of a Study and Research Path in mechanical Engineering, *International Journal of Mechanical Engineering Education*. 50(2), 291-325.
- [18] J.J. Cardiel-Ortega, R. Baeza-Serrato, (2023). Failure mode and effect analysis with a fuzzy logic approach, *Systems*. 11, 348.

- [19] S.W. Lin, H.W. Lo, (2023). An FMEA model for risk assessment of university sustainability: using a combined ITARA with TOPSIS-AL approach based neutrosophic sets, *Annals of Operations Research*. <https://doi.org/10.1007/s10479-023-05250-4>.
- [20] N. Kök, M.S. Yıldız, (2023). New generation FMEA method in automotive industry: an implementation, *Journal of Turkish Operations Management*. (7)1, 1630-1643.
- [21] S. Cox, (1997). Risk assessment models in health and safety, *Safety Science*. 26(3), 201-209.
- [22] M.K. Özfırat, M.E. Yetkin, P.M. Özfırat (2019). Risk management for Truck-LHD machine operations in underground mines using failure modes and effects analysis, *International Journal of Industrial and Operations Research*. 2(1), 003.
- [23] İTÜ, (2013). Yüksek güçlü rüzgâr türbinlerinin yapıları, Güç elektroniği ve kontrol sistemleri, Elektrik Mühendisliği Kulübü, İstanbul.
- [24] M.K. Özfırat, E. Özkan, B. Kahraman, B. Şengün, M. Yetkin, (2017). Integration of risk matrix and event tree analysis: A natural stone plant case, *Sādhanā*. 42(10), 1741–1749.
- [25] Ş. Yılmaz, M. Bilici, (2020). Üniversitelerin mühendislik fakülteleri bünyesinde bulunan laboratuvarlarda iş sağlığı ve güvenliği. *OHS Academy*, 3(2), 102-113.
- [26] Rüzgâr kaynağına dayalı elektrik üretimi başvurularının teknik değerlendirmesi hakkında yönetmelik, (2015). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Resmi gazete sayısı: 29508.



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi Dergisi  
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyuyumfd>



***Hypericum scabrum* L.'nin Metanol Ekstresinin Tek Kullanımlık Elektrokimyasal DNA Biosensörleri ile İncelenmesi**

Hasret Subak<sup>a,\*</sup>, Mert İlhan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Analitik Kimya ABD, Temel Eczacılık Bölümü, Eczacılık Fakültesi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van,, Türkiye, ORCID: 0000-0003-0100-2529

<sup>b</sup> Farmakognosi ABD, Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, Eczacılık Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, ORCID: 0000-0001-5042-3915

**ÖZET**

Bu çalışmada, halk arasında ülser, konstipasyon, hemoroit, romatizma ve menstrüel hastalıklar gibi rahatsızlıkların tedavisinde kullanılan, yüksek antioksidan aktiviteye sahip *Hypericum scabrum* L. bitkisine ait metanol ekstresinin nükleik asit molekülü "DNA" ile etkileşimlerinin tayini elektrokimyasal biosensörler ile yapılmıştır. Etkileşim tayinine yönelik, Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemleri kullanılarak biosensör sistemleri tasarlanmıştır. Çalışmada; kalem grafit elektrot, yardımcı elektrot ve referans elektrottan oluşan 3'lü elektrot sistemi kullanılacaktır. Çalışmada ilk olarak bitki ekstresinin elektrokimyasal incelenmesi yapılarak elektroaktivite tayini sağlanmıştır. İkinci kısımda elektrot yüzeyine tutturulan tek zincirli (ssDNA) ve çift zincirli (dsDNA) DNA yapıları ile bitkiden hazırlanan metanol ekstresinin etkileşimi sağlanmıştır. Ekstrede yer alan biyoaktif maddelerin DNA yapılarına etkisinin tayini için, etkileşim öncesi ve sonrasında DNA'nın en aktif bazlarından biri olan ve yaklaşık +1,0 V'da yükseltgenen guanin bazı sinyallerindeki değişim dikkate alınmıştır. Sentetik DNA parçalarının analizleri tamamlandıktan sonra *H. scabrum* metanol ekstresinin DNA üzerine olan etkisi tasarlanan elektrokimyasal biosensör ile kısa sürede ve oldukça basit bir şekilde analizlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bitki içeriğinde yer alan biyoaktif maddelerin verdiği yanıtlar arasındaki farklılıklar ve guanin bazının yükseltgenme yanıtındaki farklılıklar DPV tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. Tayinde ayrıca metanol ekstresinin yer aldığı düşünülen flavonoidlerin elektrokimyasal olarak yanıtlarının olup olmadığı (aktif olup olmadıkları) elektrokimyasal tayin yöntemlerinden dönüşümlü voltametri tekniği (CV) kullanılarak araştırılmıştır. Deneysel parametrelerdeki farklılıkların (ortam ve pH, madde konsantrasyonu, DNA derişimi vb.) DPV tekniğiyle incelenmesi yapılmıştır. Bu incelemeler sonucunda, 2,5 µg/mL *Hypericum scabrum* L. metanolik ekstresi ile 20 µg/mL dsDNA ve ssDNA etkileşime sokulmuştur. Elde edilen verilere göre, bitki içeriğinde yer alan aktif maddelerin DNA'ya bağlanma yeteneği, oksidasyon sinyalleri (yaklaşık %70 oranında azalma) üzerinden ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** *Hypericum scabrum*, DNA, Biosensör, Elektrokimya.

**Investigation of the Methanol Extract obtained from *Hypericum scabrum* L. with Disposable Electrochemical DNA Biosensors**

Hasret Subak<sup>a,\*</sup>, Mert İlhan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye, ORCID: 0000-0003-0100-2529

<sup>b</sup> Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy, Düzce University, Düzce, Türkiye, ORCID: 0000-0001-5042-3915

**ABSTRACT**

In this study, a voltammetric sensor was used to determine the interactions of the methanol extract of the plant *Hypericum scabrum* L., with the nucleic acid molecule "DNA". *Hypericum scabrum* L., which has high antioxidant activity is also used in the treatment of diseases such as ulcers, constipation, hemorrhoids, rheumatism, and menstrual diseases. Our biosensor system has been designed using differential pulse voltammetry (DPV) and cyclic voltammetry (CV) methods. In the study; A 3-electrode system consisting of a pencil graphite electrode, auxiliary electrode, and reference electrode will be used. In the study, firstly, an

electrochemical analysis of the plant extract was performed and electroactivity was determined. In the second part, the single-stranded (ssDNA) and double-stranded (dsDNA) DNA structures were attached to the electrode surface and then, the DNA-modified electrodes were interacted with the methanol extract obtained from *H. scabrum* solutions. To determine the effect of the bioactive substances contained in the extract on DNA structures, the change in guanine oxidation signal, which is one of the most active bases of DNA and is oxidized at approximately +1.0 V, was measured account before and after the interaction. After the analysis of synthetic DNA fragments was completed, the effect of the methanol extract obtained from *H. scabrum* on DNA was analyzed in a short time and in a very simple way with the designed electrochemical biosensor. As a result of the studies, the differences between the responses of the bioactive substances contained in the plant and the differences in the oxidation response of the guanine base were determined using the DPV technique. In the determination, whether the flavonoids, which are thought to be included in the methanol extract, have an electrochemical response (whether they are active or not) was investigated using the cyclic voltammetry technique (CV), one of the electrochemical determination methods. Differences in experimental parameters (environment and pH, substance concentration, DNA concentration, etc.) were examined with the DPV technique. As a result of these investigations, 20 µg/mL dsDNA and ssDNA interacted with 2.5 µg/mL *Hypericum scabrum* L. methanolic extract. According to the obtained data, the DNA binding ability of the active substances contained in the plant was revealed through oxidation signals (approximately 70% reduction).

**Keywords:** *Hypericum scabrum*, DNA, Biosensor, Electrochemistry

## 1. Giriş

Başta bitkiler olmak üzere doğal ürünlerin tıbbi amaçla kullanımı Sümerliler zamanında başlamış ve Hipokrat tarafından tedavi amacıyla yaklaşık 400 farklı bitki kullanılmıştır. Günümüzde doğanın kaynağına yönelme ve bitkilerle tedavi popülaritesi giderek artan tamamlayıcı tıp yöntemleri arasında yer almaktadır. Oldukça etkili olan birçok modern ilaç doğal kaynaklardan esinlenerek ortaya çıkmıştır. Son yıllarda en çok satılan ilaçların doğal ürünlerden elde edildiği tespit edilmiştir [1–3]. Örneğin kanser tedavisinde kullanılan taksol *Taxus brevifolia* Nutt. bitkisinden, vinkristin *Catharanthus roseus* (L.) G. Don bitkisinden, morfin *Papaver somniferum* L. bitkisinden elde edilmiştir [4]. Yapılan bir çalışmada 1983 ve 1994 yılları arasında onay almış 520 ilacın %39'unun doğal ürünler veya bunların türevleri olduğu ayrıca antibakteriyel ve antikanser ilaçların %60-80'inin de doğal orjinli olduğu tespit edilmiştir [5]. 2001 yılında en çok satılan 30 ilaçtan 8'inin doğal ürünler veya türevleri olduğu belirlenmiştir.

Sentetik yollardan elde edilen ilaçların her geçen gün ortaya çıkan yeni yan etkileri nedeniyle bitkisel ürünlere yönelim artmıştır. Dolayısıyla daha etkili ve en düşük yan etkiye sahip, kolay tolere edilebilir ilaç moleküllerinin elde edilebilmesi önemli beklentiler arasında yer almaktadır. Bu beklentiler doğrultusunda araştırmalarımız, halk arasında hastalıkların tedavisinde kullanılan bitkilerin, halk ilacı olarak hazırlanma ve uygulanma yöntemlerinin saptanmasına ve söz konusu etkilerinin bilimsel olarak kanıtlanması ile etkiden sorumlu bileşiklerin tespitine yönelik yapılan çalışmaları kapsamaktadır. Küçük moleküllerin biyoaktivite derecelerinin test edilmesi amacıyla pek çok çalışma mevcuttur (*in vitro/in vivo*) [6-8]. DNA biyosensörleri, başta ilaç molekülleri olmak üzere pek çok aktif maddenin hem DNA üzerine etkisinin araştırılmasına hem de kantitatif analiz sağlayarak etkin madde miktarlarının tespitine olanak sağlamaktadır. Biyosensörler, sahip olduğu biyolojik tanıma yüzeyi ile nano boyut düzeyinde etkileşimin tayin edildiği, kantitatif ve *in vitro* analiz sağlayan küçük cihazlardır [9, 10].

İncelenen Hypericaceae familyasına ait olan *Hypericum scabrum* L. bitkisinden daha önceki çalışmalarda tanenler, floroglusinoller, fenilpropanlar, flavonoidler ve proantosiyaniinler gibi çeşitli bileşikler izole edilmiş ve tanımlanmıştır [11]. Geleneksel tedavide *H. scabrum* peptik ülser, gastrit, hemoroit, romatizma, kabızlık ve sarılık tedavisinde kullanılmaktadır [12, 13]. İlhan ve ark tarafından yapılan çalışmada *H. scabrum* bitkisinin toprak üstü kısımlarından hazırlanan metanol ekstresinin yapılan LC-MS/MS çalışmaları sonucunda flavonoidler bakımından zengin olduğu tespit edilmiştir [14]. Özellikle flavonoidler olmak üzere bitkinin içerdiği maddelerin, literatür taramalarında elektrokimyasal olarak incelenmeye uygun olduğu tespit edilmiştir [12, 15]. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda *H. scabrum* bitkisine ait yapılmış bir biyosensör çalışması bulunmamaktadır. Bu da bitkiden hazırlanan



ekstre ile DNA etkileşiminin ilk defa analizinin yapıldığını göstermektedir. Bu çalışmada, halk arasında hastalıkların tedavisinde kullanılan bir bitki türünün, mikromolar düzeyde analizi gerçekleştirilmiştir. Amaç, bitkide yer alan biyoaktif maddelerin saflaştırma başmağına gerek kalmaksızın aktivitelerinin tayinini sağlamaktır. Böylelikle, tedavi edici özellikleri kanıtlandıktan sonra saflaştırma prosedürü uygulanabilir. Bu yönde çalışma ilkler arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada, benzer çalışmalarına sıklıkla rastlanmayan; geleneksel tedavide kullanımı olan *H. scabrum* bitkisinden hazırlanan metanol ekstresi hazırlandıktan sonra, bu ekstreten hazırlanan sulu çözeltilerin nükleik asit molekülü “DNA” ile olan etkileşimleri “elektrokimyasal biyosensör teknolojileri” kullanılarak incelenmiştir. Tasarımı yapılan elektrokimyasal biyosensörde, tek kullanımlık (kullan-at) özellikteki kalem grafit elektrot (PGE) çevirici olarak kullanılmıştır. Elektrot yüzeyine tutturulan guanin bazlarını içeren sentetik DNA’lar ile oksidasyon sinyali incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

Voltametik çalışmalar, elektrokimyasal analiz cihazı Autolab tip III (GPES 4.9 yazılım paketi (EcoChemie, Hollanda)) ile gerçekleştirildi. Elde edilen yalın voltamogramlara, ‘Savitzky ve Golay’ yazılım programı kullanılarak zemin düzeltilmesi yapılmıştır. Referans elektrot olarak MF 2012, BAS kodlu Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak MW 1032, BAS kodlu platin tel elektrot kullanılmıştır. 4 mililitrelik elektrokimyasal cam deney hücreleri (üç elektrot girişli) kullanılmıştır. Düzeneğin alt kısmına manyetik karıştırıcı yerleştirilmiştir. WTW, inolab pH 720 ile çözeltilerin pH ölçümleri yapılmıştır.

### 2.2. Kimyasal materyal

Çalışmada kullanılan başlıca kimyasallar, di-sodyum hidrojen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), sodyum di-hidrojen fosfat di-hidrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), dietanolamin ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , DEA), sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ), potasyum klorür ( $\text{KCl}$ ), magnezyum klorür heksahidrat ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Sigma-Aldrich'ten elde edildi. pH 2-10 arasındaki 0,1 M Britton-Robinson (BR) tamponu destek elektroliti olarak kullanıldı. Tüm tampon, stok ve destek tampon çözeltilerinin hazırlanmasında ultra saf su kullanıldı VAN (ReagentPlus®, %99). Çift sarmallı balık sperm DNA'sı Serva'dan (Almanya) alındı. Sonrasında, dsDNA stok solüsyonları yüksek konsantrasyonda (1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  gibi) hazırlanarak -200C'de saklandı.

### 2.3. Bitkinin Toplanması ve Metanol Ekstresinin hazırlanışı

*H. scabrum* bitkisi Van Başkale ilçesi Güzeldere mevkiinden toplanmış, Doç. Dr. Hüseyin Eroğlu tarafından teşhis edilmiş ve herbaryum örneği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Herbaryumu'nda muhafaza edilmektedir (VANF165216). *H. scabrum* bitkisinden metanol ekstresi, İlhan ve ark tarafından kullanılan yöntem kullanılarak hazırlanmıştır [14].

### 2.4. Ekstre karakterizasyonu

İlk olarak bitkiden hazırlanan metanol ekstresinde elektroaktif madde tayini için dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle tarama yapılır.

## 2.5. CV yöntemi

Dönüşümlü voltametri (CV) de belirli potansiyel aralığında potansiyel taraması yapılarak oluşan akım ölçülür ve analizlenecek maddenin hangi potansiyelde nasıl davranış gösterdiği hakkında bilgi verir. Elde edilen bilgiler doğrultusunda maddenin en iyi yanıtı verdiği bölge (potansiyel) bulunur.

Ölçüm: Çalışmada kullanılan kalem grafit elektrot: asetat tamponu içerisinde 1.4V'ta 1 dk tutularak aktive edilmiştir. Bitkiden hazırlanan metanol ekstresi aktive elektrota adsorbsiyon yoluyla immobilize edilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile (-0,05)-(+1,15)-(-0,05) V aralığında 120 mV/s, hızda 8 mV adım gerilimi ile elektrokimyasal ölçüm sağlanmıştır.

## 2.6. pH Tarama

*H. scabrum* metanol ekstresinden 25 µg/mL derişiminde çözelti hazırlanmıştır. Elektrot yüzeyine 50 µl hacminde 45 dk adsorbsiyon yoluyla immobilize edilmiştir. Ölçüm esnasında destek çözeltisi olarak BR tamponuna ait pH 2-9 aralığında çözeltiler kullanılmıştır. Ölçüm: DPV ile +0,0V dan +1,40 V'a kadar, 15 mV/sn tarama hızında, 50 mV amplitüt ve 8 mV adım potansiyeli uygulanarak ölçüm sağlanmıştır.

## 2.7. Konsantrasyon Çalışması

Artan derişimlere sahip (1-2,5-5-7,5-10 µg/mL) metanol ekstresine ait çözeltiler hazırlanmıştır. Elektrot yüzeyine 50 µl hacminde 45 dk adsorbsiyon yoluyla immobilize edilmiştir. Ölçüm: DPV ile +0,0V dan +1,40 V'a kadar, 15 mV/sn tarama hızında, 50 mV amplitüt ve 8 mV adım potansiyeli uygulanarak ölçüm sağlanmıştır.

## 2.8. Biyomoleküler Etkileşim

Sunulan çalışmada hazırlanan *H. scabrum* metanol ekstresinin dsDNA ve ssDNA ile etkileşimleri elektrot yüzeyinde tayin edilmiştir. Yöntemlere ait işlem şeması aşağıda verilmiştir. Çalışma iki basamakta gerçekleştirilmiştir:

i. DNA İmmobilizasyonu: 100'er µL olacak şekilde PCR tüplerine dağıtılan 5 µg/mL konsantrasyonunda PBS'de hazırlanmış ssDNA/dsDNA çözeltilerine, aktive edilmiş elektrotlar 20 dk süreyle daldırılarak, adsorbsiyon yoluyla DNA tutturulması sağlanmıştır. Bağlanmadan sonra, yüzey 1 kez boş PBS çözeltisinde yıkanarak elektrot yüzeyine bağlanmayan DNA dizileri uzaklaştırılmıştır.

ii. Bitkiden hazırlanan metanol ekstresi ile etkileşim: DNA immobilize elektrotlar 100'er µL olacak şekilde PCR tüplerine dağıtılan 10 µg/mL konsantrasyonunda bitki ekstresiyle belirli sürelerde etkileştirilir. Bu işlemden sonra, yüzey 1 kez boş PBS çözeltisinde yıkanır.

Ölçüm: DPV yöntemiyle, bitki ekstresi-DNA etkileşimi tayini: DPV ile +0,0V dan +1,40 V'a kadar, 15 mV/sn tarama hızında, 50 mV amplitüt ve 8 mV adım potansiyeli uygulanarak etkileşim öncesi ve sonrasında elde edilen guanin yükseltgenme sinyalleri ölçülmüştür. Elde edilen ham eğriler, potansiyostattaki GPES yazılım sistemi ile tanımlanabilir pikler haline dönüştürülerek pik yükseklikleri değerlendirilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

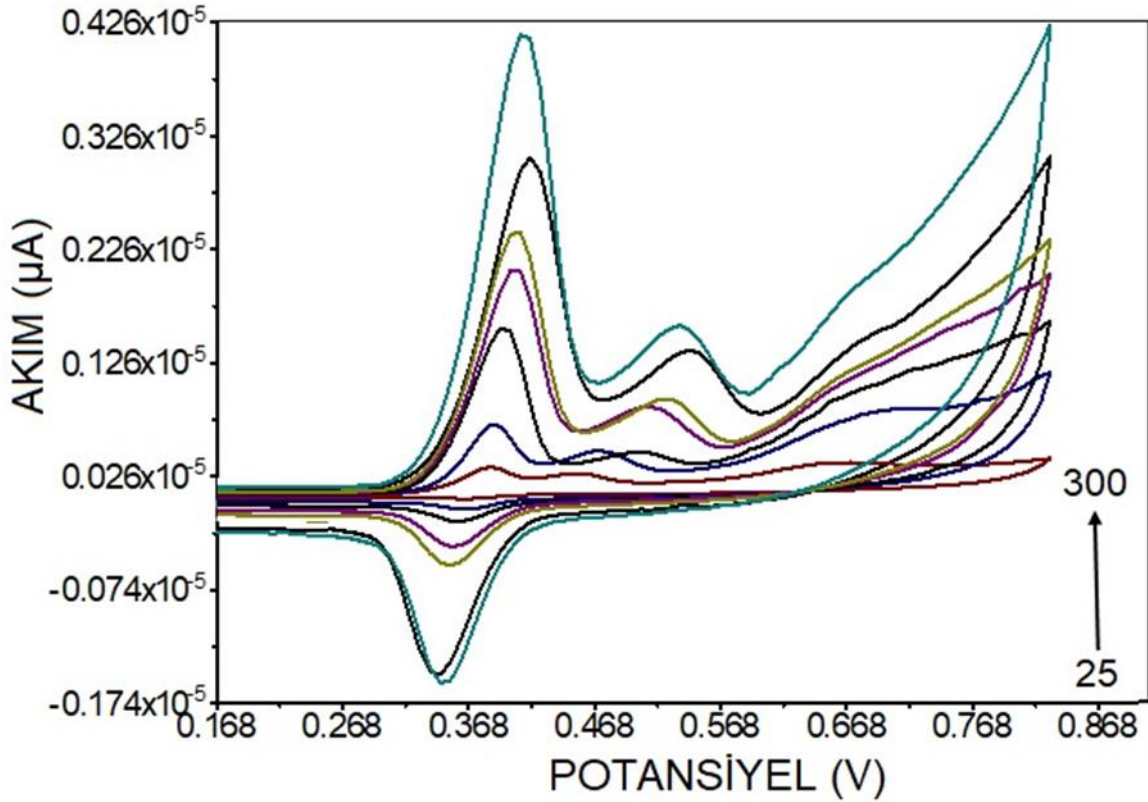
### 3.1. *H. scabrum* Metanol Ekstresinin CV ile Tayini

Deneyde 25 µg/mL konsantrasyonunda metanol ekstresi içeren çözeltiler hazırlanmış ve KGE yüzeyine uygulanmıştır. Çalışmanın bu bölümünde, biosensörle hazırlık aşamasına geçmeden önce

metanol ekstresinin optimum elektrokimyasal ölçüm şartları araştırılmıştır. İlk olarak metanol ekstresinde elektroaktivite tespiti amacıyla CV tarama çalışması yapılmıştır. Burada anodik ve katodik (yükseltgenme ve indirgenme) bölgelerinde ayrı taramalar yapılmıştır. Ekstre içeriğinin elektroaktif olması çalışmada çok önemlidir. Çünkü DNA ile etkileşimde kendine ait elektroaktif sinyalin değişimi, çalışmanın yorumlanmasında temel analiz noktalarından olmuştur.

### 3.2. *H. scabrum* Bitki Ekstrelerinin CV Tarama Hızı Çalışmaları

*H. scabrum* metanol ekstresinden hazırlanan su bazlı çözeltinin (25 µg/mL) elektrokimyasal analizi sırasında KGE elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonu aydınlatmak amacıyla tarama hızı çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla pH 5 BR tamponu içerisinde 25 µg/mL *H. scabrum* metanol ekstresinin 0,1-0,8 V potansiyel aralığında 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 2). Her tarama hızında üç ölçüm alınmış ve ortalama değerler kullanılmıştır. Elde edilen voltamogramlar 0,41 V ve 0,55 V civarı elde edilen ekstreye ait iki elektroaktif nokta üzerinden değerlendirilmiştir.

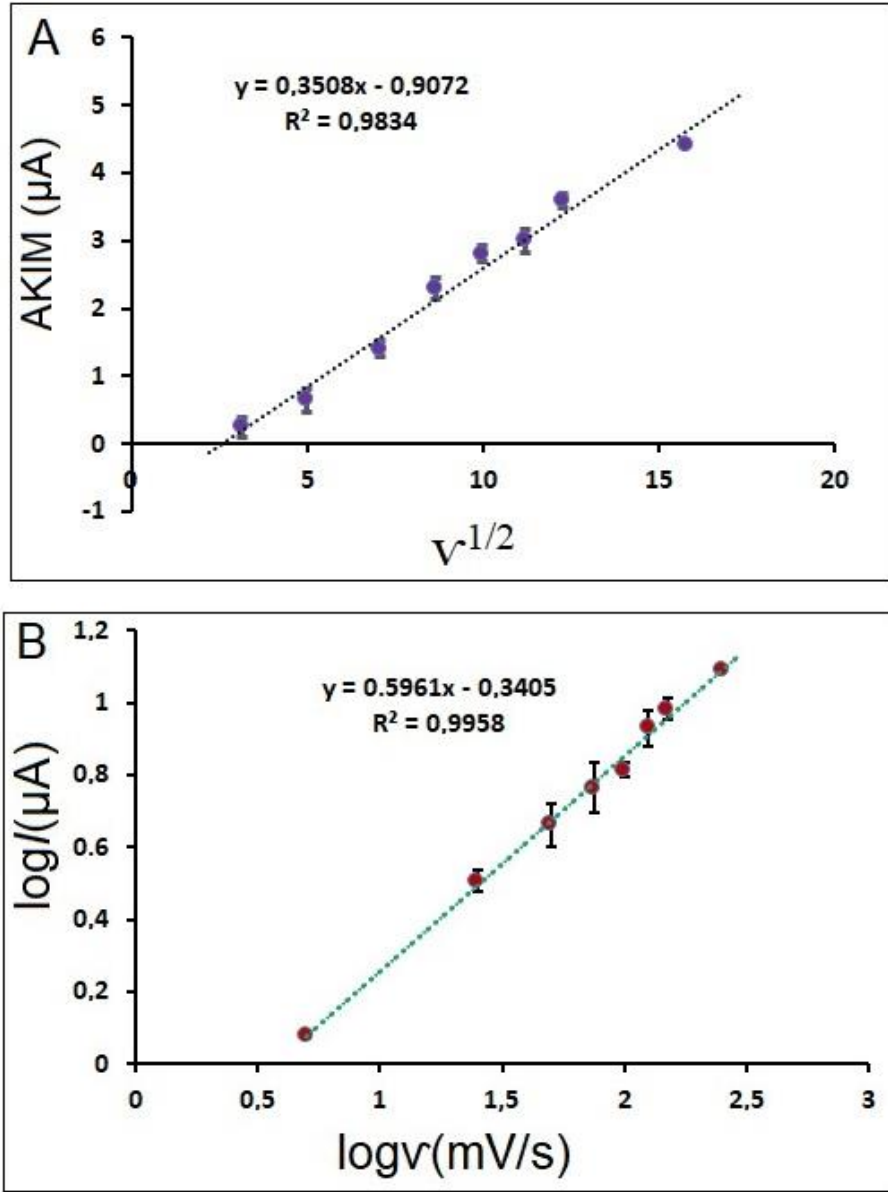


Şekil 1. 25 µg/mL *H. scabrum* metanol ekstresinin 0.1 M BR tamponu (pH=5,0) içerisinde KG elektrot ile farklı hızlarda alınan dönüşümlü voltamogramları (1: 25, 2: 50, 3: 75, 4: 100, 5: 150, 6: 200, 7: 300 mV/s).

*H. scabrum* metanol ekstresinden hazırlanan 25 µg/mL konsantrasyondaki çözeltisi, aktive edilmiş elektrotlara 100 µL hacminde vialerde 20 dk immobilize edildikten sonra CV tekniği ile 0.1 M BR tamponu (pH=5,0) içerisinde 1 dakika tutulduktan sonra yapıldı. Ekstre elektroaktif olarak belirgin olarak iki farklı noktada (anodik) sinyal vermektedir (Şekil 1).

*H. scabrum* metanol ekstresine ait 25- 300 mV/s arasında alınan dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, tarama hızlarının artmasıyla pik potansiyellerinde ve pik akımlarında doğrusal bir artış gözlenmiştir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının daha anlaşılabilir olması

amacıyla, tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşılık pik akımları grafiksel olarak ifade edildiğinde tarama hızının karekökü ile pik akımları arasında doğrusal bir ilişki elde edilmiştir ve elde edilen grafik Şekil 2 A/B’de verilmiştir.



Şekil 2. 25 µg/mL *H. scabrum* metanol ekstresinin 0.1 M BR tamponu (pH=5.0) ortamında 0.41 V civarı elde edilen oksidasyon pikine ait tarama hızı sonuçları (25 – 300 mV/s tarama hızında CV ile alınan voltamogramlar, A) tarama hızı kareköküne karşı, pik akımı değişimini gösteren grafik, B) tarama hızlarının logaritmasına karşı, pik akımları logaritması grafiği).

Elde edilen grafikler ile, bitki içeriğinde yer alan elektroaktif flavonoit olduğu düşünülen maddelerin elektrot yüzeyine taşınma mekanizması aydınlatılabilir. Bunun için Şekil 3 A ve B’de elde edilen eşitlikler ve eğim değerleri kullanılmaktadır [16, 17]. Elektrot yüzeyine madde taşınımı, adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü yapılmaktadır. KGE elektrot yüzeyinde adsorpsiyon kontrolünden söz edebilmek için grafiğinin doğrusal ve eğiminin 0,5 değerinden daha büyük bir değerde olması gerekir. Ancak 0,5’ten daha küçük bir eğim değeri olması durumunda reaksiyon difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği bilinmektedir [18, 19]. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımları grafiğinde

(Şekil 3 A) ve tarama hızlarının logaritmasına karşı, pik akımları logaritması grafiklerinde (Şekil 3 B) elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir:

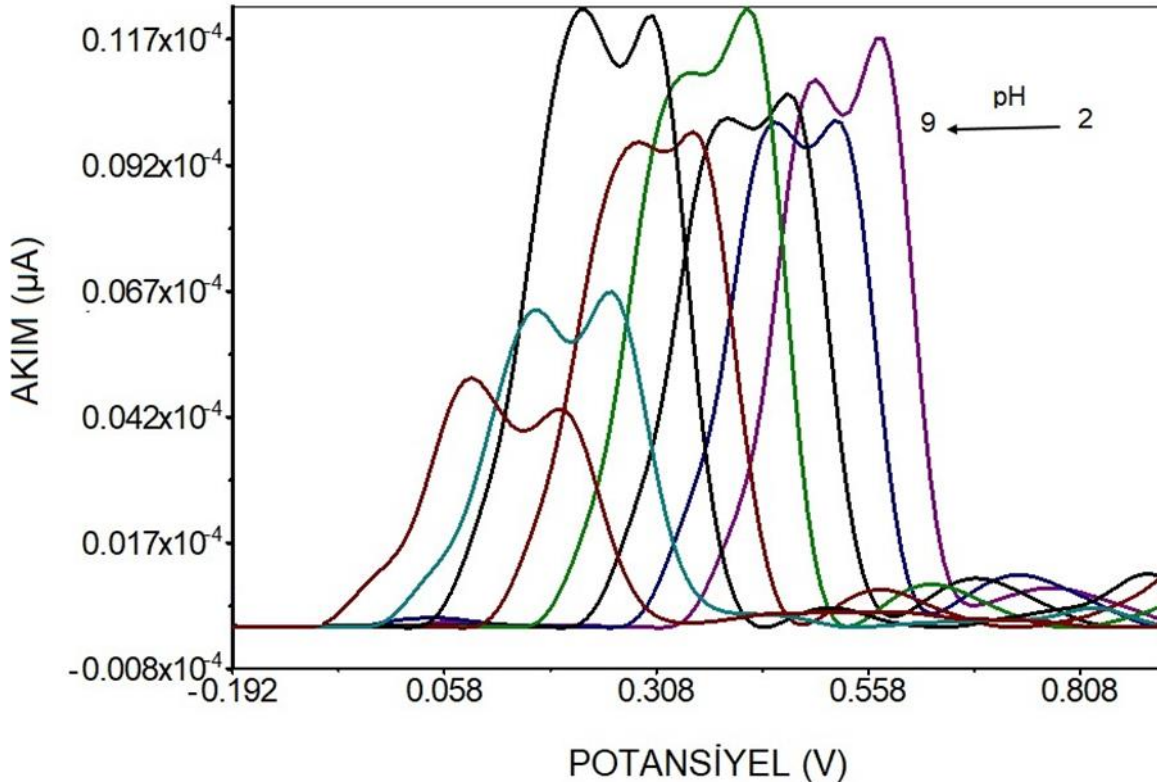
$$i_p(\mu A)=0,3508v^{1/2}(mv/s)-0,9072 \quad (n=3, R=0,9916) \quad (0,41 \text{ V}, \text{ Şekil 3A})$$

$$\log i_p(\mu A)= 0,5961 \log v (mv/s)-0,3405 \quad (n=3, R=0,9979) \quad (0,41 \text{ V}, \text{ Şekil 3B})$$

Teorik olarak elektrot yüzeyine kütle taşınımında; elde edilen eğim 0,5'ten küçük veya eşitse difüzyon kontrollü, 0,5'ten büyük ise adsorbsiyon kontrollü bir yük taşınımı gerçekleştirilir [18, 20, 22]. Elde edilen  $R^2$  değerlerinin 1,0'e yakın bir değer olması ve eğim değerlerinin 0,5 değerine yakın olması nedeniyle KGE, yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, artan tarama hızı değerleriyle bir  $\log v - \log I$  grafiği oluşturulmuş ve bu denklemden doğrusal bir grafik elde edilmiştir (Şekil 3B). Bu denkleme karşılık gelen eğim değerlerinin teorik değer olan 0,5'e yakın olması, elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü bir işlemle gerçekleştiğini kanıtlamıştır. Bu sebeple DNA modifiye sensör yüzeyindeki ekstraktlara ait etkileşim çalışmaları difüzyon yoluyla gerçekleştirilmiştir.

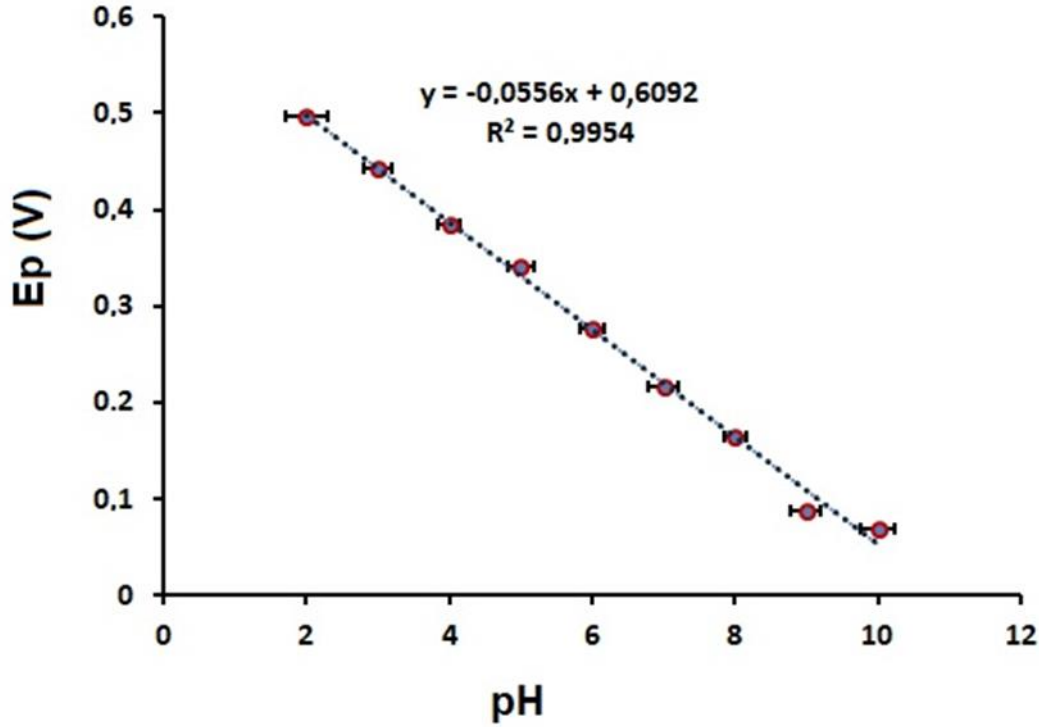
### 3.3. *H. scabrum* Metanol Ekstresinden Elde Edilen Su Bazlı Çözeltilere pH Etkisinin İncelenmesi

Çalışmada BR tamponu kullanılmıştır. *H. scabrum* metanol ekstresi 25  $\mu\text{g/mL}$  konsantrasyonunda su ile çözelti hazırlanarak pH 3-10 arasında ölçüm sağlanmıştır (Şekil 4).



Şekil 3. BR tamponunda (pH:2-9) 25  $\mu\text{g/mL}$  *H. scabrum* metanol ekstresinin DPV voltammogramları. (Ölçüm parametreleri: tarama aralığı (-0,20 V dan +0,82 V'a), 15 mV/sn tarama hızında, 50 mV amplütüt ve 8 mV adım potansiyeli)

Değişen pH değerlerine bitki ekstresinin verdiği cevaplar şekil 4’de görülmektedir. Sinyaller pH değişimine göre değişim ve kayma göstermiştir. Buna göre asidik ortamda sinyaller yüksek iken pH 7’den sonra sinyallerin belirgin bir farklılık (düşük sinyal) gösterdiği görülmektedir. En yüksek elektrokimyasal sinyali veren ekstresi pH değeri 5 olarak bulunmuştur (Şekil 4). Elde edilen verilere göre, *H. scabrum* metanol ekstresinde bulunan maddelerin oksidasyonu pH bağımlıdır. Ayrıca çözelti pH’ının yükseltilmesi ekstreye ait pikin, tepe potansiyelinde negatif yönde bir kayma sağlamıştır. pH değişimi ile tepe potansiyelleri arasındaki ilişki aşağıdaki doğrusal regresyon denklemiyle ifade edilir.



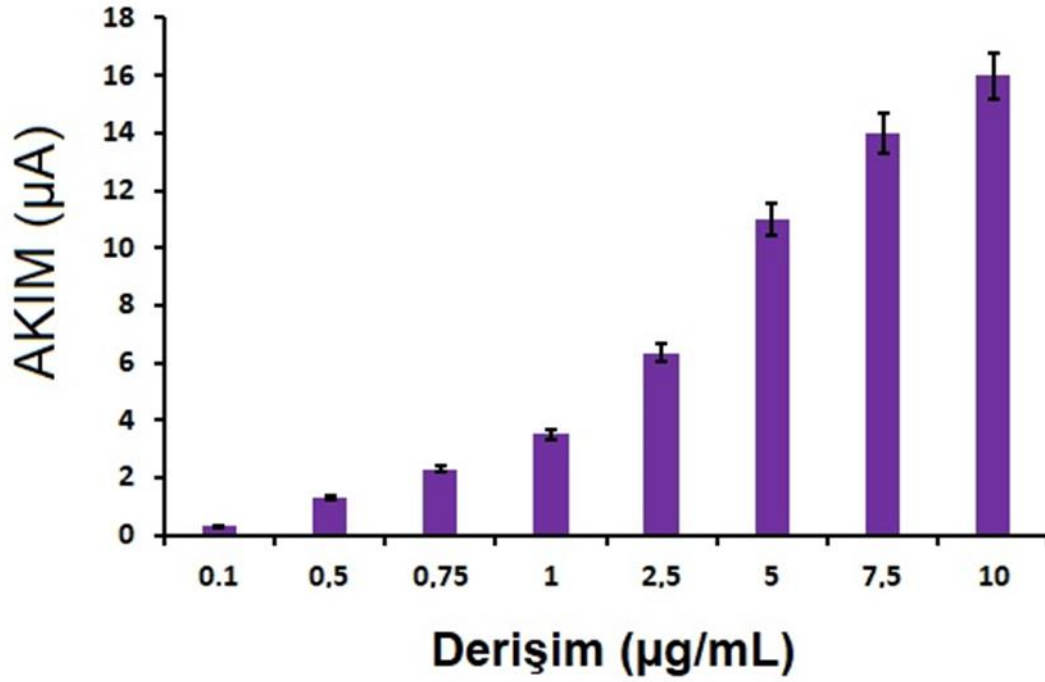
Şekil 4. *H. scabrum* metanol ekstresi (25 µg/mL) BR tamponu ile pH 2-9 arasında tarama ile analizine ait histogram.

$$E_p (V) = -0,0556 \text{ pH} + 0,6092, R^2 = 0,9954.$$

Şekil 5’de çözeltinin değişen pH’ı ve *H. scabrum* metanol ekstresinden elde edilen pik potansiyel noktaları arasındaki bağlantı değerlendirildi. Bu denklemde grafikteki eğim değeri kullanılmıştır. Grafikten eğim, - 55,6 mV/pH birimi olarak bulunmuş olup, bu değer -59 mV’lik teorik değere (Nernst denkleminde verilen değer) yakındır, bu da elektrot reaksiyonunda yani oksidasyon sırasında alınan ve verilen elektron ve proton sayısının birbirine eşit olduğunu göstermektedir [22]. Öte yandan *H. scabrum* metanol ekstresinin flavonoit yapısındaki bileşikleri içerdiği ve elde edilen eğim değerinin aslında flavonoitlerin davranışına benzer olduğu bilinmektedir [23, 24]. Başka bir deyişle bu değer ekstrede en az bir flavonoit bileşiğinin varlığını kanıtlamaktadır.

### 3.4. *H. scabrum* Metanol Ekstresine Ait En Uygun Ekstre Derişiminin Bulunması

DNA ile etkileşimden önce en uygun ekstre derişiminin tayini için, 01-0,5-0,75-1-2,5-5-7,5-10 µg/mL derişiminde çözeltiler BR (pH: 5,00) tamponunda hazırlanarak 100 µL viallerde 30 dakika KGE yüzeyine immobilizasyonu sağlanmıştır. Daha sonra yıkanan elektrotlar metot kısmında verilen ölçüm parametrelerine uygun olarak DPV yöntemiyle ölçülmüştür.



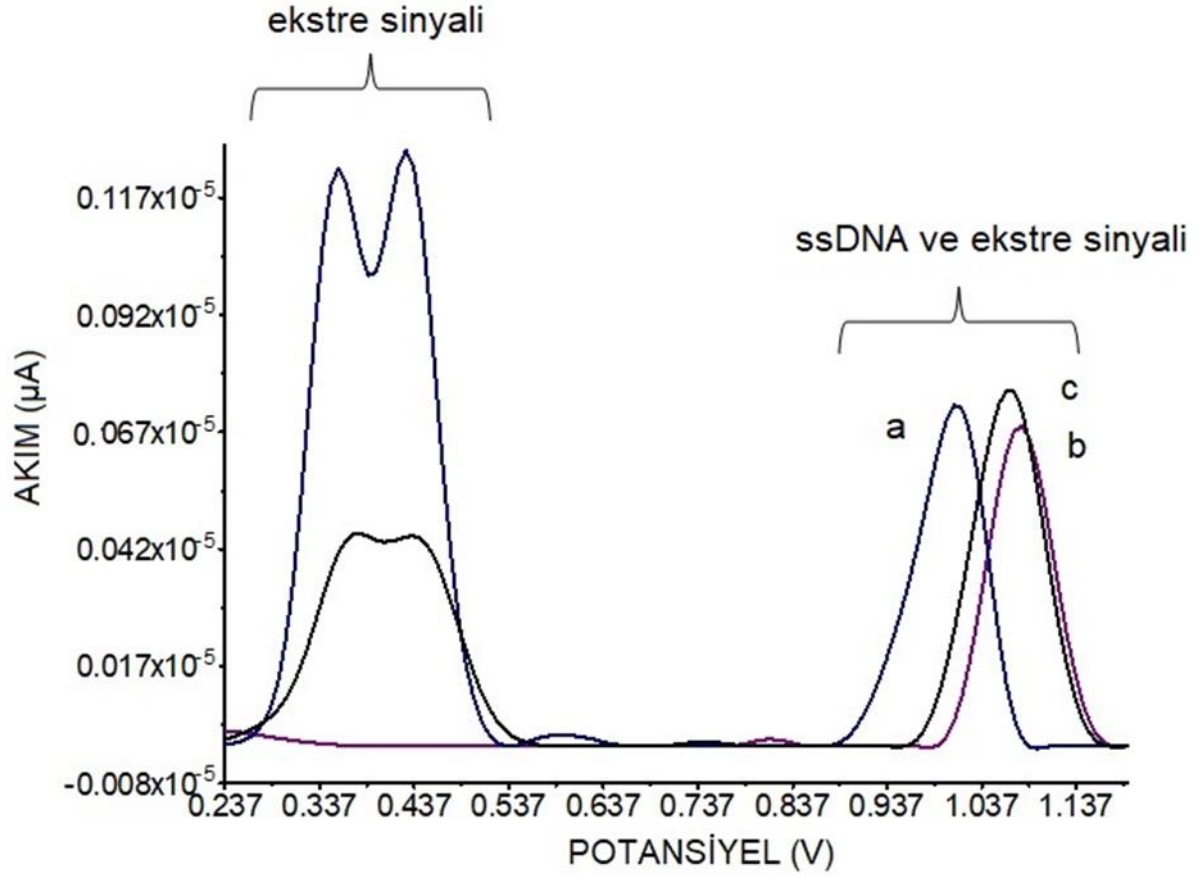
Şekil 5. *H. scabrum* metanol ekstresine ait derişim çalışması sonrası ölçülen 0,41 V'ta yer alan oksidasyon sinyallerine ait değişimleri içeren histogram.

Şekil 5'de *H. scabrum* metanol ekstresine ait artan derişimlerde çözeltiler kullanılarak en uygun derişimin saptanması amaçlanmıştır. Elde edilen verilerde, derişim çalışmasından, artan derişime bağlı olarak oksidasyon sinyallerinde de lineer bir artış olduğu gözlenmektedir. DNA ile etkileşim çalışmasında kullanılacak en uygun konsantrasyon 2,5 µg/mL olarak belirlenmiştir.

### 3.5. *H. scabrum* Metanol Ekstresinin Biyomoleküler Etkileşimi

Derişim çalışması sonrası belirlenen optimum konsantrasyon (2,5µg/mL) ile ssDNA/dsDNA (20 µg/mL) biyomoleküler etkileşim sağlanmıştır.

### 3.5.1. *H. scabrum* metanol ekstresinin ssDNA ile biyomoleküler etkileşimi



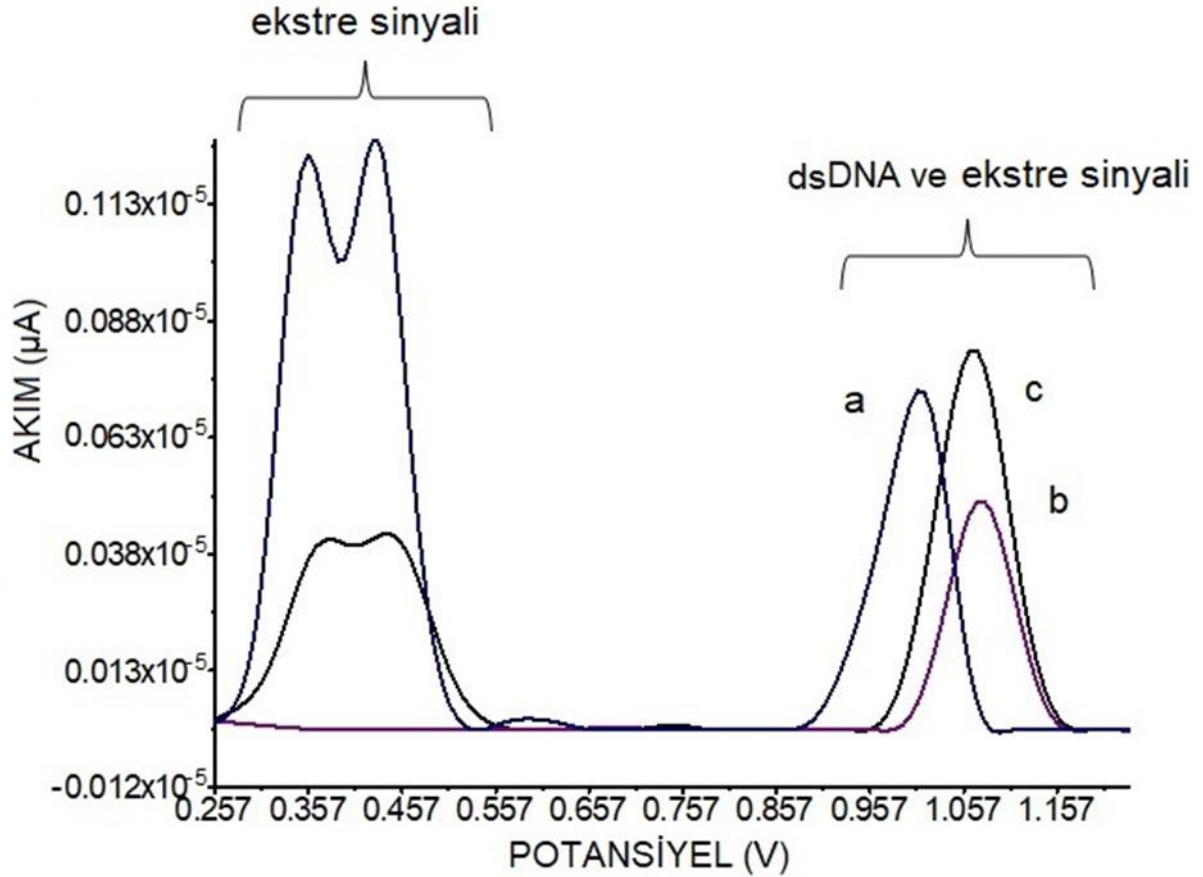
Şekil 6. *H. scabrum* metanol ekstresinden elde edilen belli konsantrasyondaki (ssDNA: 20 µg/mL, *H. scabrum* metanol ekstresi: 2,5 µg/mL) çözeltilerin DNA üzerine etkisinin elektrokimyasal ölçümüne ait voltamogramı. a: *H. scabrum* metanol ekstresi (yalın), b: DNA (yalın), c: DNA+ *H. scabrum* metanol ekstresi.

Elektroaktif içeriğe sahip olduğu daha önceki çalışmalarla belirlenen *H. scabrum* metanol ekstresinin, DNA üzerine etkisi bu bölümde incelendi. Kullanılan ssDNA biyolojik materyali, yaklaşık olarak 1V'ta guanin oksidasyonundan kaynaklı oluşan anodik sinyal vermektedir. *H. scabrum* metanol ekstresi ile etkileşim öncesi ve sonrası, guanin oksidasyon sinyali ölçülmüştür. Diğer yandan, ekstre içeriğinden kaynaklı oksidasyon sonucu 0,4 V ve yaklaşık olarak 1V'ta meydana gelen iki anodik pik incelenmiştir. Şekil 7'de yer alan voltamogramda ekstre ve DNA kaynaklı oksidasyon pikleri, metanol ekstresi ile etkileşimden önce ve sonra elde edilen değişimlere yer verilmiştir. Yapılan deneyde DNA'ya ait guanin bazında meydana gelen oksidasyon sonucu 1V civarı oluşan sinyal incelenmiştir. Buna göre ekstrede yer alan aktif maddelerin etkisi guanin oksidasyon sinyalinde meydana gelen değişimler ölçülerek değerlendirilmiştir (b). Çünkü deneyde aynı şartlar altında ekstre etkisi (c) incelenmiştir. DNA üzerinde etkisi olan tek değişken ekstre olduğu için bu değerlendirme yapılmıştır. Değerlendirmede 0,4 V ve 1 V civarı elde edilen ekstreyle ait ki elektroaktif noktanın DNA ile etkileşiminde nasıl tepki verdiği ile ilgilidir. Şekil 7 de yer alan voltamogramda 1 V civarı tek başına metanol ekstresi (a), DNA (b) ve DNA-metanol ekstresi (c) sinyalinde oluşan değişimler tek tek değerlendirilmiştir. Ekstreyle ait olduğu düşünülen 0,4 V'ta yer alan oksidasyon sinyali etkileşim öncesi yaklaşık 1,15 µA (RSD: 0,5, n:3) olarak ölçülürken, DNA ile etkileşimden sonra 0,45 µA (RSD: 0,25, n:3) olarak ölçülmüştür. Öte yandan, ekstre nin bir diğer oksidasyon sinyali (1V'ta yer alan) etkileşim öncesi yaklaşık 0,675 µA (RSD: 0,5, n:3) olarak ölçülürken, DNA ile etkileşimden sonra guanin sinyali ile birleşerek yaklaşık 0,1 V kayma



göstererek guanin oksidasyon bölgesinde  $0,72 \mu\text{A}$  (RSD: 0,33, n:3) olarak ölçülmüştür. Ekstre ile etkileşim öncesi ssDNA sinyali  $1,1 \text{ V}$ 'ta  $0,52 \mu\text{A}$  (RSD: 0,33, n:3) olarak ölçüldü. Ekstre ile etkileşim sonrası, ssDNA sinyali potansiyel noktası değişmeden bir miktar sinyal artışı ile  $0,72 \mu\text{A}$  (RSD: 0,33, n:3) olarak ölçüldü. Sonuçlar göz önüne alındığında; metanol ekstresine ait sinyalin ssDNA ile etkileşim sonrası değişime uğradığı net bir şekilde görülmektedir. Diğer bir yandan DNA sinyalinin bir artış gösterdiği belirlenmiştir.

### 3.5.2. *H. scabrum* metanol ekstresinin dsDNA ile biyomoleküler etkileşimi



Şekil 7. *H. scabrum* metanol ekstresinden elde edilen belli konsantrasyondaki (dsDNA:  $20 \mu\text{g/mL}$ , *H. scabrum* metanol ekstresi:  $2,5 \mu\text{g/mL}$ ) çözeltilerin DNA üzerine etkisinin elektrokimyasal ölçümüne ait voltamogramı. a: *H. scabrum* metanol ekstresi (yalın), b: DNA (yalın), c: DNA+ *H. scabrum* metanol ekstresi.

Ekstre içeriğinde yer alan biyoaktif bileşenlerin DNA ile etkileşim sonuçları bu bölümde dsDNA kullanılarak incelenmiştir. Bir önceki çalışmaya benzer şekilde ekstre ve dsDNA oksidasyon sinyalleri, etkileşim öncesi ve sonrası tek tek incelenmiştir. Metanol ekstresi iki farklı ( $0,4 \text{ V}$ ,  $1 \text{ V}$ ) noktada oksidasyon sinyaline sahiptir. Biyomoleküler etkileşimden sonra,  $0,4 \text{ V}$ 'ta yer alan oksidasyon sinyali yaklaşık %70 azalma göstererek  $0,35 \mu\text{A}$  (RSD: 0,33, n:3) olarak ölçülmüştür. Ekstre oksidasyon sinyali dsDNA ile etkileşimden sonra  $1 \text{ V}$ 'ta yer alan bölgede  $0,1 \text{ V}$  kayma göstererek guanin bölgesinde  $0,85 \mu\text{A}$  (RSD: 0,30, n:3) olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, dsDNA metanol ekstresi ile etkileşim sonrası yaklaşık %50 artış göstererek  $0,85 \mu\text{A}$  (RSD: 0,30, n:3) olarak ölçülmüştür.

DNA ile biyomoleküler etkileşim incelendiğinde metanol ekstresinin, ssDNA ve dsDNA'yı oksidasyon sinyalleri değişimleri göz önüne alınarak etkilediği tespit edilmiştir. Bir karşılaştırma yapılırsa, dsDNA ile etkileşim ve sinyal değişim oranlarının, ssDNA ile olan etkileşime oranla farklı olduğu belirgin olarak fark edilmektedir. Buna göre DNA'ya bağlanma şekillerine göre sınıflandırılan (interkalatörler, kimyasal bağlanan materyaller vs.) gibi yapılarına göre içerik yorumlaması yapılabilir. Ekstre içeriğindeki biyoaktif içeriklerin dsDNA çift zincir yapısına afinitesi olduğu Şekil 8'de yer alan oksidasyon sinyal değişimleri ile ilişkili olarak yorumlanabilmektedir. Bunun yanı sıra, ssDNA ile etkileşiminin olduğu verilen voltamogramlar ile desteklenmektedir. Bu sonuçlara dayanarak, ekstre içeriğinin DNA omurgasına bağlanabildiği düşünülmektedir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, *H. scabrum* metanol ekstresi ve DNA etkileşiminin tespiti için tek kullanımlık kalem grafit elektrot bazlı, etiketsiz, basit, doğrudan ve hassas bir elektrokimyasal DNA biyosensörü tasarlanmıştır. Kullanılan yöntem, olası ekstre bileşenleri (flavonoidler) ile ssDNA/dsDNA arasındaki etkileşimi, indikatör kullanımı veya etiketleme, nanomateryal modifikasyonu veya kendi kendine bir araya getirilmiş bir yapı oluşturma gibi herhangi bir ekstra deneysel protokol olmadan 45 dakikalık bir etkileşim süresinde analiz edilmesini sağladı. Literatür taramasında *H. scabrum* metanol ekstresinin DNA ile etkileşiminin tespiti için şu ana kadar kullanılan bu kadar basit ve doğrudan bir voltametrik teknik bulunmamaktadır. Yaklaşık 2,5 µg/mL ekstre ve 20 µg/mL ssDNA/dsDNA kullanılarak elde edilen 50 µL reaksiyon hacmindeki 26 ng'lik saptama sınırı, DNA-*H. scabrum* metanol ekstresi etkileşiminin tespiti için yeterince düşük ve tatmin edicidir. Önerdiğimiz biyosensörün kolay kullanımlı, ekonomik, tek kullanımlık ve taşınabilir olması gibi avantajları da bulunmaktadır. Tüm bu özellikler biyosensör tasarım teknolojileri açısından önem taşımaktadır. *H. scabrum* metanol ekstresinin DNA ile biyomoleküler etkileşiminin belirlenmesi için tasarlanan bu çok basit elektrokimyasal tekniğin, diğer ekstreler-DNA etkileşimlerinin analizi için de uygun olacağını öngörüyoruz. Deneyimlerimiz doğrultusunda metodoloji, sahada (bitki yetiştirilen tarla vb.) veya herhangi bir laboratuvar ortamında hızlı teşhis test sistemlerinde de kolaylıkla uyarlanıp kullanılabilir.

#### Kaynaklar

- [1] I.A. Schepetkin, A.G. Ramstead, L.N. Kirpotina, (2016). Therapeutic potential of polyphenols from *Epilobium angustifolium* (Fireweed). *Phyther Research*, 30, 1287–1297.
- [2] F.T. Gurağaç Dereli, M. Ilhan, E. Sobarzo-Sánchez, E. Akkol, (2020). The investigation of the potential antidepressant-like activity of *Xanthium orientale* subsp. *italicum* (Moretti) Greuter in rodents. *Journal of Ethnopharmacology*, 258, 112914.
- [3] C.T. Standing, (2020). Kaempferol as a Dietary Anti-Inflammatory Agent: *Molecules*, 25, 1–12.
- [4] S. Tajik, M.A. Taher, H. Beitollahi, M. Torkezadeh-Mahani, (2015). Electrochemical determination of the anticancer drug taxol at a ds-DNA modified pencil-graphite electrode and its application as a label-free electrochemical biosensor. *Talanta*, 134, 60–64.
- [5] K.P. Devi, D.S. Malar, S.F. Nabavi, (2015). Kaempferol and inflammation: From chemistry to medicine. *Pharmacol Research*, 99, 1–10.
- [6] N.K. Janjua, A. Siddiq, A. Yaqub, (2009). Spectrophotometric analysis of flavonoid-DNA binding interactions at physiological conditions. *Spectrochim Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74, 1135–1137.
- [7] R.A. Dar, P.K. Brahman, N. Khurana, (2017). Evaluation of antioxidant activity of crocin, podophyllotoxin, and kaempferol by chemical, biochemical, and electrochemical assays. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1119–S1128.
- [8] F. Lyu, M. Pan, S. Patil, (2018). Phenotyping antibiotic resistance with single-cell resolution for the detection of heteroresistance. *Sensors Actuators, B Chemical*, 270, 396–404.

- [9] G. Selvolini, H. Subak, B. Taneri, (2021). Chapter 6 - Electrochemiluminescent and photoelectrochemical aptasensors based on quantum dots for mycotoxins and pesticides analysis. In *Electroanalytical Applications of Quantum Dot-Based Biosensor*, Elsevier, 185-208
- [10] A. Sanati, M. Jalali, K. Raeissi, (2019). A review on recent advancements in electrochemical biosensing using carbonaceous nanomaterials. *Microchimica Acta*, 186: 1-22.
- [11] G. Kizil, M. Kizil, B. Çeken, (2011). Protective ability of ethanol extracts of *Hypericum scabrum* L. and *Hypericum retusum* Aucher against protein oxidation and DNA damage. *International Journal of Food Properties*, 14, 926–940.
- [12] B. Eslami, S.F. Nabavi, S.M. Nabavi, (2011). Pharmacological activities of *Hypericum scabrum* L. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 15, 32–37.
- [13] N. Faraji, A. Ganji, N. Heshami, (2021). Hypolipidemic effects of *Hypericum scabrum* extract on the serum lipid profile and obesity in high-fat diet-fed rats. *Human Antibodies*, 29, 55–61.
- [14] M. İlhan, A. Battal, B. Kaptaner, ve diğerleri. (2023). Exploring the ameliorative effects of *Hypericum scabrum* L. on a surgically-induced endometriosis rat model and its phytochemical profiling by LC-MS/MS. *Farmacia*, 71, 710–721.
- [15] L. Jiang, S. Numonov, K. Bobakulov, (2015). Phytochemical profiling and evaluation of pharmacological activities of *Hypericum scabrum* L. *Molecules*, 20, 11257–11271.
- [16] B. Baykal, G. Kadikoylu, H. Senturk, (2021). Preparation and characterization of gallic acid-titanium dioxide nanocomposites for biosensing application on voltammetric detection of DNA. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 892, 1–7.
- [17] H.E.S. Kara, (2014). Redox mechanism of anticancer drug idarubicin and in-situ evaluation of interaction with DNA using an electrochemical biosensor. *Bioelectrochemistry*, 99, 17–23.
- [18] Y. Yardım, (2011). Sensitive Detection of Capsaicin by Adsorptive Stripping Voltammetry at a Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis* 23.102491–2497.
- [19] A. Yigit, P.T. Pınar, Y. Akinay, (2021). Nanotube-Boramidic Acid Derivative for Dopamine Sensing. *ChemistrySelect*, 6, 6302–6313.
- [20] S. Allahverdiyeva, E. Keskin, P.T. Pınar, (2020). Electroanalytical investigation and determination of hepatitis C antiviral drug ledipasvir at a non-modified boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 108, 107962.
- [21] Y. Yardım, M. Gulcan, Z. Şentürk. (2013). Determination of vanillin in commercial food products by adsorptive stripping voltammetry using a boron-doped diamond electrode. *Food Chemistry*, 141, 1821–1827.
- [22] S. Allahverdiyeva, O. Yunusoğlu, Y. Yardım, Z. Şentürk. (2021). First electrochemical evaluation of favipiravir used as an antiviral option in the treatment of COVID-19: A study of its enhanced voltammetric determination in cationic surfactant media using a boron-doped diamond electrode. *Analytica Chimica Acta*, 1159, 338418.
- [23] A.M.O. Brett, M.E. Ghica. (2003). Electrochemical Oxidation of Quercetin. *Electroanalysis*, 15, 1745–1750.
- [24] D. Zielińska, L. Nagels, M.K. Piskula. (2008). Determination of quercetin and its glucosides in onion by electrochemical methods. *Analytica Chimica Acta*, 617, 22–31.



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi Dergisi  
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyuyumfd>



## Proton Değişim Membranı olarak SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-Borik Asit Karışım Membranlar üzerine TEOS Katkısının Etkisi

Yavuz YAĞIZATLI<sup>a,\*</sup>, Alpay ŞAHİN<sup>b</sup>, İrfan AR<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0003-4926-3621

<sup>b</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0002-1091-4979

<sup>c</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0002-6473-9205

### ÖZET

Bu çalışmada, proton değişim membranı olarak farklı kütleli yüzdelerde (%1, %3 ve %5) TEOS katkı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-borik asit karışım membranları çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar FTIR, su tutma kapasitesi, şişme özelliği, boyut değişimi ve iyon değişim kapasitesi deneyleri ile karakterize edilmiştir. FTIR analizleri sonucunda membran matrisinde bulunan SPEEK, PVA ve PVA-borik asit'in ana pikleri belirlenmiş ve katkı malzemesi olarak kullanılan TEOS'un yapıdaki kütleli yüzdesinin artması sonucu pik şiddetlerinde artış gözlemlenmiş ve yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişimi deneyleri sonucunda yapının bir kısmının su içerisinde çözündüğü anlaşılmıştır. TEOS katkısı membranın su tutma kapasitesinin artmasını sağlamıştır. Bu durumun aksine membran matrisinde borik asitin bulunmasıyla su tutma kapasitelerinde azalmalar gözlemlenmiştir. TEOS katkısıyla birlikte su tutma kapasitesinde olduğu gibi iyon değişim kapasitelerinin de arttığı belirlenmiş ve en yüksek iyon değişim kapasitesi kütlece %5 TEOS katkı SPEEK-PVA-BA kodlu membran ile 1,97 meq/g olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEMFC, PVA-borik asit, SPEEK, karışım membran

## Effect of TEOS Additive as Proton Exchange Membrane on SPEEK-PVA and SPEEK-PVA-Boric Acid Blend Membranes

Yavuz YAĞIZATLI<sup>a,\*</sup>, Alpay ŞAHİN<sup>b</sup>, İrfan AR<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Eng., Faculty of Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0003-4926-3621

<sup>b</sup> Department of Chemical Eng., Faculty of Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0002-1091-4979

<sup>c</sup> Department of Chemical Eng., Faculty of Engineering, Gazi University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0002-6473-9205

### ABSTRACT

In this study, SPEEK-PVA and SPEEK-PVA-boric acid blend membranes doped with TEOS at different weight ratios (1%, 3%, and 5%) as proton exchange membranes were synthesized by the solution casting method. The synthesized membranes were characterized by FTIR, water uptake capacity, swelling property, size change, and ion exchange capacity experiments. As a result of FTIR analyses, the main peaks of SPEEK, PVA, and PVA-boric acid in the membrane matrix were determined, and an increase in peak intensities was observed as a result of the increase in the weight percentage of TEOS used as an additive material in the structure and determined that the structure was successfully synthesized. As a result of water uptake capacity, swelling, and size change experiments, it was understood that it was partially dissolved in water. TEOS additive increased the water uptake capacity of the membrane. In contrast, decreases in water uptake capacity were observed with the presence of boric acid in the membrane matrix. It was determined that ion exchange capacities increased with TEOS doping and water uptake capacity, and the highest ion exchange capacity was obtained as 1.97 meq/g with 5% TEOS doped SPEEK-PVA-BA coded membrane by weight.

**Keywords:** PEMFC, PVA-boric acid, SPEEK, blend membrane

## 1. Giriş

Teknolojinin gelişmesi ve dünyadaki nüfusun giderek artması sonucu enerjiye olan ihtiyaç da artmaktadır [1]. Günümüzde enerji üretimi için kullanılan kaynaklar fosil yakıtlardır [2]. Fosil yakıtlardan enerji elde edilmesi sırasında açığa çıkan gazlar hem çevreyi hem de insan sağlığını ciddi anlamda tehdit etmektedir. Sera gazlarının artışıdan asit yağmurlarının oluşumuna kadar birçok olumsuz etki yaratmaktadır. Bu nedenlerden dolayı yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hidrojen enerjisi teknolojilerinin, yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları arasında önemli bir yeri vardır [3]. Hidrojen enerjisi sistemleri içinde en dikkat çekici olanı yakıt hücreleridir. Yakıt pilleri hidrojeni elektrik enerjisine dönüştürmekte kullanılan, zararlı gaz üretmeyen ve atık oluşumuna sebep olmayan güvenilir bir teknolojidir [4, 5]. Verimli, ekonomik, sessiz ve çevreyle uyumlu yeni bir enerji üretim teknolojisi olan yakıt pilleri günümüzde birçok uygulamada kullanılmakta olup, gelecekte daha kapsamlı bir şekilde çoğu uygulamada kullanılacağı öngörülmektedir. Günümüzde farklı yakıt pili tiplerinin farklı amaçlara yönelik kullanımı mevcuttur. Farklı yakıt pili tipleri arasından proton değişim membranlı yakıt pili (PEMFC) yüksek güç yoğunluğu, düşük çalışma sıcaklığı, yüksek başlangıç hızı, sistemdeki değişikliklere hızlı tepki verebilmesi, şoklara ve titreşime dayanıklılığı nedeniyle en umut vaat edici yakıt pili olarak görülmektedir [6, 7].

Proton değişim membranlı yakıt pilinin temel bileşenlerinden biri olan membran, yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılmaktadır [8, 9]. Hidrojen, yakıt pillerinin anot bölgesine beslenir. Yakıt pillerinin gaz difüzyon tabakasından transfer olan hidrojen membran elektrot tabakasındaki katalizör ile temas ederek proton ve elektronlarına parçalanır. Bu durum hidrojenin basit elementlerine ayrılma reaksiyonudur. Elektronlar, dış devre ile anot bölgesinden katot bölgesine transfer olur [10]. Elektrolitlerin ana görevi protonları anot bölgesinden katot bölgesine taşımaktır. Elektrolitlerin diğer görevleri ise, yakıt piline destek olarak anot ve katot bölgesindeki gazları birbirinden ayırmak, elektron yalıtımı ve iyonik iletkenliği sağlamaktır [11, 12]. PEMFC uygulamalarında kullanılacak bir membranda aranan özellikler yüksek proton iletkenliği, düşük yakıt geçişi, yüksek termal/mechanik dayanım ve düşük maliyettir [13]. Mevcut PEMFC uygulamalarında en çok tercih edilen ve referans olarak gösterilen membran Nafion'dur. Yüksek proton iletkenliğine, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda su kaybına bağlı olarak proton iletkenliğinin düşmesi, yüksek maliyeti ve yüksek yakıt geçirgenliği gibi sorunlar nedeniyle Nafion'a alternatif membran arayışları sürmektedir.

Yapılan çalışmalarda birçok farklı membran bileşimi Nafion'a alternatif olarak değerlendirilmiştir. En umut vaat eden seçenek ise farklı iki polimerin üstün özelliklerinin bir arada toplandığı karışım membranları olmuştur. Karışım membranını oluşturan polimer matrisi sülfolanmış polieter eter keton (SPEEK) [14, 15], polivinil alkol (PVA) [16, 17], polieter sülfon (PES) [18, 19], polisülfon (PS) [20, 21], polivinil diflorür (PVDF) [22, 23], poliaryl eter keton (PAEK) [24, 25] gibi birçok farklı polimerlerden oluşabilmektedir. Bu polimerler içerisinde SPEEK sülfonasyon derecesine göre ayarlanabilir proton iletkenliği ve yüksek mekanik dayanımı ile ön plana çıkmaktadır. Sülfonasyon derecesinin artması sonucu proton iletkenliği artan SPEEK'in mekanik dayanımında azalmalar meydana gelmektedir. Bunun önüne geçilebilmesi bakımından PVA oldukça önemli bir seçenektir. Yapısında aktif grup bulundurmamasına rağmen, iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasının yanı sıra yapısında bulunan OH gruplarının varlığı ile kolayca modifiye edilebilmesi PVA'yı alternatif bir polimer haline getirmektedir. Bununla birlikte ticari olarak bulunan ve PVA'nın zayıf özelliklerini geliştirmek amacıyla üretilen PVA-borik asit (PVA-BA) hem PVA'nın özelliklerine sahip olması hem de borik asitin mekanik dayanım ve proton iletimi üzerine olan katkısıyla kompakt bir alternatiftir. Bu nedenle SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA karışım membranlarının iyi bir sinerji oluşturacağı düşünülmektedir.

Karışım membranların zayıf özelliklerini geliştirmek amacıyla başvurulan diğer bir yöntem yapıya katkı malzemesinin eklenmesidir. Katkı malzemesi olarak grafen oksit [26, 27],  $CePO_4$  [28, 29],  $TiO_2$  [30, 31], bor fosfat [32, 33], karbon nanotüp [34, 35],  $SiO_2$  [36, 37] gibi birçok inorganik malzeme seçeneği mevcuttur. Gerçekleştirilen çalışmalarda  $SiO_2$  katkı malzemesinin kullanımıyla membran özelliklerinin oldukça geliştiği görülmektedir. Özellikle  $SiO_2$ 'in yüksek hidrofilik özelliği, su moleküllerinin inorganik malzemedeki iyonlara güçlü hidrojen bağlarıyla bağlanmasını sağlamaktadır. Membran içerisindeki proton iletkenliğinin de su molekülleri yardımıyla gerçekleştiği düşünüldüğünde,

iyi bir sinerji yaratılarak SiO<sub>2</sub> katkı malzemesinin membran özelliklerini arttırabileceği ön görülmektedir. Yang ve ark. gerçekleştirmiş oldukları çalışmada MMT katkısının doğrudan elektrokimyasal özellikleri etkilediğini belirtmiş ve membranın performansının katkı malzemesi ile arttığını rapor etmişlerdir [38]. SiO<sub>2</sub> katkı malzemesinin membran üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada Rodgers ve ark. SiO<sub>2</sub> katkısı ile membranın şişme özelliğinin iyileştiğini ileri sürmüşlerdir [39]. Silika, zeolit 4A ve zeolit beta gibi inorganik katkı maddelerinin Nafion membranın proton iletkenliği üzerine etkisini inceleyen Baç ve ark. tüm bu inorganik katkıların Nafion membranın proton iletkenliğini arttırdığını belirtmişlerdir [14]. Farklı bir çalışmada boron fosfat, katkı malzemesi olarak kullanılmış ve bu katkı malzemesinin membranın proton iletkenliğini arttırdığı vurgulanmıştır [40]. Şahin ve ark. sülfolanmış ve fosfolanmış PVA bazlı kompozit membranlara borik asit ve boron fosfat katkılamışlar, yapılan çalışma sonucunda boron fosfat katkılı membranların daha yüksek performans sergilediğini rapor etmişlerdir [33]. Boron fosfat katkısının kompozit membran üzerine etkisinin incelendiği farklı bir çalışmada Wen ve ark. boron fosfat miktarının artmasıyla oksidatif kararlılığın ve proton iletkenliğinin arttığını belirtmişlerdir [41].

Bu çalışmada, bir SiO<sub>2</sub> kaynağı olan TEOS katkı malzemesi ile SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA karışım membranları sentezlenmiştir. Elde edilen membranlar, farklı kütle oranlarında (kütlece %1, %3 ve %5) TEOS içermektedir. Membranlarla yakıt piline yönelik su tutma kapasitesi, şişme özelliği, boyut değişimi ve iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen membranların yapısal özelliklerinin ve sentez başarısının belirlenmesi amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi yapılmıştır. Sentezlenen membranların yüksek su tutma kapasitesinin yanı sıra, düşük şişme ve boyut değişim özellikleri sergilemesi beklenmektedir. Ayrıca proton iletkenliğinin bir ölçütü olan iyon değişim kapasitesinin de yüksek olması beklenmektedir. Literatür incelendiğinde genelde iyon değişim kapasitesi değerlerinin 0.6 ila 2.5 meq/g arasında değiştiği görülmüş ve sentezlenen membranların da bu aralıkta olması beklenmektedir. FTIR analizleri sonucunda ise yapıda bulunan SPEEK, PVA ve/veya PVA-BA ve TEOS'un ana piklerinin gözlemlenmesi beklenilmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Membran matrisi olarak polioksi-1,4-fenilenoksi-1,4-fenilen karbonil-1,4 fenilen (PEEK, Aldrich, M<sub>w</sub>: 20800), polivinil alkol (PVA, Aldrich, %99, M<sub>w</sub>: 85000-124000) ve polivinil alkol-borik asit (PVA-BA, Sigma, M<sub>n</sub>:54000), sülfonasyon ajanı olarak sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aldrich, %96), çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO, Sigma-Aldrich, >%99) ve katkı maddesi olarak ise tetraetil ortosilikat (TEOS, Sigma, %99) kullanılmıştır.

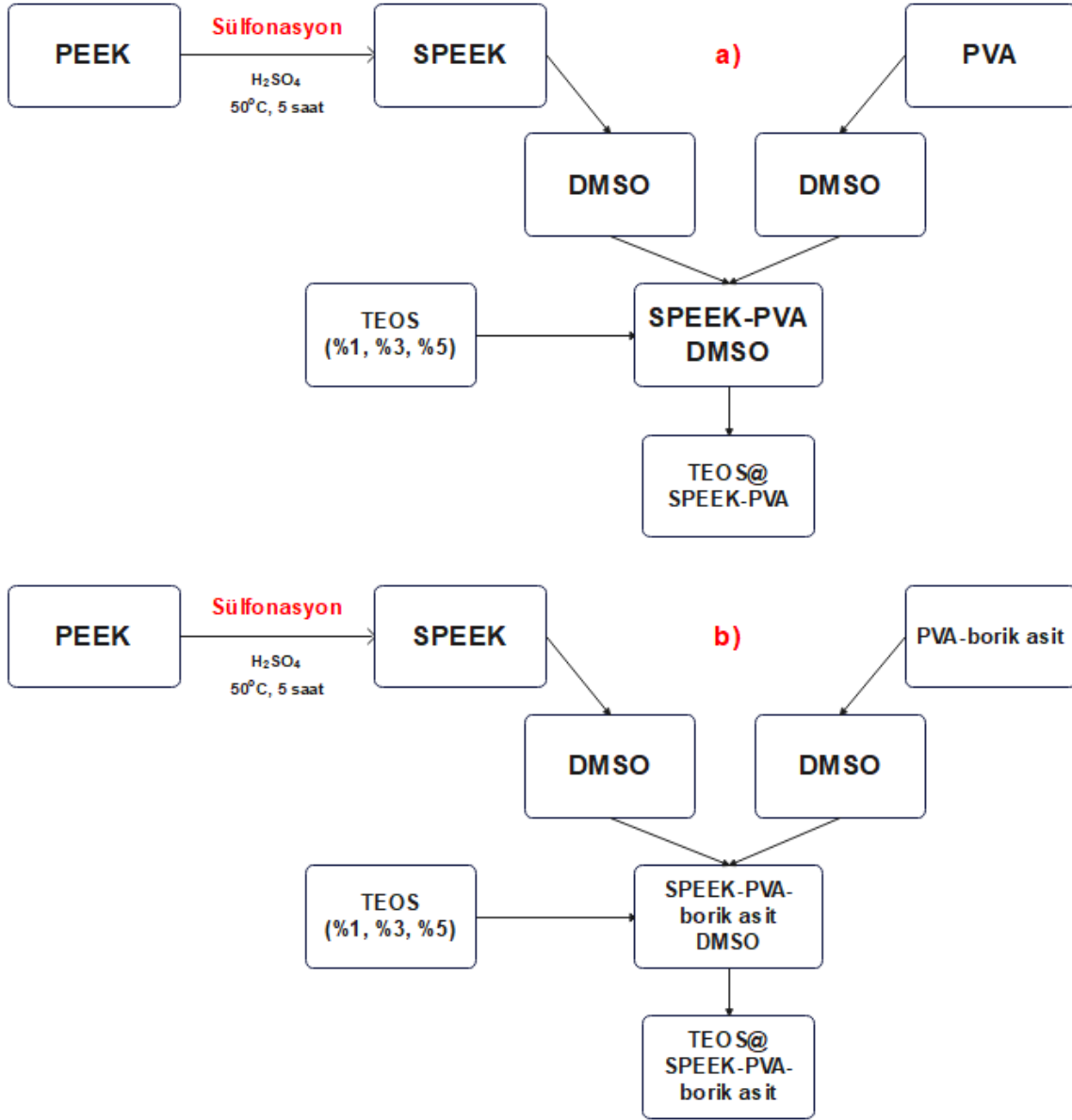
### 2.1. SPEEK sentezi

SPEEK sentezinde ilk olarak PEEK peletleri yapısındaki nemin uzaklaştırılması amacıyla etüvde kurutulmuştur. Kurutulan PEEK peletleri 50°C sıcaklıktaki derişik sülfürik asit içerisinde tane tane atılarak sülfonasyon işlemi başlatılmıştır. Yaklaşık 5 saat sonunda elde edilen homojen çözelti, sülfonasyon reaksiyonunun durdurulması amacıyla şeritler halinde buz içerisinde dökülmüştür. Kırmızı renkten beyaz renge dönene kadar süren karıştırma işleminden sonra pH nötr olana kadar sürekli olarak yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SPEEK şeritleri 24 saat boyunca 60°C etüvde kurutulmuştur. Elde edilen SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi yaklaşık olarak %57'dir. Sülfonasyon derecesi çok yüksek tutulmayarak mekanik dayanımdan ödün vermesi istenmemiştir.

### 2.2. TEOS katkılı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA membranlarının sentezi

Karışım membranlar çözelti döküm yöntemiyle sentezlenmiştir. Kütlece %90 SPEEK ve %10 PVA olacak şekilde SPEEK ve PVA (veya PVA-BA) polimerleri ayrı ayrı çözücü olarak kullanılan DMSO içerisinde homojen bir çözelti oluşana kadar 80°C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Elde edilen homojen PVA çözeltisi (veya PVA-BA çözeltisi) SPEEK çözeltisi üzerine ilave edilmiş ve 24 saat boyunca 80°C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından belirlenen miktarda (kütlece %1, %3 ve %5) TEOS membran matris çözeltisi üzerine ilave edilmiş ve çözelti homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti petri kaplarına alınmış 1 gün 40°C ertesi gün 60°C sıcaklıkta etüvde

kurutulmuş ve membranlar elde edilmiştir. TEOS katkılı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA membran sentezlerinin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. TEOS katkılı membran sentezlerinin şematik gösterimi

### 2.3. FTIR analizi

Membran yapısını ve yapıdaki fonksiyonel grupları tanımlamak için, Bruker Vertex marka FTIR cihazı kullanılarak geçirgenliğe karşı dalga sayısı verileri elde edilmiştir. FTIR analizi 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 2.4. Su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişim deneyleri

PEMFC’de kullanılacak olan bir membranın su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimleri en önemli özelliklerdendir. Membran içerisinde proton iletimi su molekülleri yardımıyla gerçekleştiğinden dolayı su tutma kapasitesinin belirli bir orana kadar yüksek olması istenmektedir. Yüksek oranlarda membranların şişme ve boyut değişimleri de buna paralel olarak artacağı için ilave kütle transfer dirençleri oluşmakta ve proton iletimi azalmaktadır.

Su tutma, şişme ve boyut değişimi deneylerinden önce membranlar 2 x 2 cm boyutlarında kesilmiş ve yüzeydeki nemin giderilmesi amacıyla etüvde kurutulmuştur. Ardından membranın ağırlığı hassas terazi yardımıyla, kalınlığı SHEEN marka kalınlık ölçer ile ve boyutu dijital kumpas ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Değerleri ölçülen membran 50 mL saf su içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Saf su içerisinden çıkartılan membranın yüzeyindeki su giderildikten sonra ağırlığı, kalınlığı ve boyutu tekrar ölçülmüştür. Aşağıdaki denklemler yardımıyla membranların su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve boyut değişimleri belirlenmiştir.

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{kuru ağırlık}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Kalınlık değişimi (\%)} = \frac{\text{yaş kalınlık} - \text{kuru kalınlık}}{\text{kuru kalınlık}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Boyut değişimi (\%)} = \frac{\text{yaş alan} - \text{kuru alan}}{\text{kuru alan}} \times 100 \quad (3)$$

### 2.5. İyon değişim kapasitesi

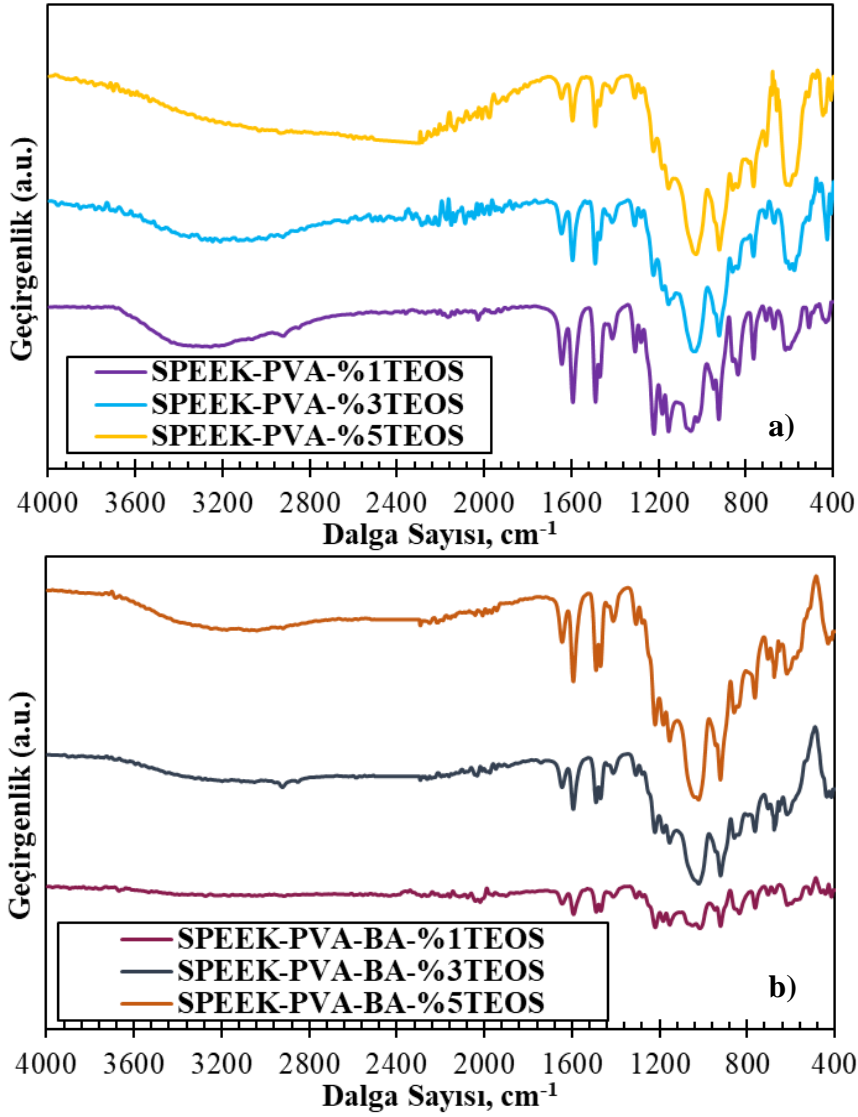
Membran matrisindeki iyon değiştirilebilir grupların varlığını tespit etmek ve proton iletkenliği için fikir edinmek amacıyla sentezlenen membranlarla iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. İyon değişim kapasitesi deneylerinden önce membranlar eşit boyutlarda kesilmiştir. Eşit boyutta kesilen membranların hassas terazi yardımıyla kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Ardından membranlar 1 gün H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, ertesi gün de saf su içerisinde bekletilerek protonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Protonlama işleminden sonra membranlar NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat boyunca bekletilmiştir. 48 saat boyunca Na<sup>+</sup> iyonları ile H<sup>+</sup> protonları yer değiştirmektedir. NaCl çözeltisi içerisinden membranlar çıkarıldıktan sonra NaOH ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve harcanan titrant miktarları kaydedilip her bir membranın iyon değişim kapasiteleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{İyon değişim kapasitesi (meq/g)} = \frac{\text{Harcanan titrant} \times \text{Titrant molaritesi}}{\text{Kuru membran ağırlığı}} \quad (4)$$

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

TEOS katkılı membranlar sentezlendikten sonra ilk olarak FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile membran yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi, TEOS katkısıyla yapıdaki değişimler ve sentez başarısının belirlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen membranlarla gerçekleştirilen FTIR analizi sonrası elde edilen spektrumlar karşılaştırmalı olarak Şekil 2’de verilmiştir.

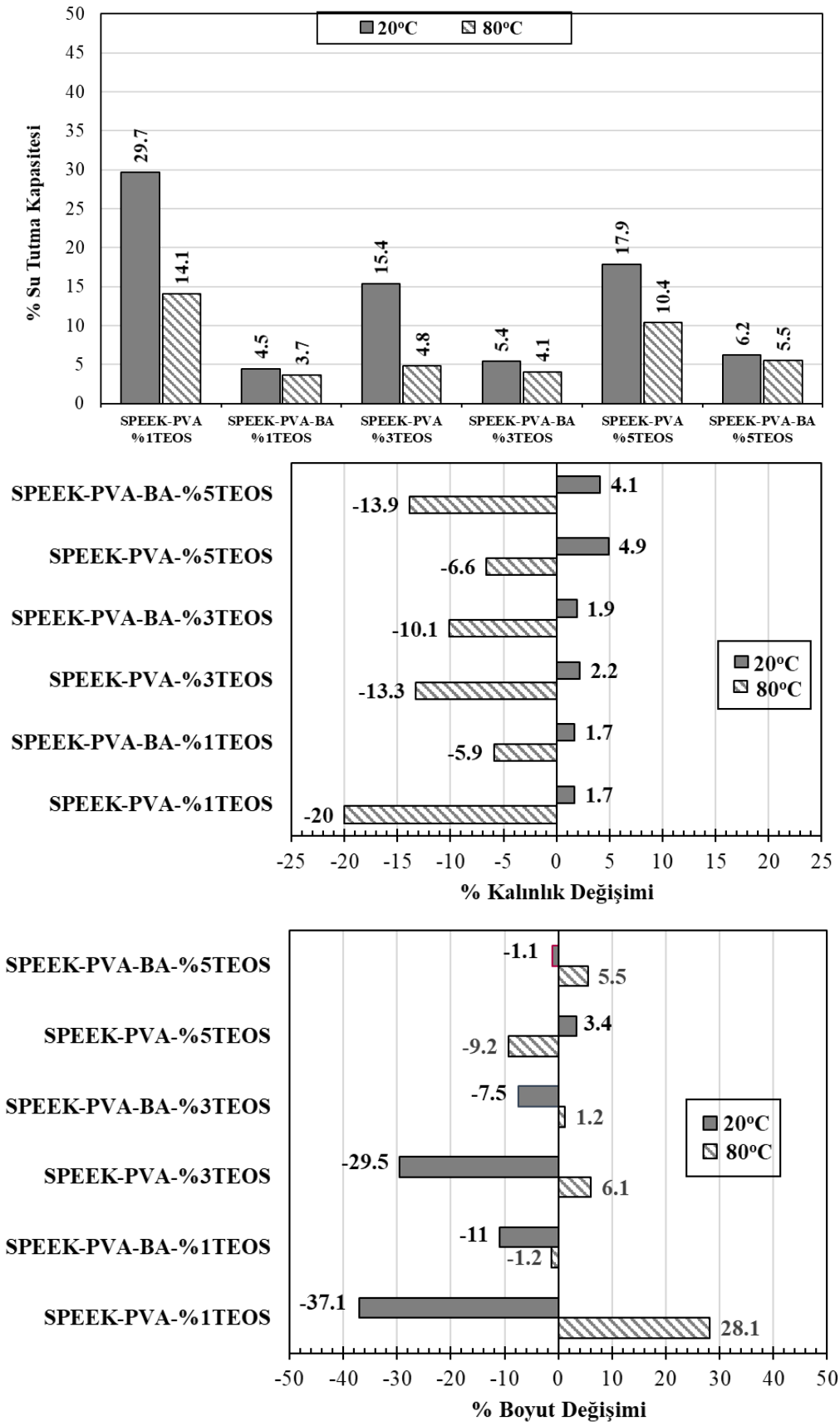




Şekil 2. Sentezlenen membranların FTIR spektrumları (a)SPEEK-PVA-TEOS, b)SPEEK-PVA-BA-TEOS)

Her iki FTIR spektrumunda da, TEOS katkısının membran matrisi içerisindeki oranının artmasıyla birlikte pik şiddetlerinde belirgin artışlar görülmektedir. Yaklaşık 1640, 1255, 1080, 1020 ve 845 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında bulunan piklerin SPEEK'ten ileri geldiği ve 1640 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin C=O omurga karbonil gruplarını, 1255, 1080 ve 1020 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin O=S=O gerilme titreşimini ve 845 cm<sup>-1</sup>'deki pikin ise aromatik halkada izole edilmiş hidrojeni temsil ettiği belirlenmiştir [42, 43]. Bunun yanı sıra, PVA'dan ileri gelen 3280, 2910 cm<sup>-1</sup>'deki pikler OH gerilme titreşiminden, 1690 cm<sup>-1</sup>'deki pik C=O karbonil gerilmesinden ve 1324 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik ise C-H deformasyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [44]. TEOS katkısıyla birlikte daha önceden de belirtildiği gibi pik şiddetleri artmış ancak 1120, 830 ve 610 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında bulunan pik şiddetlerindeki artışın diğerlerine oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu pikler, TEOS'un ana pikleridir ve Si-O, Si-O-C titreşimlerinden ileri gelmektedir [45]. Ayrıca Şekil 2b'de borik asitin membran matrisinde olması sonucu, borik asite ait olan yaklaşık 1400, 1190 ve 645 cm<sup>-1</sup> merkezli pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler B-O, B-O-C ve B-O-B bağlarından kaynaklanmaktadır [33, 46]. Gerçekleştirilen FTIR analizleri sonucunda yapının istenildiği gibi başarılı bir şekilde oluşturulduğu belirlenmiştir.

FTIR analizlerinden sonra sentezlenen membranlarla su tutma kapasitesi, şişme ve boyut değişim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, şişme ve boyut değişim deneyleri sonucu Şekil 3'de verilmiştir.



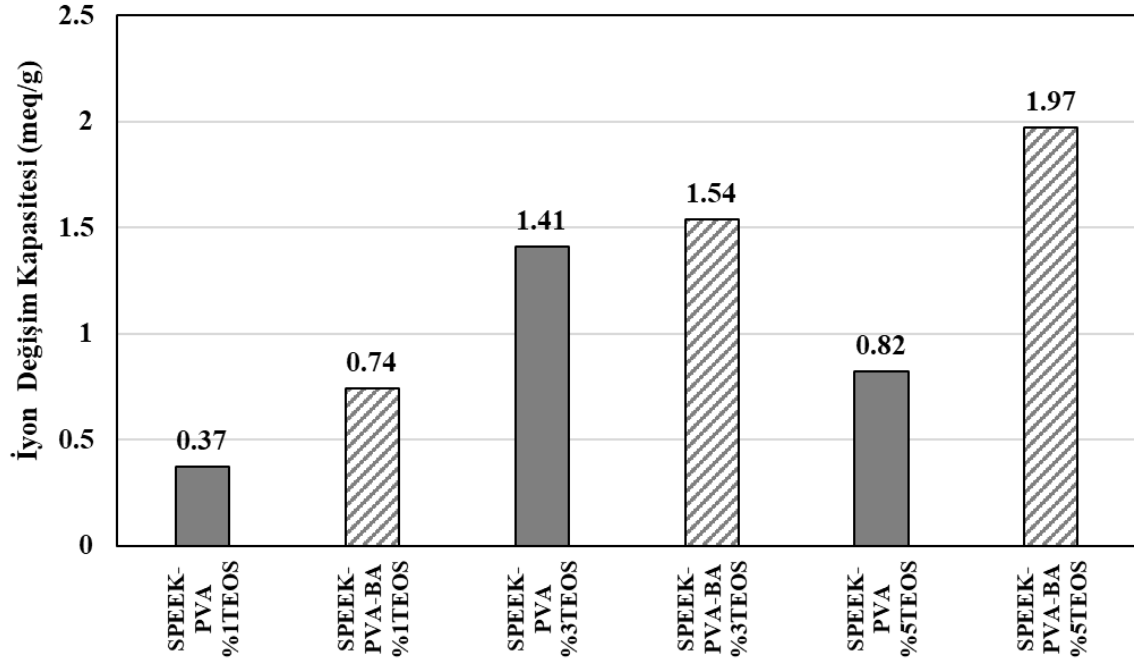
Şekil 3. Sentezlenen membranların su tutma kapasiteleri, kalınlık ve boyut değişimleri

Membranlardaki en önemli proton taşıyıcıları su molekülleri olduğu için membranların belirli bir miktarda su tutması gerekmektedir. Ancak tutulan su nedeniyle membranların kalınlığının artması membran içindeki difüzyon direncini artıracak ve membranın mekanik dayanıklılığını azaltacaktır ki bu istenmeyen bir özelliktir [47]. Aşırı su tutmanın bir diğer önemli dezavantajı ise membrandaki aşırı suyun özellikle katot tarafında kirlenmeyi artırıcı etkisidir. Bilindiği gibi taşma, oksijen difüzyonu üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle yakıt pili veriminin düşmesine neden olan önemli faktörlerden biridir. Sonuç olarak membran proton taşımına olumlu etkisinden dolayı belli bir miktar su tutmalı ancak tutulan su membranda şişmeye neden olmamalı ve taşmaya katkı sağlamamalıdır. Membran yapısındaki iyileştirmelerle şişme bir dereceye kadar önlenbilse de, taşmayı önlemek için çalışma koşullarının değiştirilmesi gerekir, bu da yakıt pilinin verimliliğinde bir düşüşe yol açabilir.

Elde edilen su tutma kapasitesi verileri incelendiğinde, membran matrisine borik asitin girmesiyle birlikte su tutma kapasitesinde azalmalar görülmektedir. Bu durum temelde borik asitin hidrofobik doğasından kaynaklanmaktadır. Higroskopik özelliklerinden dolayı TEOS katkısıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde artış beklenmektedir [45]. SPEEK-PVA-BA membranı içerisinde TEOS oranının artmasıyla birlikte su tutma kapasitesinde beklenildiği gibi artış yaşanmıştır. SPEEK-PVA membranında ise kütlece %3 katkı oranına kadar bir azalma yaşanırken daha yüksek oranda artış gözlemlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte membranın esnekliği ve iyonik hareketliliği artmaktadır. Bunların sonucunda ise daha yüksek su tutma kapasitelerinin elde edilmesi beklenmektedir. Ancak sıcaklığın artmasıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde azalmalar gözlemlenmiştir. Diğer bir taraftan, 80°C sıcaklıkta membranların kalınlık değişimlerinin negatif yönlü olduğu görülmektedir. Aynı negatif yöndeki değişimler boyut değişiminde de söz konusudur. Tüm bu durumlar birlikte değerlendirildiğinde, membranların bir kısmının suda çözündüğü ve özellikle sıcaklıkla birlikte bu çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir. SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA karşılaştırıldığında ise yapıda bulunan borik asitin bu çözünmeyi bir nebze olsa da engellediği tespit edilmiştir.

Su tutma kapasitelerinden sonra membranların proton iletkenlikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen iyon değişim kapasiteleri Şekil 4'de verilmiştir.

İyon değişim kapasitesi, iyon transferini kolaylaştırmak için membranda bulunan fonksiyonel grupların sayısına bağlıdır. PEMFC'de kullanılacak bir membranın yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olması arzu edilmektedir ve özellikle protonların ( $H^+$  iyonların) değişimi için mevcut alanların sayısını ifade etmektedir. Proton değişim membranlarında iyon değişim kapasitesi membranın protonları etkili bir şekilde taşıma kabiliyetini belirler. Daha yüksek bir iyon değişim kapasitesi genellikle daha iyi proton iletimi ile sonuçlanır. Bunun yanı sıra, iyon değişim kapasitesi membranın su tutma kapasitesini etkiler ve yakıt pili içindeki suyun yönetilmesinde rol oynar. Optimum bir iyon değişim kapasitesi, verimli çalışma için doğru su dengesinin korunmasına yardımcı olur. İyon değişim kapasitesi, yakıt pilinin elektrokimyasal performansını da etkiler. Daha yüksek bir iyon değişim kapasitesi tipik olarak güç çıkışı ve verimlilik açısından daha iyi yakıt pili performansına yol açar. Ancak, aşırı yüksek iyon değişim kapasitesi değerleri su alımının artmasına ve şişmeye yol açarak potansiyel olarak membran bozulmasına neden olabileceğinden bir denge kurmak çok önemlidir.



Şekil 4. Sentezlenen membranların iyon değişim kapasiteleri

Membran yapısındaki TEOS oranının artmasıyla iyon değişim kapasitelerinin arttığı belirlenmiştir. En yüksek iyon değişim kapasitesi kütlece %5 TEOS katkılı SPEEK-PVA-BA membranı ile elde edilmiştir. Ayrıca SPEEK-PVA-BA membranlarının TEOS katkısıyla birlikte iyon değişim kapasitelerindeki artış SPEEK-PVA membranlarına kıyasla daha belirgindir ve daha doğrusal bir ilişki göstererek %1'den %5 TEOS'a kadar düzenli olarak artmıştır. SPEEK-PVA matrisine borik asit eklenmesinin aynı TEOS konsantrasyonları gibi genel olarak daha yüksek iyon değişim kapasitelerine yol açtığı açıktır. Bu nedenden dolayı en yüksek proton iletkenliğine sahip olabilecek olan membranın kütlece %5 TEOS katkılı SPEEK-PVA-BA olabileceği düşünülmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, proton değişim membranı olarak farklı kütle oranlarında TEOS katkılı SPEEK-PVA ve SPEEK-PVA-BA membranları çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlarla yakıt pili uygulamasına yönelik su tutma kapasitesi, şişme, boyut değişim özelliği ve iyon değişim kapasitesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen membranların sentez başarısının ve yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri yürütülmüştür. FTIR analizi sonucunda yapının istenildiği gibi başarılı bir şekilde sentezlendiği, TEOS katkı oranının artması sonucu pik şiddetlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Su tutma kapasitesi, kalınlık ve boyut değişim deneylerinde membranın su içerisinde kısmi olarak çözündüğü görülmüştür. Membran matrisine hidrofobik borik asitin girmesi sonucu su tutma kapasitelerinde azalmalar meydana gelmiştir. Ancak proton iletkenliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlan iyon değişim kapasitesi deneylerinde, borik asitin iyon değişim kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir. Yapıdaki borik asitin membranın asiditesini arttırdığı ve bunun sonucu olarak da iyon değişim kapasitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. TEOS katkısıyla birlikte membranların su tutma kapasitelerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu artış TEOS'un hidrofilik doğasından kaynaklanmakta olup, proton iletkenliği bakımından olumlu bir gelişmedir. Buna paralel olarak su tutma kapasitesinin artışıyla birlikte özellikle PVA-BA bazlı membranda TEOS katkısıyla iyon değişim kapasiteleri düzenli olarak artmaktadır. Su tutma kapasitesinin artışı yeni proton iletim kanallarının oluştuğu sonucunu göstermektedir.

## Kaynaklar

- [1] D. Uysal, H. Öztan, A. Gafur, Ö. Doğan, (2022). Himmetoğlu ve Seyitömer Bitümlü Şeylleri ile Plastik Şehir Atıklarının Kabarcıklı Akışkan Yataklı Reaktörde Gazlaştırılması, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi/Journal of Thermal Science and Technology. 42(2).
- [2] İ. Koçyiğit Çapoğlu, D. Uysal, Ö.M. Doğan, (2023). Mass Transfer studies for CO<sub>2</sub> absorption into carbitol acetate as an effective physical absorbent using a laboratory-scale packed column, Heat and Mass Transfer, 1-13.
- [3] Ö. Yörük, M.G. Yıldız, D. Uysal, Ö.M. Doğan, B.Z. Uysal, (2023). Experimental investigation for novel electrode materials of coal-assisted electrochemical in-situ hydrogen generation: Parametric studies using single-chamber cell, International Journal of Hydrogen Energy. 48(11), 4173-4181.
- [4] U. Lucia, (2014). Overview on fuel cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 30, 164-169.
- [5] J. Larminie, A. Dicks, M.S. McDonald, (2003). Fuel cell systems explained, (Cilt 2), J. Wiley Chichester, UK.
- [6] T. Maiyalagan, S. Pasupathi, (2010). Components for PEM fuel cells: An overview. Materials science forum, s. 143-189.
- [7] V. Mehta, J.S. Cooper, (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, Journal of power sources. 114(1), 32-53.
- [8] M.A. Nikouei, M. Orouzadeh, S. Mehdipour-Ataei, (2017). The PROMETHEE multiple criteria decision making analysis for selecting the best membrane prepared from sulfonated poly (ether ketone) s and poly (ether sulfone) s for proton exchange membrane fuel cell, Energy. 119, 77-85.
- [9] Y. Yağızatlı, B. Ulas, A. Sahin, I. Ar, (2022). Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMFC performance, Ionics. 28(5), 2323-2336.
- [10] A. Kirubakaran, S. Jain, R. Nema, (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 13(9), 2430-2440.
- [11] F.C. Handbook, (2004). EG&G technical services, Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206, 1-10.
- [12] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy. 35(17), 9349-9384.
- [13] S.J. Zaidi, (2009). Research trends in polymer electrolyte membranes for PEMFC, Polymer membranes for fuel cells, 7-25.
- [14] E. Şengül, H. Erdener, R.G. Akay, H. Yücel, N. Baç, İ. Eroğlu, (2009). Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance, International Journal of Hydrogen Energy. 34(10), 4645-4652.
- [15] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes, Journal of Membrane Science. 229(1-2), 95-106.
- [16] S. Mollá, V. Compañ, E. Gimenez, A. Blazquez, I. Urdanpilleta, (2011). Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs, International Journal of Hydrogen Energy. 36(16), 9886-9895.
- [17] K. Divya, M.S.S.A. Saraswathi, S. Alwarappan, A. Nagendran, D. Rana, (2018). Sulfonated poly (ether sulfone)/poly (vinyl alcohol) blend membranes customized with tungsten disulfide nanosheets for DMFC applications, Polymer. 155, 42-49.
- [18] H.Y. Lee, H.K. Hwang, S.S. Park, S.W. Choi, Y.G. Shul, (2010). Nafion impregnated electrospun polyethersulfone membrane for PEMFC, Membrane Journal. 20(1), 40-46.
- [19] K. Hooshyari, M. Javanbakht, P. Salarizadeh, A. Bageri, (2019). Advanced nanocomposite membranes based on sulfonated polyethersulfone: influence of nanoparticles on PEMFC performance, Journal of the Iranian Chemical Society. 16, 1617-1629.
- [20] R. Vinodh, R. Atchudan, H.J. Kim, M. Yi, (2022). Recent advancements in polysulfone based membranes for fuel cell (PEMFCs, DMFCs and AMFCs) applications: A critical review, Polymers. 14(2), 300.
- [21] Y. Devrim, S. Erkan, N. Bac, I. Eroğlu, (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy. 34(8), 3467-3475.
- [22] W.G. Jang, J. Hou, H.s. Byun, (2011). Preparation and characterization of PVdF nanofiber ion exchange membrane for the PEMFC application, Desalination and water treatment. 34(1-3), 315-320.

- [23] P. Gode, J. Itonen, A. Strandroth, H. Ericson, G. Lindbergh, M. Paronen, F. Sundholm, G. Sundholm, N. Walsby, (2003). Membrane durability in a PEM fuel cell studied using PVDF based radiation grafted membranes, *Fuel Cells*. 3(1-2), 21-27.
- [24] D. Liu, Y. Xie, S. Li, X. Han, H. Zhang, Z. Chen, J. Pang, Z. Jiang, (2019). High dimensional stability and alcohol resistance aromatic poly (aryl ether ketone) polyelectrolyte membrane synthesis and characterization, *ACS Applied Energy Materials*. 2(3), 1646-1656.
- [25] K.H. Lee, J.Y. Chu, A.R. Kim, D.J. Yoo, (2019). Effect of functionalized SiO<sub>2</sub> toward proton conductivity of composite membranes for PEMFC application, *International Journal of Energy Research*. 43(10), 5333-5345.
- [26] N. Üregen, K. Pehlivanoglu, Y. Özdemir, Y. Devrim, (2017). Development of polybenzimidazole/graphene oxide composite membranes for high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(4), 2636-2647.
- [27] A. Cali, Y. Yağızatlı, A. Sahin, İ. Ar, (2020). Highly durable phosphonated graphene oxide doped polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(60), 35171-35179.
- [28] A. Sahin, H.M. Tasdemir, İ. Ar, (2019). Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells, *Ionics*. 25, 5163-5175.
- [29] X. Huang, G. Wang, M. Huang, Y. Deng, M. Fei, C. Xu, J. Cheng, (2017). Ce<sup>3+</sup> doped CeP2O<sub>7</sub> Ceramic Electrolyte for high temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *International Journal of Electrochemical Science* 12, 2731-2740.
- [30] M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S. Peighambaroust, M. Hosseini, M. Eikani, (2010). Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35(17), 9252-9260.
- [31] Y. Yagizatli, B. Ulas, A. Cali, A. Sahin, I. Ar, (2020). Improved fuel cell properties of Nano-TiO<sub>2</sub> doped Poly (Vinylidene fluoride) and phosphonated Poly (Vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45(60), 35130-35138.
- [32] M. Mamlouk, K. Scott, (2015). A boron phosphate-phosphoric acid composite membrane for medium temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*. 286, 290-298.
- [33] A. Şahin, İ. Ar, (2015). Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly (vinyl alcohol) based composite membranes, *Journal of Power Sources*. 288, 426-433.
- [34] Y. Chen, J. Wang, X. Meng, Y. Zhong, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, (2013). Pt-SnO<sub>2</sub>/nitrogen-doped CNT hybrid catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC): Effects of crystalline and amorphous SnO<sub>2</sub> by atomic layer deposition, *Journal of power sources*. 238, 144-149.
- [35] N.G. Moreno, D. Gervasio, A.G. García, J.F.P. Robles, (2015). Polybenzimidazole-multiwall carbon nanotubes composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*. 300, 229-237.
- [36] Y. Cheng, J. Zhang, S. Lu, H. Kuang, J. Bradley, R. De Marco, D. Aili, Q. Li, C.Q. Cui, (2018). High CO tolerance of new SiO<sub>2</sub> doped phosphoric acid/polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cells at high temperatures of 200–250 C, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43(49), 22487-22499.
- [37] Y. Devrim, H. Devrim, I. Eroglu, (2016). Polybenzimidazole/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41(23), 10044-10052.
- [38] C.C. Yang, Y.J. Lee, J.M. Yang, (2009). Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes, *Journal of Power Sources*. 188(1), 30-37.
- [39] M.P. Rodgers, Z. Shi, S. Holdcroft, (2008). Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion®, *Journal of Membrane Science*. 325(1), 346-356.
- [40] S. Mikhailenko, S. Zaidi, S. Kaliaguine, (2001). Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes, *Catalysis Today*. 67(1-3), 225-236.
- [41] S. Wen, C. Gong, W.C. Tsen, Y.C. Shu, F.C. Tsai, (2009). Sulfonated poly (ether sulfone)(SPES)/boron phosphate (BPO<sub>4</sub>) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(21), 8982-8991.

- [42] M. Othman, A. Ismail, A. Mustafa, (2007). Physico-chemical study of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell application, *Malaysian Polymer Journal*. 2(1).
- [43] J.M. Song, J. Shin, J.Y. Sohn, Y.C. Nho, (2011). Preparation and characterization of SPEEK membranes crosslinked by electron beam irradiation, *Macromolecular Research*. 19, 1082-1089.
- [44] A. Kharazmi, N. Faraji, R.M. Hussin, E. Saion, W.M.M. Yunus, K. Behzad, (2015). Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS-PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach, *Beilstein journal of nanotechnology*. 6(1), 529-536.
- [45] A. Sahin, (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*. 271, 127-136.
- [46] D. Peak, G.W. Luther III, D.L. Sparks, (2003). ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(14), 2551-2560.
- [47] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, (1994). Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*. 141(6), 1493.



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi Dergisi  
<https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyuyumfd>



## Metaheuristic Algorithms Based PID Controller Tuning Approach for Inverted Pendulum System

Ahmet Sadık DURU<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara, Turkey, ORCID: 0000-0001-9142-9344

### ABSTRACT

Proportional, integral, derivative (PID) controllers, also known as proportional integral derivative controllers, are frequently used to regulate system outputs. PID parameter settings have a significant impact on system performance. Various methods are used to determine the parameters, which have disadvantages. Metaheuristic optimization algorithms have been used to overcome these disadvantages. This study obtained a linearized mathematical model of the inverted pendulum system. Controller parameters were obtained by applying the Ziegler-Nichols method to the linear model of the system. Then, the PID gain parameters of the inverted pendulum system were tuned by three different metaheuristic optimization methods, which are particle swarm optimization (PSO), sine cosine optimization (SCA), and gray wolf optimization (GWO). It has been observed that the performance of the PID controller has increased significantly because of adjusting the control parameters with metaheuristic optimization algorithms. This study compared the results obtained from the integrated absolute error (IAE) fitness function due to the application of PSO, SCA, and GWO methods. Convergence graphs of PSO, SCA, and GWO algorithms were obtained, and the convergence speed of the GWO algorithm was faster than the other two methods applied.

**Keywords:** Inverted pendulum, PID parameters tuning, Metaheuristic, Particle swarm optimization, Sine cosine optimization algorithm, Gray wolf optimization algorithm.

## Ters Sarkaç Sistemi için Meta Sezgisel Algoritmalarla Dayalı PID Denetleyici Ayarlama Yaklaşımı

Ahmet Sadık DURU<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara, Türkiye, ORCID: 0000-0001-9142-9344

### ÖZET

Oransal integral türev kontrolörleri olarak da bilinen PID kontrolörleri, sistem çıkışlarını düzenlemek için sıklıkla kullanılır. PID parametre ayarlarının sistem performansı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu parametrelerin belirlenmesinde kullanılan çeşitli yöntemler mevcut olup bu yöntemlerin dezavantajları bulunmaktadır. Bu olumsuzlukların üstesinden gelmek için meta sezgisel optimizasyon algoritmaları kullanılmıştır. Bu çalışmada ters sarkaç sisteminin doğrusallaştırılmış matematik modeli elde edilmiştir. Sistemin doğrusal modeline Ziegler-Nichols metodu uygulanarak kontrolcü parametreleri elde edilmiştir. Daha sonra ters sarkaç sisteminin PID kazanç parametreleri, parçacık sürüsü optimizasyonu (PSO), sinüs kosinüs optimizasyonu (SCA) ve gri kurt optimizasyonu (GWO) olmak üzere üç farklı meta sezgisel optimizasyon yöntemiyle ayarlanmıştır. Meta sezgisel optimizasyon algoritmalarıyla kontrol parametrelerinin ayarlanması sonucu PID kontrolcünün performansında önemli ölçüde artış meydana geldiği görülmüştür. Bu çalışmada PSO, SCA ve GWO yöntemlerinin uygulanması sonucu mutlak hata integrali uygunluk fonksiyonundan elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. PSO, SCA ve GWO metotlarının yakınsama grafikleri elde edilmiş olup GWO algoritmasının yakınsama hızı uygulanan diğer iki yönteme göre daha hızlı sonuç vermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ters sarkaç, PID parametrelerinin ayarlanması, Meta sezgisel optimizasyon, Parçacık sürü optimizasyonu, Sinüs kosinüs optimizasyon algoritması, Gri kurt optimizasyon algoritması.



## 1. Introduction

Numerous controller methods have been developed in the field of control theory. Nevertheless, despite the plethora of options available, the PID controller continues to be extensively implemented in the industry. Broad application use is primarily due to its ease of implementation and successful control performance. A mathematical model must be developed based on the system's physical structure to create an effective controller. The mathematical models of many engineering systems have a non-linear complex structure [1]; the system must be linear to implement the PID controller. PID controller performance varies depending on gain parameters. Various methods have been used to adjust PID gain parameters. These methods can be listed as follows: the Ziegler-Nichols method [2], which provides an empirical solution; the root-locus design [3], another analytical way; and finally, optimization methods were used. The gain parameters adjusted by the Ziegler-Nichols method are not optimum values even if the controller gives good results. Manually adjusting control parameters is not an effective method today. There are many disadvantages in determining parameters using the root locus. The root-locus method gives better results in linear time-invariant systems, and the root locus is more effective in single-input, single-output (SISO) systems. Still, its applicability could be better in multi-input multi-output (MIMO) systems. Uncertainties in the mathematical model affect the accuracy of the analysis. In addition, while the root-locus system provides information about the positions of the roots and zeros in the complex plane, it does not give information on disturbance inputs, noise, or steady-state errors that affect control performance.

As the physical structure of systems becomes complex, finding solutions becomes difficult. Many methods have been developed to overcome these difficulties. Metaheuristic methods can provide practical solutions in systems where the number of parameters to be optimized is large. Since metaheuristic methods search for answers with multiple agents, they do not confuse local optimum points with global solutions. In other words, they give good results even when the objective function could be flatter and smoother. There are many studies in the literature in which PID parameters are optimized using metaheuristic methods. If some of these studies are reviewed, genetic algorithm (GA) [4,5,6], artificial bee colony algorithm (ABC) [7], ant colony optimization algorithm (ACO) [8], particle swarm optimization (for adjusting PID parameters) PSO [9], whale optimization algorithm (WOA) [10], ant lion optimizer (ALO) [11] and sine cosine optimization algorithm (SCA) [12] methods were used.

In the literature, many metaheuristic optimization methods have been used to increase the controller performance of the inverted pendulum. A study performed non-linear control using the inverted pendulum particle swarm optimization-based model predictive control method with planar motion [13]. In another study, an inverted pendulum was applied to the fuzzy logic controller with a modified genetic algorithm [14]. In another study, the parameters of two different PID controllers of an inverted pendulum were determined by the PSO method, and experimental studies were carried out [15]. In another study where the LQR controller controlled the inverted pendulum system, the ABC algorithm was applied to improve the controller performance. LQR controller parameters were determined with the ABC algorithm [16]. In a study where the integral sliding mode controller was used to control the inverted pendulum system, the performance of integral sliding mode control (ISMC) was improved with WOA. WOA-ISMC showed better controller performance than the first comparisons [17].

This study used three metaheuristic optimization methods to determine the control parameters of the inverted pendulum performing planar motion. The controller performance has increased thanks to the applied PSO-PID, SCA-PID, and GWO-PID methods. The performance increase was confirmed by IAE and ISE methods, which are statistical error analyses. In addition, comparisons were made between PSO, SCA, and GWO methods according to their performance and convergence speed. Since the relevant techniques can be applied to different controllers, metaheuristic methods can be used in the control process of other systems.

## 2. Material and Method

### 2.1 Mathematical Model

The system to be controlled consists of an inverted pendulum mounted on a cart. The inverted pendulum system is widely used in the literature to test the performance of a control algorithm. If the pendulum is not controlled, it cannot remain balanced in a vertical position. Control input is generated through a cart to balance the pendulum vertically. In this study, an inverted pendulum is balanced with a cart moving in two dimensions horizontally.

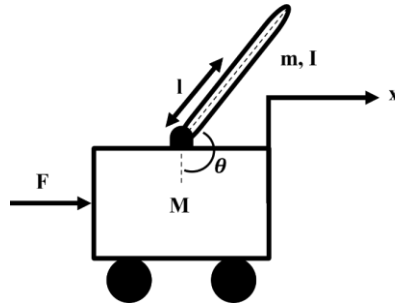


Figure 1. Inverted pendulum system.

In the inverted pendulum system in Figure 1, the control input is the force  $F$ , and the outputs are  $\theta$  for the pendulum and  $x$  for the cart; that is, this system is a single-input multi-output (SIMO).

Table 1. Parameters of the inverted pendulum system

Symbol	Explanation	Value
$M$	Cart's mass	0.5 kg
$m$	The pendulum's mass	0.2 kg
$b$	Cart friction coefficient	0.1 N/m/sec
$l$	Distance from the pendulum's center of mass	0.3 m
$I$	The pendulum's mass moment of inertia	0.006 kgm <sup>2</sup>
$F$	Force exerted on the cart	-
$x$	Coordinates for cart position	
$\theta$	The angle of the pendulum from the vertical	

The non-linear dynamic equations forming the inverted pendulum system were obtained using the Newton method. The system's free body diagram was obtained using the Newton method to perform dynamic analysis, as shown in Figure 2. The pendulum's weight and the cart's movement create a horizontal  $N$  force and a vertical  $P$  force.

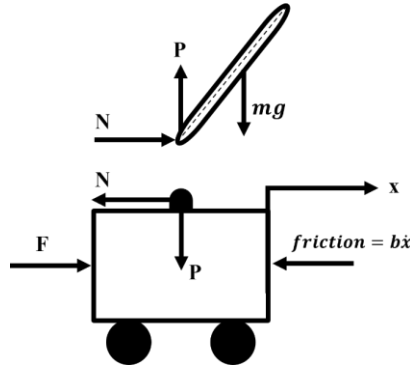


Figure 2. Free body diagram of inverted pendulum system.

Equation 1 is obtained due to the sum of the forces on the cart in the horizontal direction from Figure 2.

$$M\ddot{x} + b\dot{x} + N = F \quad (1)$$

Equation 2 is obtained by summing the horizontal forces on the pendulum from the free-body diagram.

$$N = m\ddot{x} + ml\ddot{\theta} \cos \cos \theta - ml\dot{\theta}^2 \sin \sin \theta \quad (2)$$

When equation 2 is substituted in equation 1, equation 3 is obtained as follows.

$$(M + m)\ddot{x} + b\dot{x} + ml\ddot{\theta} \cos \cos \theta - ml\dot{\theta}^2 \sin \sin \theta = F \quad (3)$$

$$P \sin \sin \theta + N \cos \cos \theta - mg \sin \sin \theta = ml\ddot{\theta} + m\ddot{x} \cos \cos \theta \quad (4)$$

The sum of the moments concerning the pendulum's center of gravity can be written as in equation 5 to eliminate the P and N terms in equation 4. If the expressions in Equation 4 and 5 are combined, equation 6 is obtained.

$$-Pl \sin \sin \theta - Nl \cos \cos \theta = I\ddot{\theta} \quad (5)$$

$$(I + ml^2)\ddot{\theta} + mgl \sin \sin \theta = -ml\ddot{x} \cos \cos \theta \quad (6)$$

In particular, the equations are linearized around the vertically upward equilibrium position  $\theta=\pi$ . The system is assumed to remain within a narrow region of this equilibrium. Under control, it is ideal that the pendulum deviates no more than 15 degrees from the vertical position; therefore, this assumption should be valid. Assume that  $\varphi$  represents the pendulum's positional divergence from equilibrium and that  $\theta=\pi+\varphi$ . Assuming a slight deviation ( $\varphi$ ) from equilibrium, the nonlinear functions in system equations can be approximated using small angles:

$$\cos \cos \theta = \cos \cos (\pi + \varphi) \approx -1 \quad (7)$$

$$\sin \sin \theta = \sin \sin (\pi + \varphi) \approx -\varphi \quad (8)$$

$$\dot{\theta}^2 = \dot{\varphi}^2 \approx 0 \quad (9)$$

When the equations 7, 8, and 9 given above are written in their place, equations 3 and 6 turn into the linear form as in equations 10 and 11.

$$(I + ml^2)\ddot{\varphi} - mgl\varphi = ml\ddot{x} \quad (10)$$

$$(M + m)\ddot{x} + b\dot{x} - ml\ddot{\varphi} = F \quad (11)$$

## 2.2 Transfer Function and State Space Model

The Laplace transform is applied to equations 10 and 11, assuming zero initial conditions to obtain the transfer function to control the inverted pendulum system.

$$(I + ml^2)\varphi(s)s^2 - mgl\varphi(s) = mlX(s)s^2 \quad (12)$$

$$(M + m)X(s)s^2 + bX(s)s - ml\varphi(s)s^2 = F(s) \quad (13)$$

After the necessary operations are done, the pendulum and cart transfer functions are obtained as in equations 14 and 15. Since the system consists of two elements and has a single input and multiple outputs, the number of transfer functions is two.

$$T_{Pendulum}(s) = \frac{\varphi(s)}{F(s)} = \frac{\frac{ml}{q}s}{s^3 + \frac{b(I+ml^2)}{q}s^2 - \frac{(M+m)mgl}{q}s - \frac{bmgI}{q}} \quad \left[ \frac{rad}{N} \right] \quad (14)$$

$$T_{Cart}(s) = \frac{X(s)}{F(s)} = \frac{\frac{(I+ml^2)s^2 - gml}{q}}{s^4 + \frac{b(I+ml^2)}{q}s^3 - \frac{(M+m)mgl}{q}s^2 - \frac{bmgI}{q}} \quad \left[ \frac{m}{N} \right] \quad (15)$$

The following matrices are obtained when linearized equations of motion are arranged in the state space form and written instead of the values in Table 1.

$$\begin{bmatrix} \dot{x} \\ \ddot{x} \\ \dot{\varphi} \\ \ddot{\varphi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0.1818 & 2.673 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -0.4545 & 31.18 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ \dot{x} \\ \varphi \\ \dot{\varphi} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1.818 \\ 0 \\ 4.545 \end{bmatrix} u \quad (16)$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ \dot{x} \\ \varphi \\ \dot{\varphi} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} u \quad (17)$$

Since the inverted pendulum system has two control outputs ( $x$  and  $\varphi$ ), it is more convenient to use the state-space representation.

## 2.3 PID Controller Design

PID controller is a feedback controller widely used in industrial automation and engineering. A PID controller is frequently preferred because it is easier to implement than other control methods. In this study, two PID controllers were designed to control the pendulum's angle and the cart's position. The time domain expression of the designed controller equations is given below, and the block diagram is designed as in Figure 3.

$$u_p = K_{p_p} e_\theta(t) + K_{d_p} \frac{de_\theta(t)}{dt} + K_{i_p} \int e_\theta(t) dt \quad (18)$$

$$u_c = K_{p_c} e_c(t) + K_{d_c} \frac{de_c(t)}{dt} + K_{i_c} \int e_c(t) dt \quad (19)$$

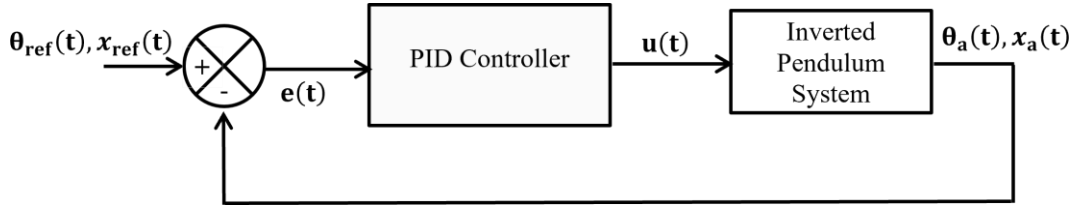


Figure 3. Conventional PID control block diagram for inverted pendulum.

Here,  $e_{\theta}(t)$  and  $e_c(t)$  indicate the pendulum angle error and cart position error, respectively. PID gain parameters  $K_{pp}$ ,  $K_{dp}$ ,  $K_{ip}$ ,  $K_{pc}$ ,  $K_{dc}$ , and  $K_{ic}$  were determined according to the Ziegler Nichols method.

## 2.4 Tuning PID Parameters Using Metaheuristic Algorithms

There is a coupled relationship between the dynamic equations of the pendulum and cart that make up the inverted pendulum system. Therefore, PID gain parameters directly affect the stability of the entire system. For a high-performance controller design, it is crucial to determine PID gain parameters correctly. Determining these gain coefficients is a mathematically challenging task and does not consistently achieve success. In this study, the gain coefficients of the controller were determined by metaheuristic optimization algorithms to increase the controller's performance. This study determined PID gain parameters using PSO, SCA, and GWO algorithms, respectively.

## 2.5 Fitness Function

The objective function used aims to minimize errors due to controlling the system. The fitness function of the optimized PID controller was determined as an integrated absolute error (IAE). The same fitness function was used for each metaheuristic optimization algorithm used in the study. Fitness function equations are given below.

$$IAE = \int_0^{\infty} |e(t)| dt \quad (20)$$

$$IAE_{pendulum} = \sum_t |\theta_{ref}(t) - \theta_a(t)| \quad (21)$$

$$IAE_{cart} = \sum_t |x_{ref}(t) - x_a(t)| \quad (22)$$

$$constraint_{1i} \leq gain\_coefficient_i \leq constraint_{2i} \quad (23)$$

Where  $\theta_{ref}(t)$  is reference pendulum angle,  $\theta_a(t)$  is actual pendulum angle,  $x_{ref}(t)$  is reference cart position,  $x_a(t)$  is actual cart position and  $e(t)$  is the difference between the reference value and the actual value. The maximum and minimum value range that PID gain parameters can take is defined by Equation 23.

## 2.6 Particle Swarm Optimization

The PSO method, among the swarm intelligence techniques, resembled the behavior of swarms living in groups and was developed by Kennedy and Eberhart in 1995 [18]. Each individual in the herd is represented as a particle, and these particles constitute possible solutions. The particles all represent the swarm, and each particle is produced randomly. Particles move towards the best solution as they

determine their new location. Therefore, in each iteration, the particles update their position towards the best position ( $p_{best}$ ) they have achieved or according to the particle with the best position in the swarm ( $g_{best}$ ). The fitness function is evaluated according to new positions, and the fitness values of the particles are obtained. The new  $p_{best}$  and  $g_{best}$  values are determined by considering the newly calculated velocities (Equation 24) and positions (Equation 25). The process is terminated if the satisfied termination is met; otherwise, the loop continues, as in Figure 4.

$$v_i(k + 1) = wv_i(k) + c_1r_1(x_i^{p_{best}}(k) - x_i(k)) + c_2r_2(x_i^{g_{best}}(k) - x_i(k)) \quad (24)$$

$$x_i(k + 1) = x_i(k) + v_i(k + 1) \quad (25)$$

Where  $i=1,2, 3, \dots, n$ ,  $w$  is weight and  $r_1, r_2$  are random variables in the range of  $(0,1)$ ,  $c_1$ , and  $c_2$  are the acceleration constants. Their role is to make each particle acceleration move the position of  $p_{best}$  and  $g_{best}$ .

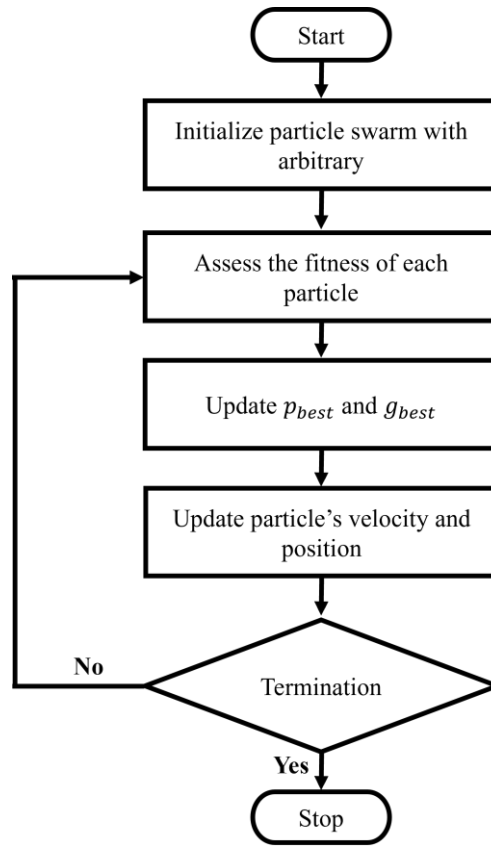


Figure 4. Particle swarm optimization flowchart.

The block diagram showing the design of the PID controller based on PSO is given in Figure 5.

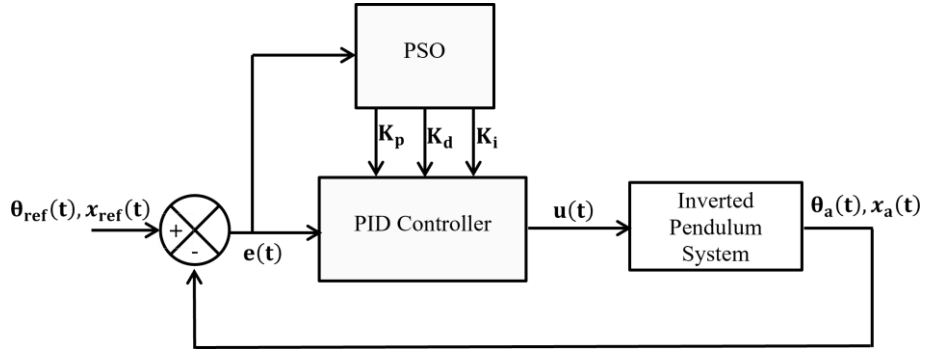


Figure 5. Optimized PID controller block diagram.

## 2.7 Sine Cosine Optimization Algorithm

It was developed by Mirjalili [19], and a set of random solutions is used as the starting point for population-based optimization strategies. This random set is enhanced by a set of rules that form the basis of an optimization technique, which evaluates it periodically according to a fitness function. There is no certainty that a solution will be found in a single run because population-based optimization approaches stochastically search for the optimization issue optimum. However, the possibility of obtaining the global optimum grows with enough random solutions and optimization steps. Regardless of the differences between population-based stochastic algorithms, the optimization process consists of two standard stages: exploration and exploitation. The optimization method swiftly combines random solutions in the solution set with a high randomness rate to identify exciting regions of the search space. However, in the exploitation phase, changes are made gradually to random solutions, and the randomness is much less than in the exploration phase. In this study, position update equations are as in Equation 26 and Equation 27.

$$X_i^{t+1} = X_i^t + r_1 \sin(r_2) |r_3 P_i^t - X_i^t| \quad (26)$$

$$X_i^{t+1} = X_i^t + r_1 \cos(r_2) |r_3 P_i^t - X_i^t| \quad (27)$$

These two equations are used together as in Equation 28.

$$X_i^{t+1} = \begin{cases} X_i^t + r_1 \sin(r_2) |r_3 P_i^t - X_i^t|, & r_4 < 0.5 \\ X_i^t + r_1 \cos(r_2) |r_3 P_i^t - X_i^t|, & r_4 \geq 0.5 \end{cases} \quad (28)$$

where  $X_i^t$  indicates the position of the current solution is in the  $i$ -th dimension at the  $t$ -th iteration,  $r_1$ ,  $r_2$ , and  $r_3$  are random numbers,  $r_4$  is a random number in the range  $[0,1]$ ,  $P_i^t$  is the location of the goal point in the  $i$ -th dimension.

The following position region (or direction of travel) is determined by the parameter  $r_1$ , which may be either outside or inside the area between the solution and the destination. The distance to travel inward or outward from the target is determined by the parameter  $r_2$ . The parameter  $r_3$  assigns a random weight to the destination to stochastically highlight ( $r_3 > 1$ ) or deemphasize ( $r_3 < 1$ ). In the Equation 28,  $r_4$  provides the transition between the sine and cosine components of the equation.

Figure 6 illustrates the effects of the sine and cosine functions in Equations (26) and (27) on the following location. As can be seen in Figure 6, the suggested equations describe the area in the search space between two solutions.

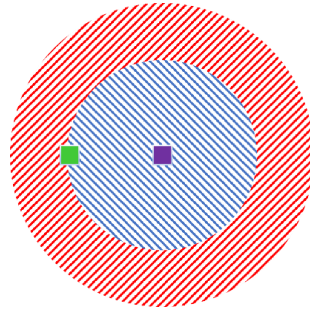


Figure 6. Effects of the sine and cosine functions in Equations (26) and (27) on the following location. The green square shows X (solution), and the purple square shows P (destination). When  $r_1 < 1$ , the next position is in the blue shaded area; otherwise,  $r_1 > 1$  next position is in the red shaded area [19].

The fundamental goal of the sine cosine optimization (SCA) algorithm is to imitate the oscillating behavior of sine and cosine functions to direct the search for the optimum solution. SCA is a very straightforward and understandable optimization procedure that does not need a thorough comprehension of intricate mathematical ideas. It has been used to solve various optimization issues, including function optimization, parameter adjustments, and engineering design. As can be seen in Figure 7, the SCA flowchart was given.

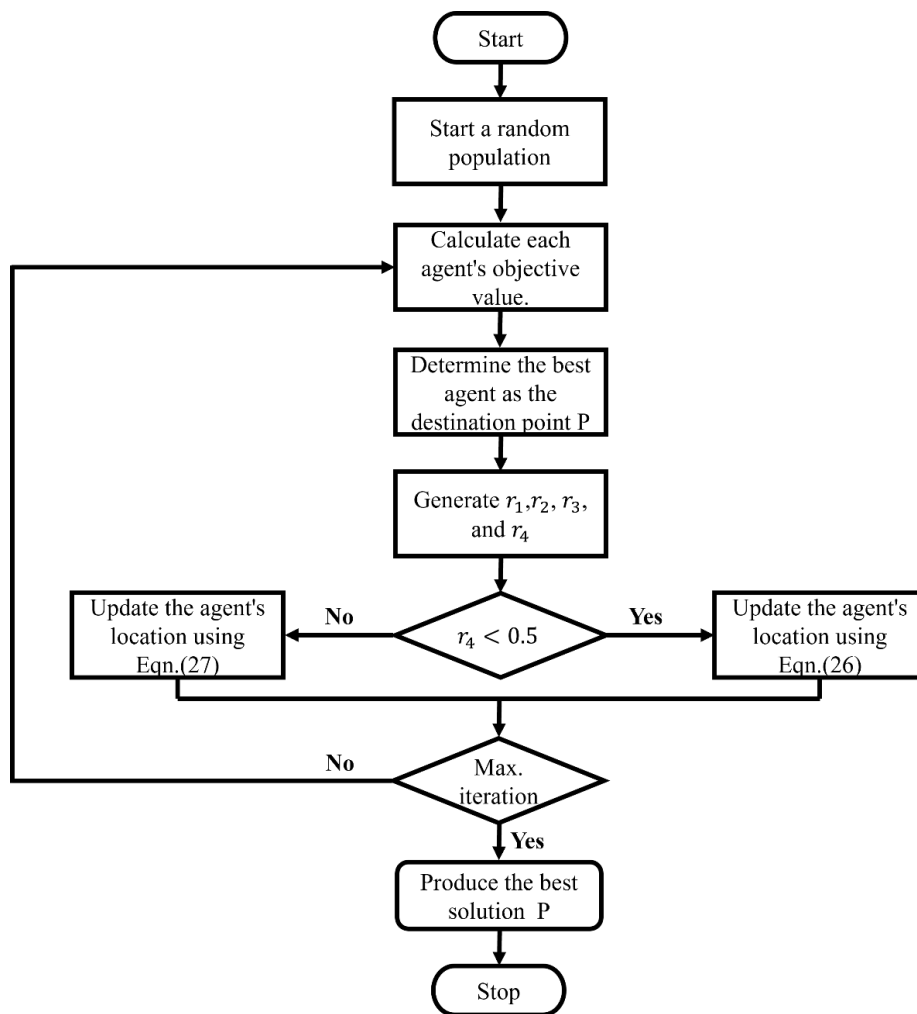


Figure 7. Sine cosine optimization algorithm flow chart.



## 2.8 Gray Wolf Optimization Algorithm

It was developed by Mirjalili et al. [20], considering the hunting mechanism of gray wolves living in groups in nature. The hierarchy among wolves consists of four different categories. As can be seen in Figure 8, this categorical classification is made as alpha, beta, delta, and omega.

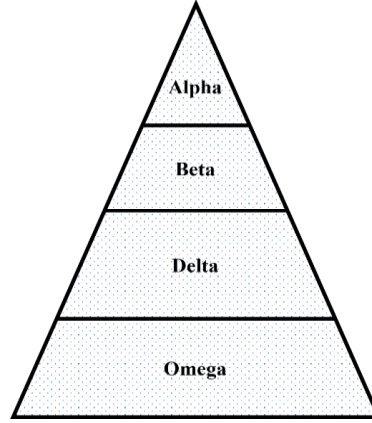


Figure 8. The hierarchy among wolves.

The alpha wolf is the pack's leader and manages the other wolves in the group, determining activities such as sleeping places, waking time, and hunting. At the second level of the hierarchy in the group, the beta wolf serves as the alpha wolf's assistant. The beta wolf organizes the delta and omega wolves with instructions from the alpha wolf. The beta wolf is the strongest candidate to replace the alpha wolf after it gets too old or dies. The hunting behavior model of the wolf pack was used in the design of the optimization algorithm. First, the three best wolves in the group need to be determined. Here, the three best solution sets among the initial solutions are determined. These solutions consist of alpha, beta, and delta solutions. The remaining solutions represent omega solutions. The solution process is continued by alpha, beta, and delta wolves.

Hunting proceeds in a particular order; initially, the prey is followed and surrounded by wolves. The surrounding prey is attacked by alpha, beta, and delta wolves. The positions of alpha, beta, and delta wolves relative to the prey are determined through the Equation (29,30,31) for hunting to take place healthily.

$$\vec{D}_\alpha = |\vec{C}_1 X_{i,\alpha} - X_{i,j}| \quad (29)$$

$$\vec{D}_\beta = |\vec{C}_2 X_{i,\beta} - X_{i,j}| \quad (30)$$

$$\vec{D}_\delta = |\vec{C}_3 X_{i,\delta} - X_{i,j}| \quad (31)$$

$$X_{i,\alpha_{new}} = X_{i,\alpha} - \vec{A}_1 \vec{D}_\alpha \quad (32)$$

$$X_{i,\beta_{new}} = X_{i,\beta} - \vec{A}_2 \vec{D}_\beta \quad (33)$$

$$X_{i,\delta_{new}} = X_{i,\delta} - \vec{A}_3 \vec{D}_\delta \quad (34)$$

$$X_{i,new} = \frac{X_{i,\alpha_{new}} + X_{i,\beta_{new}} + X_{i,\delta_{new}}}{3} \quad (35)$$

Here  $\vec{D}$  is the distance between the prey and the wolf,  $\vec{A} = 2\vec{a}rand - \vec{a}$  vector that determines the wolf's attack on prey,  $\vec{a} = 2 - 2 \frac{t}{stopping\ criterion}$  where  $\vec{a}$  is the vector affecting the distance between the prey and the wolf, coefficient vector  $\vec{C} = 2rand$ ,  $X_{i,j}$  the initial matrix value of the j-th candidate solution of the i-th design variable and  $X_{i,new}$  indicates the new value of the i-th design variable. The condition for

the wolf to attack its prey is fulfilled according to Equation (36). Depending on the vector values  $\vec{A}$ , in cases where the prey is not attacked, the wolf searches for new prey.

$$X_{i,new} = \{|\vec{A}| < 1, \quad X_{i,p} \quad (36)$$

### 3. Results and Discussion

For the control of the inverted pendulum system, a classical PID controller was first designed and the PID gain parameters were determined according to the Ziegler-Nichols method as  $K_{pp} = 100$ ,  $K_{dp} = 20$ ,  $K_{ip} = 1$ ,  $K_{pc} = 20$ ,  $K_{dc} = 10$ , and  $K_{ic} = 2$ . While the pendulum's settling time reached the reference angle at 9.4669 seconds (Figure 10), the cart's settling time reached its reference position at 15.9795 seconds (Figure 9). While the peak value of the pendulum was equal to 0.1960 radians, the peak point of the cart was determined as -0.3011 m. As a result of statistical error analysis on the system, the integrated absolute error (IAE) value was equal to 1.017, while the integrated squared error (ISE) value was obtained as 0.2080.

Secondly, PID gain parameters were obtained by the PSO-based PID controller method. PSO-based PID gain parameters in the region sought for the inverted pendulum system were determined as  $K_{pp} = 105$ ,  $K_{dp} = 34.4073$ ,  $K_{ip} = 40$ ,  $K_{pc} = 58.3944$ ,  $K_{dc} = 60$ , and  $K_{ic} = 10$ , respectively. Then, PID gain parameters were tuned with the SCA-based PID controller method. SCA-based PID gain parameters in the region sought for the inverted pendulum system were determined as  $K_{pp} = 105$ ,  $K_{dp} = 34.5676$ ,  $K_{ip} = 35.6248$ ,  $K_{pc} = 60$ ,  $K_{dc} = 60$ , and  $K_{ic} = 10$ , respectively. Finally, PID gain parameters were tuned with the GWO-based PID controller method. GWO-based PID gain parameters in the region sought for the inverted pendulum system were determined as  $K_{pp} = 105$ ,  $K_{dp} = 34.5712$ ,  $K_{ip} = 40$ ,  $K_{pc} = 58.0799$ ,  $K_{dc} = 60$ , and  $K_{ic} = 10$ , respectively.

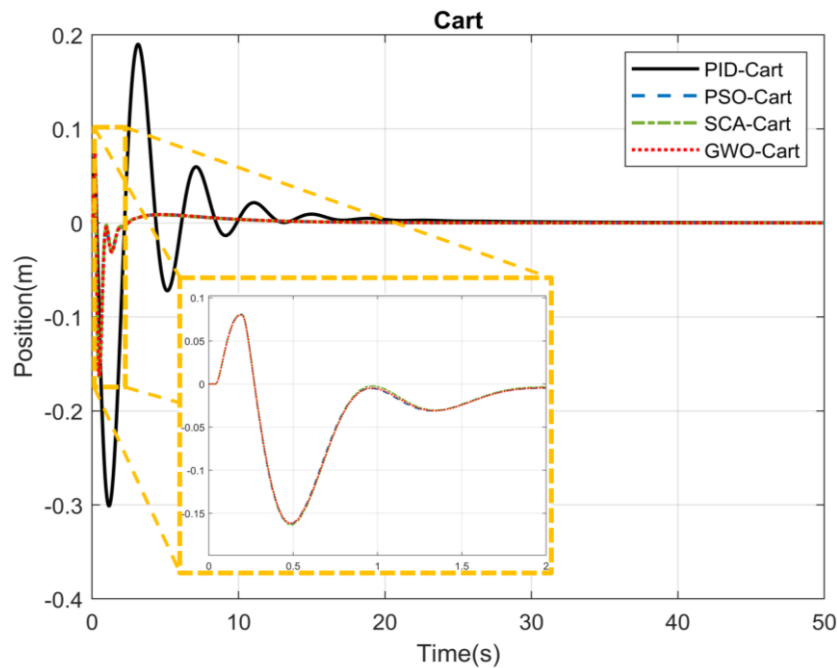


Figure 9. The controllers' responses for the cart consist of PID, PSO-PID, SCA-PID, and GWO-PID, respectively.

As a result of applying the optimized PID controllers, the pendulum's settling time reached the reference angle in 1.8138 seconds (Figure 10), while the cart's settling time reached the reference

position in 8.1721 seconds (Figure 9). As can be seen in Figure 9 and Figure 10, the peak value of the pendulum was equal to 0.2442 radians, and the peak point of the cart was determined to be -0.1673 m.

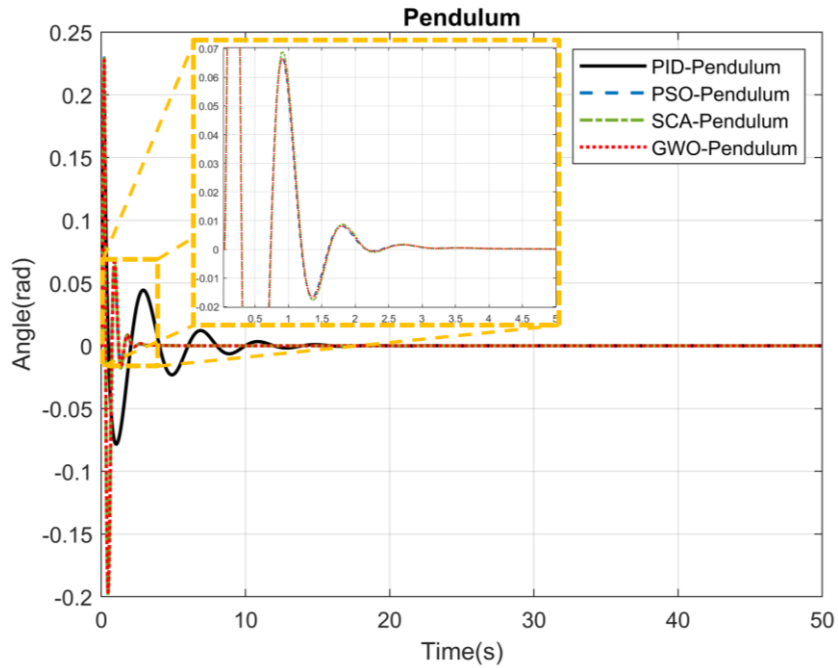


Figure 10. The controllers' responses for the pendulum consist of PID, PSO-PID, SCA-PID, and GWO-PID, respectively.

Figure 11 shows the convergence graph of the inverted pendulum system with three metaheuristic optimization algorithms. Depending on optimizing the gain parameters, the PSO-based optimized PID controller performance reached its best result in the 16th iteration. Then, the SCA-based optimized PID controller performance reached its best result in the 47th iteration. Finally, GWO achieved the best convergence result in the 9th iteration. The fastest convergence was achieved with GWO, while the slowest was achieved with SCA.

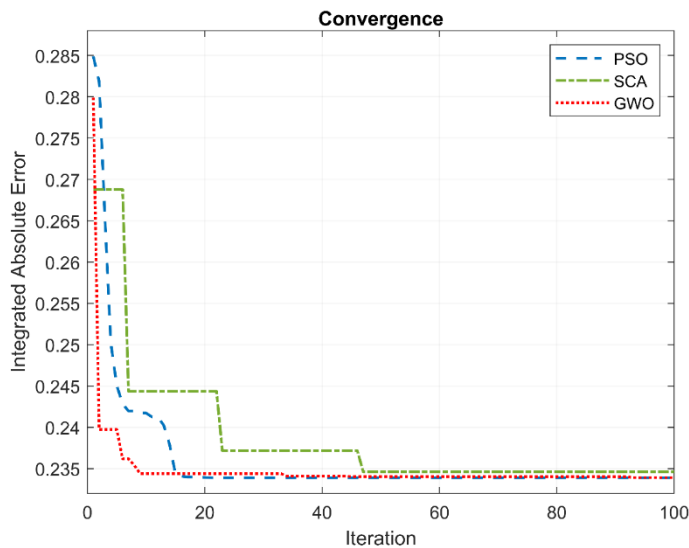


Figure 11. Convergence graph of optimized PID controllers.

The integrated absolute error (IAE) and integrated squared error (ISE) were used to compare the developed controllers' performances. Statistical error analysis results for four different controllers

are given in Table 2. While the performance of the classical PID controller increased by approximately 76% compared to IAE, an increase of approximately 79% was achieved compared to ISE. PID controller performances based on metaheuristic methods are almost close to each other. The results obtained with three different metaheuristic optimization algorithm methods are close to each other because the search regions were chosen the same. All metaheuristic methods applied in this study used 50 particles and 100 iterations.

Table 2. Comparison of performances.

Controller Type	IAE	ISE	Performance variation according to PID controller	
			IAE	ISE
<b>PID Controller</b>	1.01700	0.20800		
<b>PSO-PID</b>	0.23420	0.04222	%76.97	%79.70
<b>SCA-PID</b>	0.23550	0.04272	%76.84	%79.46
<b>GWO-PID</b>	0.23430	0.04178	%76.96	%79.91

#### 4. Conclusions

In this study, it was seen that the optimization of the inverted pendulum control system was successfully carried out using the specified metaheuristic methods. The  $K_p$ ,  $K_i$ , and  $K_d$  coefficients of the PID control parameters, which are the essential elements of the control system, have been effectively optimized according to the determined criteria. The results obtained with metaheuristic algorithms performed much better than those found with the Ziegler-Nichols method. In addition, this study obtained information about the convergence speeds of PSO, SCA, and GWO methods by applying the same constraints to the PID gain parameters for the inverted pendulum system. In future studies, a more effective control process can be achieved by applying hybrid metaheuristic methods. Additionally, a better controller design can be made by considering more than one parameter of the controller by using the multi-objective function.

#### References

- [1] A. Bayram, A. S. Duru, (2022). Dynamics analysis of a head-neck rehabilitation robot using Newton-Euler equations. International Conference on Engineering Technologies (ICENTE 2022), Konya, Turkey, pp. 277-281.
- [2] J. G. Ziegler, and N. B. Nichols, (1993). Optimum settings for automatic controllers. ASME Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control. 115, 220–222.
- [3] R. Chotikunnan, P. Chotikunnan, A. Ma'arif, N. Thongpance, Y. Pititheeraphab, A. Srisiriwat, (2023). Ball and beam control: evaluating type-1 and interval type-2 fuzzy techniques with root locus optimization, International Journal of Robotics and Control Systems. 3,286-303.
- [4] Ö. Gündoğdu, (2005). Optimal tuning of PID controller gains using genetic algorithms. Journal of Engineering Sciences, 11(1), 131-135.
- [5] A. Jayachitra, and R. Vinodha, (2014). Genetic algorithm based PID controller tuning approach for continuous stirred tank reactor. Advances in Artificial Intelligence, 2014,1-8.
- [6] D. P. Mishra, U. Raut, A. P. Gaur, S. Swain, S. Chauhan, (2023). Particle swarm optimization and genetic algorithms for PID controller tuning. Proceedings of the 5th International Conference on Smart Systems and Inventive Technology (ICSSIT 2023), Tirunelveli, India, 2023, pp. 189-194.
- [7] H. Du, P. Liu, Q. Cui, X. Ma, H. Wang, (2022). PID controller parameter optimized by reformative artificial bee colony algorithm. Journal of Mathematics. 2022, 1-16.

- [8] Y. T. Hsiao, C. L. Chuang, and C. C. Chien, (2004). Ant colony optimization for designing of PID controllers. International Conference on Robotics and Automation (IEEE 2004), New Orleans, LA, 2004, pp. 321-326.
- [9] X. Z. Li, F. Yu, and Y. B. Wang, (2007). PSO algorithm based online self-tuning of PID controller. International Conference on Computational Intelligence and Security (CIS 2007), Harbin, China, 2007, pp. 128-132.
- [10] F. Loucif, S. Kechida, A. Sebbagh (2020). Whale optimizer algorithm to tune PID controller for the trajectory tracking control of robot manipulator. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 42, 1-11.
- [11] R. Paradhan, S. K. Majhi, J. K. Pradhan, B. B. Pati, (2018). Antlion optimizer tuned PID controller based on bode ideal transfer function for automobile cruise control system. Journal of Industrial Information Integration. 9, 45-52.
- [12] B. Hekimoğlu, (2019). Sine-cosine algorithm-based optimization for automatic voltage regulator system. Transactions of the Institute of Measurement and Control. 41, 1761-1771.
- [13] J. Mercieca, and S. G. Fabri, (2012). A metaheuristic particle swarm optimization approach to non-linear model predictive control. International Journal on Advances in Intelligent Systems. 5, 357-369.
- [14] D. T. M. Phuong, P. V. Hung, N. N. Khoat, P. V. Minh, (2022). Balancing a practical inverted pendulum model employing novel metaheuristic optimization based fuzzy logic controller. International Journal of Advanced Computer Science and Applications. 13, 547-553.
- [15] N. K. Nguyen, V. N. Pham, T. C. Ho, T. M. P. Dao, (2022). Designing an effective hybrid control strategy to balance a practical inverted pendulum system. International Journal of Engineering Trends and Technology. 70, 80-87.
- [16] H. Wang, H. Zhou, D. Wang, S. Wen, (2013). Optimization of LQR controller for inverted pendulum system with artificial bee colony algorithm. International Conference on Advanced Mechatronic Systems, (IEEE 2013), Luoyang, China, pp. 158-162.
- [17] A. Mourad, Y. Zennir, C. Tolba, (2022). Intelligent and robust controller tuned with WOA: applied for inverted pendulum. Journal Européen des Systèmes Automatisés. 55, 359-366
- [18] J. Kennedy and R. Eberhart, (1995). Particle swarm optimization. International Conference on Neural Networks, Perth, WA, Australia, 1995, pp. 1942-1948.
- [19] S. Mirjalili, (2016). A sine cosine algorithm for solving optimization problems. Knowledge-Based Systems. 96, 120-133.
- [20] S. Mirjalili, S. M. Mirjalili, A. Lewis, (2014). Grey wolf optimizer. Advances in Engineering Software. 69, 46-61.



## Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi <https://dergipark.org.tr/tr/pub/vyuyumfd>



### Elazığ İlinde Bitkisel Kökenli Tarımsal Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi Amacıyla Değerlendirilmesi

Samet Sevgili<sup>a,\*</sup>, Nilüfer Nacar Koçer<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, ORCID: 0000-0003-1293-7522

<sup>b</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye, ORCID: 0000-0003-2563-1514

#### ÖZET

Son yıllarda enerji verimliliği, yenilenebilir enerji kaynakları, alternatif yakıt seçeneklerinin uygulanabilirliği, enerji kullanımının yol açtığı çevre sorunları için aranan/üretilen çözümler, dünyadaki enerji gündeminde yer edinen başlıca konulardır. Bu konularla ilgili olan ve enerji kullanımı konusunda günümüzde kendine önemli bir yer edinen biyokütle enerjisi; çevre duyarlılığı ve enerji verimliliği, sürdürülebilir kalkınma kapsamında değerlendirilmeye uygun potansiyeliyle ön plana çıkmaktadır. Elazığ ili coğrafi konumu sebebiyle büyük bir bitkisel ürün çeşitliliğine sahiptir. Bu çalışmada, Elazığ ilinin bitkisel üretiminden kaynaklanan kullanılabilir tarımsal atık miktarı ve bu atıkların enerji potansiyeli biyokütle açısından teorik olarak hesaplanmıştır. Atık potansiyeli yüksek olan ürünlerin ildeki üretimi fazla olduğundan bitkisel üretimden kaynaklanan atık miktarının belirlenmesi önem arz etmektedir. Elazığ ili için kullanılabilir atık potansiyeline sahip olan üretim materyalleri biyokütle ve enerji potansiyelinin belirlenmesi amacıyla seçilmiş ve hesaplamalarda Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'na ait 2018 yılı bitkisel üretim istatistikleri ile farklı kurum ve araştırmacılar tarafından belirlenmiş olan katsayıları kullanılmıştır. Elazığ'da yetiştiriciliği yoğun şekilde yapılan gıda olarak tüketilen ürünlerin teorik kuru biyokütle miktarı tarla bitkileri için 147 041.178 ton yıl<sup>-1</sup> ve toplam ısıl kapasitesi 2 696 862.28 GJ yıl<sup>-1</sup>, meyve ağaçlarının budama atıkları için kuru biyokütle potansiyeli 190 170.742 ton yıl<sup>-1</sup> ve toplam ısıl kapasitesi 3 725 145.38 GJ yıl<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu değerler sera atıkları için sırasıyla 1 994.59 ton yıl<sup>-1</sup> ve 34 506.3399 GJ yıl<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, Elazığ, Isıl değer, Yenilenebilir enerji.

### Evaluation of Vegetable Original Agricultural Biomass in Potential and Energy Production in Elazığ Province

Samet Sevgili<sup>a,\*</sup>, Nilüfer Nacar Koçer<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Environmental Eng., Faculty of Engineering, Fırat University, Elazığ, Turkey, ORCID: 0000-0003-1293-7522

<sup>b</sup>Department of Environmental Eng., Faculty of Engineering, Fırat University, Elazığ, Turkey, ORCID: 0000-0003-2563-1514

#### ABSTRACT

In recent years, energy efficiency, renewable energy sources, the applicability of alternative fuel options, and the solutions sought and produced for the environmental problems caused by energy use are the main issues occupying a significant place in the world energy agenda. Biomass energy, which is related to all of the above-mentioned issues and has become increasingly important in today's energy use, has the suitable potential for sustainable development, environmental awareness, and energy efficiency. Agricultural biomass waste-origin energy production is one of the main focal points of renewable energy. A large amount of plant waste is released at the end of agricultural production. Due to its geographical location, Elazığ has a wide range of plant products. In this study, we calculated the potential biomass energy from plant production and the amount of usable agricultural waste in Elazığ Province. Since the production of products with high waste potential is intensive in the province, it is crucial to determine the amount of waste from plant production. In determining the Elazığ biomass and energy potential, generation materials that have the available waste potential were selected and crop production statistics from Turkey Statistical Institute (TSI) of 2018 and conversion factors determined by different institutions and researchers were used in the calculations. Theoretical dry biomass amount of crops intensively cultivated to be consumed as food in Elazığ, for field crops 147 041.178 tons year<sup>-1</sup> and total thermal capacity 2 696 862.28 GJ year<sup>-1</sup>, for fruit trees dry biomass potential of pruning wastes 190 170.742 tons year<sup>-1</sup> and total thermal capacity is calculated as 3 725 145.38 GJ year<sup>-1</sup>. These values were found to be 1 994.59 tons year<sup>-1</sup> and 34 506.3399 GJ year<sup>-1</sup> for frame wastes, respectively.

**Keywords:** Biomass, Elazığ, thermal value, renewable energy.

## 1. Giriş

Tarım ürünleri tüm dünyada insanların ve hayvanların besin ihtiyacını karşılamasının yanı sıra sanayi için ham madde kaynağı ve önemli bir ihraç ürünüdür. Ayrıca nüfusun hızla artması ve sanayileşme, enerji gereksinimini de beraberinde getirmektedir. Herhangi bir çevre kirliliğine neden olmaksızın sürekli bir enerji ihtiyacının sağlanabilmesi için sürdürülebilir enerji kaynaklarının mevcut olması gereklidir. Biyokütle enerjisi tükenmeyen bir kaynaktır ve özellikle zirai alanlar için sosyo-ekonomik bakımdan önemli bir değere sahiptir [1-4]. Ayrıca bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğu sürece devam edeceği için biyokütle tükenmeyen bir enerji kaynağıdır. İlave olarak önemli bir enerji kaynağı olarak görülmesinin sebebi her yerde yetiştirilebilmesi özellikle de kırsal alanlar için sosyo-ekonomik ilerlemelere yardımcı olmasıdır [5].

Son senelerde nüfus artışı, şehirleşme, hızlı sanayileşme ve yaşam standartlarının iyileşmesi gibi nedenler enerji tüketimini arttırırken, enerji kaynaklarının hızla azalmasına yol açmıştır. Dünyadaki enerji tüketimi son 100 yılda yaklaşık olarak 17 kat artmıştır. Tüm bunların sonucu olarak, enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla dünyadaki biyokütle çalışmaları hızlanmaya başlamıştır. Bu etkilerinin yanı sıra biyokütlenin ekonomik ve çevresel açıdan avantajlı özellikleri de düşünüldüğünde biyoenerji konusuna olan ilgi giderek artmaktadır. Dünyadaki dördüncü büyük enerji kaynağı olması sebebiyle biyokütle, önemli bir enerji kaynağı durumundadır. Birçok gelişmiş ülke gelecekteki en önemli enerji kaynağı olarak biyoenerjiyi önermektedir. Örneğin; İsveç enerjisinin büyük bir kısmını (%16) biyokütleden elde etmektedir. Benzer şekilde Finlandiya da biyokütle enerjisinden önemli ölçüde yararlanırken, Avusturya enerjisinin %13'ünü biyokütleden sağlamaktadır [6].

Biyokütle, değişik fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlarla çevrede fazla miktarda bulunan tarımsal kökenli ürünlerden elde edilen, ticari niteliğe sahip, temel ve belli başlı özellikleri standardize edilmiş katı, sıvı ve gaz halde olan bitkisel kökenli enerji kaynaklarıdır. Biyokütle fosil olmayan biyo-kökenli organik madde kitlesidir. Ana bileşeni karbonhidratlar olan bitkisel veya hayvansal menşeli tüm tabii maddeler biyokütle enerji kaynağı olarak, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak ifade edilmektedir. Biyokütle, 100 yıllık zaman diliminden daha kısa sürede kendini yenileyebilen, orman ürünleri, besin endüstrisi atıkları, suda ve karada yetişen bitkiler ve hayvan atıkları ile kentsel atıkları içeren bütün organik maddeler olarak da tanımlanmaktadır [7].

Yenilenebilir enerji, başta enerji sağlama konusunda güvenilir olması ve sera gazı emisyonlarını azaltması gibi çeşitli sebeplerle enerji sektörünün önemli bir parçası haline gelmiştir. Yüzyıllardır klasik ve çoğunlukla evsel ısıtmada yer edinen biyokütle, enerji teknolojilerinin gelişmesi ile birlikte ulaşımda ve elektrik üretiminde de kullanılmaya başlanmış ve yatırımlara kamu teşviklerinin sağlanması ile de hızlı bir ilerleme göstermiştir. Bitki ve hayvanların organik madde miktarı biyokütle anlamına gelmektedir [8-10]. Biyokütle, kimyasal enerjiye fotosentez yolu ile dönüştürülen depolanmış güneş enerjisini bünyesinde bulundurmaktadır. Yani, yüzyıllık zaman diliminden daha kısa sürede yenilenebilir olan, karada ve suda yetişen bitkileri, hayvanlara ait atıkları, orman ürünlerini ve besin endüstrisi ile kentsel atıkları kapsayan tüm organik materyaller biyokütle olarak kabul edilir. Karada veya denizde bulunan bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları içerisinde karbonhidrat bitkileri, odun, bitkisel atıklar, yağlı tohum bitkileri, elyaf bitkileri, hayvan atıkları ile endüstriyel ve kentsel atıklar yer almaktadır [2, 11, 4].

Çeşitli avantajları ile biyokütle enerjisi ön plana çıkmaktadır. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir [12].

- Hemen hemen her yerde yetiştirilebilmesi
- Elde edilme ve dönüşüm teknolojilerinin iyi bilinmesi
- Tüm büyüklükteki enerji üretimleri için uygun olması
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması
- Depolanabilir olması
- 5-35 °C arasındaki sıcaklıkların yeterliliği
- Sosyoekonomik gelişmelerde önemli olması
- NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> salınımları çok düşük olduğu için çevre kirliliği oluşturmaması

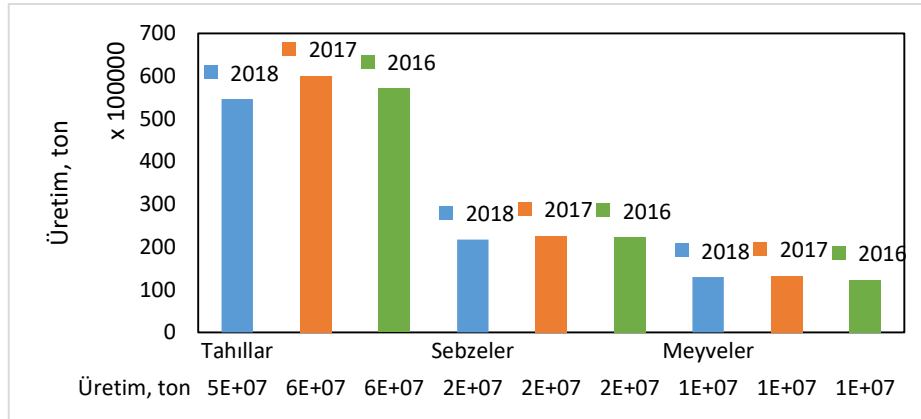
- Diğer enerji kaynaklarına kıyasla daha az oranda sera etkisine neden olması
- Atmosferde CO<sub>2</sub> dengesinin sağlanmasına yardımcı olması
- Asit yağmurlarına yol açmamasıdır [12].

Biyokütle; elektrik ve ısınma amacıyla doğrudan kullanılabilmesi gibi katı, gaz ve sıvı yakıtta da dönüştürülebilmektedir. Biyokütle olarak tarım endüstri ve orman artıkları kullanılabilen fakat şeker kamışı ve ağaç gibi enerji üretilen bitkiler yalnızca enerjiye dönüştürülerek kullanılmak üzere üretilmektedir [11].

Günümüzde en önemli problemlerden biri enerjidir ve enerji üretiminin çevreyi etkilediği bilinmektedir. Enerji türüne bağlı olarak çevreye olan etki değişmektedir. Ulusal gelirinin önemli bir kısmını tarımdan sağlayan Türkiye gibi ülkeler, tarımsal atıkları ve diğer kaynakları en verimli şekilde kullanmak durumundadır [11].

Ülkemiz 24 milyon hektarlık tarıma elverişli arazi ve 1 milyon hektarlık su ile kaplı alanı ile 769 632 kilometrekarelik yüzölçümüne sahiptir ve birçok farklı bitki türünün tarımsal üretimi için elverişlidir. Yüzölçümü oranı bakımından en yüksek tarımsal alana sahip olan dünyadaki 15 ülke arasında 4. sırada yer almaktadır. Toplam tarımsal alanın %38.4'ünü ekili alan oluştururken %44.1'i orman alanı ve %7.1'i de meyve ve sebzeler için ekim alanı olarak kullanılmaktadır. TÜİK'e göre ülkemizdeki tarım alanlarının %66.4'ünde tarla bitkileri, %14.3'ünde meyve ve %3.4'ünde sebze yetiştiriciliği yapılmaktadır. Üretimimizin en fazla kısmını tahıllar, yumrulu bitkiler ve yağlı tohum bitkileri oluşturmaktadır [4]. Tarımsal üretim kapasitesine ilave olarak ülkemizde değerlendirilemeyen ve %15.8'e ulaşan orana sahip olan nadas alanı ve üretimden arta kalan çok fazla tarımsal atık bulunmaktadır [13]. Ülkemizde 2017 ve 2018 yıllarında üretime ait olan veriler Şekil 1'de görülmektedir [14].

Tarihsel olarak, tarım sektörü Türkiye'nin en büyük iş alanı olmuştur ve ülkenin GSYİH'sına, ihracatına ve endüstriyel büyümesine büyük katkıda bulunmaktadır. Ülke geliştikçe tarımın önemi azalmaktadır ancak yine de toplam üretim ve istihdamın diğer birçok ülkeden daha büyük bir paya sahip olduğu görülmektedir. 1995 yılı için tarımsal hammadde (tarımsal sanayi hariç) ihracatı 2.3 milyar USD olmuştur. Bu değer toplam Türk ihracatının %10.7'sini oluşturmaktadır. Aynı yıl tarım, ülke gayri safi yurtiçi hasılanın %16.4'ünü oluşturmuştur [15].



Şekil 1. Türkiye genelindeki bitkisel üretim değerleri

Ülkemizde enerji talebindeki hızlı artışa rağmen üretim kaynaklarının planlanması yeterli ölçüde yapılamamıştır. Üretimde karşılanamayan talep, enerji çeşitlerinin ithal edilmesiyle sağlanmaktadır. Petrol ve doğalgaz, enerji alanında ülkemizi dışa bağımlı hale getiren kaynakların ilk sırasında yer almaktadır. Sonuç olarak pek çok ülkeye kıyasla ülkemiz, yüksek fiyatlarla enerji tüketen bir ülkedir [4].

5346 sayılı Yenilenebilir Enerji Kanunu'nun Türkiye'de yürürlüğe girmesiyle ve özel sektörün de katkıları ile 2000'li yıllarda başlayan biyokütle kaynaklarına dayalı olan enerji üretimine yönelik araştırmalar artmaya devam etmiştir. Bu kanun ile belirlenen teşvikler biyokütle yatırımlarını da



kapsamaktadır. En yüksek kapasiteye sahip olan kaynak, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü tarafından yayınlanan Biyokütle Potansiyel Atlası (BEPA)'na göre %78'lik oranla bitkisel atıklardır. Türkiye'nin Yenilenebilir + Atık + Atık Isıdan elektrik enerjisi üretimi 2017 yılında birincil enerji kaynakları içindeki %1'lik payı ile 2972.3 GWh'tir. 2017 yılındaki Türkiye Elektrik İletim A.Ş (TEİAŞ)'ın yayınlanan faaliyet raporuna göre bu oranda bir önceki yıla kıyasla %25.3'lük bir artış elde edilmiştir [4].

Türkiye'de biyokütle, orman ve tarımsal kalıntılara dayalı gelişmiş kırsal enerji hizmetleri sağlama potansiyeline sahiptir. Türkiye'nin önemli biyokütle enerji kaynakları ve hayvansal katı atıklarının potansiyeli belirlenmiş ve termal üretim sistemlerinde elektrik ve termal enerji üretmek için bunların yakıt kaynağı olarak potansiyeli araştırılmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından biyokütle sistemlerinin kullanım verimliliğini artırmayı amaçlayan bir dizi araştırma yapılmıştır [16-21].

Türkiye'nin biyokütle potansiyelinin yıllık olarak 109.4 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemiz ormanlarında 5-7 milyon ton yıllık atık odunsu biyokütlenin (talaş, yaprak, yonga, kabuk, dal vb.) olduğu belirtilmektedir. Sap (mısır, ayçiçeği, kolza, pamuk, domates vb.), kabuk-kılıf (soya, domates, pirinç, fındık, yer fıstığı, ceviz vb.), sap-saman (arpa, buğday, yulaf, çavdar vb.) ve meyve çekirdeklerinden oluşan tarımsal atıklar, endüstriyel atıklar (prina vb.), hayvansal atıklar (küçükbaş, büyükbaş, kanatlı gübreleri vb.), (50-65 milyon ton) ülkemiz için önemli olan diğer biyokütle kaynaklarıdır. Tarımsal üretimden geriye kalan atıkların büyük bir kısmı Türkiye'de doğrudan yakılmakta ya da tarlada bırakılmaktadır. İşlemden geçmemiş ham hayvansal ve çiftlik atıklarının tarım arazilerine uygulanması neticesinde atık içinde bulunan zararlı etkenler tarım toprağının verimliliğini düşürmekle kalmamakta aynı zamanda çevre kirliliğine sebep olmaktadır [22-27].

Ülkemizde önemli biyokütle enerjisi kaynakları arasında tahıllara ait tozlar, buğday sapı ve fındık kabuğu gibi çeşitli tarımsal atıklar bulunmaktadır. Yaklaşık olarak yılda  $2,6 \times 10^7$  ton buğday sapı tarlalarda ya yakılmakta ya da sürülerek toprağa karıştırılmaktadır. Buğday sapının üst ısıl değeri, yüksek verimli kömürün ( $28 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) ısıl değerinin yarısına eşittir. Bu şartlarda ülkemizin enerji amaçlı olarak değerlendirilmeyen buğday saplarından  $1,3 \times 10^7$  ton kömüre eş değer enerji kaybı meydana gelirken üst ısıl değeri  $19,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  olan fındık kabuğu içinde benzer bir durum yaşanmaktadır [28, 4].

Tahıllardan elde edilmiş olan bitkisel biyokütle atıkları ülkemizde daha çok hayvanları beslemek ve hayvanlar için altlık malzemesi olarak kullanılmakta, budama atıkları ısınma amaçlı olarak yakılmakta veya toz haline getirilerek altlık maddesi olarak kullanılmaktadır. Sebzelere kaynaklanan atıklar ise genellikle tarlada bırakılmakta ve toprağın organik madde ihtiyacını karşılamak, su tutma kabiliyetini iyileştirmek ve erozyonu kontrol etmek için değerlendirilmektedir. Ülkemizde bitkisel atıkların dağıtık olarak yer alması, atıkların enerji amaçlı değerlendirilmesini kısıtlamaktadır [4].

## 2. Materyal ve Yöntem

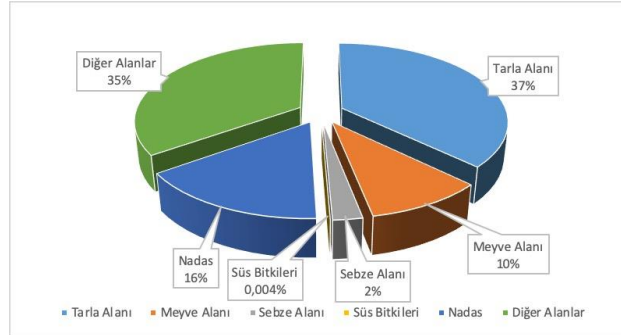
Bu çalışmada; 2018 yılı TÜİK verileri baz alınarak Elazığ ilinin teorik kullanılabilir bitkisel biyokütle potansiyeli ve bu biyokütleden elde edilecek enerji miktarı teorik olarak hesaplanmıştır.

### 2.1. Elazığ İlinde Tarımsal Üretim

Elazığ'da sosyal ve ekonomik hayatta tarım, önemli bir yere sahiptir. Endüstri ve hizmet sektörlerindeki ilerlemelere rağmen tarım hala ana sektör olma niteliğini devam ettirmektedir. Tarla bitkileri üretimi, il ekonomisine önemli katkısı olan tarımsal uygulamaların başında gelmekte olup bunu sırasıyla hayvancılık, bağ-bahçe ziraatı takip etmektedir. İlin ekolojik ve ekonomik şartları, hayvancılık öncelikli olmak üzere bitkisel-hayvansal üretimin ikisinin de uygulanmasına olanak sağlamaktadır [29].

Elazığ ilinde 2018 yılı TÜİK verilerine göre; 1 864 239 dekar ekilen alan bulunmakta olup, ekilen alanlar toplam alanların %65'ini oluşturmaktadır. İlin sınırları içinde kalan toplam tarım alanlarının 1 063 916 dekarını ekili tarla alanı oluşturmaktadır. Bu alanlarının toplam alana oranı %37'dir. Nadas alanları 452 814 dekar, sebze alanları 69 088 dekar ve meyve alanları da 278 300 dekar olup, toplam alanın sırasıyla %16, %2, %10'luk bir bölümünü oluşturmaktadır (Şekil 2) [14].

Elazığ ilinde bitkisel üretim faaliyetlerinde; kuru koşullarda hububat eldesi, sulu koşullarda endüstriyel ve yem bitkilerinin üretimi, ekolojik durumun uygun olduğu yerlerde ise bağ-bahçe üretimi yapılmaktadır. Bitkisel üretimin yapıldığı bölgelerde tarımsal işletmeler, orta ve küçük ölçektedir fakat daha çok aile işletmeciliği şeklindedir. Sulu tarım yapılan yerlerde pancar, pamuk ve sebze, hububatla nöbetleşe bir şekilde yetiştirilmektedir [29].



Şekil 2. Elazığ ilinde tarım alanlarının dağılımı [14]

## 2.2. Atık Miktarı ve Enerji Potansiyelinin Hesaplanması

Ürün üretim miktarı ile atık ürün oranı olarak belirlenen ve Tablo 1’de verilen değerler dikkate alınarak tarla atıklarının miktarı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde atık miktarı ve atıkların enerji üretimi amacıyla kullanılabilirlik oranı hesap edilmiş, enerji üretimi amacıyla değerlendirilebilecek atık potansiyeli bulunmuştur (Denklem 1).

$$AM = \ddot{U}M \times A\ddot{U}O \times KO \quad (1)$$

Burada; AM = atık miktarı (kg),  $\ddot{U}M$  = üretim miktarı (kg),  $A\ddot{U}O$  = atık/ürün oranı ( $kg_{atık}/kg_{ürün}$ ) ve  $KO$  = kullanılabilirlik oranı’dır (%).

Tablo 1. Tarla ürünleri atık ürün oranı ve kullanılabilirlik değerleri [30]

Ürünler	Atıklar	Atık ve Ürün Oranı, $kg_{atık}/kg_{ürün}$	Kullanılabilirlik, %
Arpa	Saman	0.95	15
Buğday	Saman	0.98	15
Şeker pancarı	Sap	0.51	50
Mısır	Sap	2.10	60
	Sömek	0.64	60
Yulaf	Saman	0.75	15

Atıkların enerji potansiyeli diğer bir deyişle atıklardan üretilebilecek enerji miktarı, atık miktarına ve atığın ısı değerine göre hesaplanmıştır (Denklem 2). Bazı tarımsal materyallerin ısı değerleri ve kül içerikleri Tablo 4’de verilmiştir.

$$EP = AM \times ID \quad (2)$$

Burada; EP= enerji potansiyeli (MJ), AM= atık miktarı (kg) ve ID= atık ısı değeri’dir ( $MJ\ kg^{-1}$ ).

Bahçe bitkilerinin budama atıkları miktarı; meyve ağacı ile ağaç başına budama atık oranı çarpılarak elde edilmiştir. Aynı şekilde belirlenen bu miktar ile kullanılabilirlik oranı da çarpılarak enerji üretimi amacıyla kullanılabilir olan budama atık potansiyeli hesaplanmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. Budama atığı oranları ve kullanılabilirlik değerleri [30]

Ürünler	Atıklar	Atık oranı, $kg_{atık}/kg_{ürün}$	Kullanılabilirlik, %
Antepfıstığı	Budama	4.8	80
Armut	Budama	1.5	70
Ayva	Budama	1.40	70
Badem	Budama	0.28	80
Ceviz	Budama	0.43	80
Elma	Budama	1.43	70
Erik	Budama	1.64	70
Kayısı	Budama	2.84	80
Kiraz	Budama	1.15	70
Şeftali	Budama	1.30	70
Üzüm	Budama	0.58	70
Vişne	Budama	1.20	80

Seracılık atıkları, sera alanı ile birim alanda yetişen ürünlere bağlı olarak belirlenmiş kuru bazda atık miktarının çarpımı ile hesaplanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Seracılık atıklarının birim alan başına kuru bazda atık miktarları

Seracılık	Atıklar	Atık oranı, $kg_{atık}/kg_{ürün}$
Biber	Sap	928
Domates	Sap	1 073
Fasulye	Sap	62
Salatalık	Sap	305
Karpuz	Sap	260
Kavun	Sap	245
Patlıcan	Sap	873
Soğan	Sap	145

Seracılık atıklarının hesaplanmasında kullanılabilirlik oranı %100 olarak alınmıştır. Çünkü bu atıkların tamamı bulunduğu ortamdan uzaklaştırılmakta ve toplanabilmektedir. Tarlada bırakılmamaktadır veya başka amaçla (hayvan yemi vb.) kullanılmamaktadır.

Tablo 4. Bazı tarımsal materyallerin ısı değerleri ve kül içerikleri [30, 31]

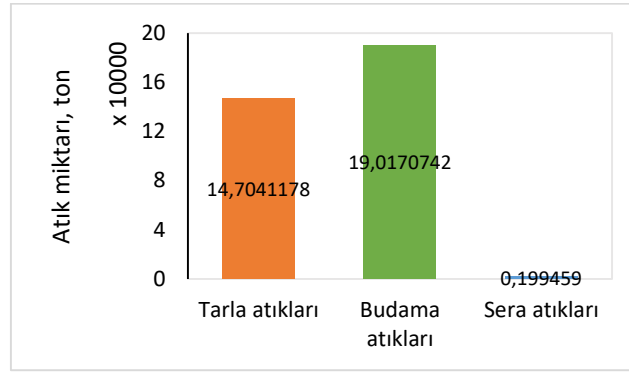
Ürünler	Isıl değer, $MJ kg^{-1}$	Kül içeriği	Ürünler	Isıl değer, $MJ kg^{-1}$	Kül içeriği
Mısır Koçanı	18.40	1.20	Yerfıstığı	20.74	6.00
Ayçiçeği Sapı	14.20	1.90	Kabuğu		
Zeytin Çekirdeği	19.50	3.20	Arpa Samanı	17.50	10.30
Badem Kabuğu	19.38	4.80	Pirinç Samanı	16.70	15.50
Pamuk Sapı	18.20	5.35	Tütün Tozu	16.10	19.10
			Pirinç Kabuğu	12.98	22.40

### 2.3. Tarımsal Atık Miktarı ve Enerji Potansiyeli

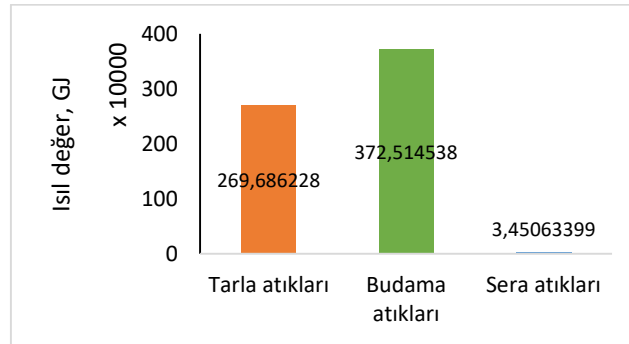
Şekil 3 ve Şekil 4'de sırasıyla Elâzığ ilinde tarımsal üretim neticesinde açığa çıkan bitkisel kökenli biyokütle miktarı ve enerji potansiyeli verilmiştir. Tarımsal kökenli bitkisel biyokütle; tarla atıkları, meyve bahçeleri budama atıkları ve sera atıkları olmak üzere üç grupta değerlendirilmiştir. Tarla atıkları miktarı 147 041.178 ton olup, enerji potansiyeli 2 696 862.28 GJ (755.121438 GWh) değerine karşılık gelmektedir (Tablo 8). Meyve bahçelerinden açığa çıkan budama miktarı 190 170.742 ton olup, enerji potansiyeli 3 725 145.38 GJ (1 043 040.71 GWh) değerine karşılık gelmektedir. Seralarda yapılan

bitkisel üretim sonucunda açığa çıkan atık miktarı 1 994.59 ton olup, enerji potansiyeli 34 506.3399 GJ (9.66177517 GWh) değerine karşılık gelmektedir. Elazığ ilinde 2018 yılında yapılan tarımsal üretim sonucunda 339 206.512 ton tarımsal atık açığa çıkmıştır. Bu atıkların teorik toplam enerji değeri 6 456 514 GJ (1 807.82392 GWh) düzeyindedir.

Tablo 8’de yazılan değerler Tablo 5, 6 ve 7’de gösterildiği gibi tarla atıkları, budama atıkları ve sera atıkları için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bulunan değerlerin genel toplamı alınarak Elazığ’daki tarımsal atık miktarı ve ısıl değerleri bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 8’de sunulmuş ve Şekil 3 ve 4’deki gibi grafikleri çizilmiştir.



Şekil 3. Elazığ ili toplam tarımsal atık miktarı



Şekil 4. Elazığ ilinde tarımsal atıklardan enerji üretim potansiyeli

Tablo 5. Tarla atıkları için atık miktarının ve enerji potansiyelinin hesaplanması

Ürünler	Üretim, ton (A)	Atık ve Ürün Oranı (B)	Kullanılabilirlik (C)	Atık Miktarı, ton, (D=AxBxC/100)	Atık Isıl değeri, MJ kg <sup>-1</sup> (E)	Enerji Potansiyeli, GJ, (F=DxEx1000/1000)	Enerji Değeri, GWh, (Fx0.00028)
Arpa	104168	0.95	15	14 843.94	17.5	259 768.95	72.735306
Buğday	84 914	0.98	15	12 482.358	17.9	223 434.208	62.5617783
Şeker Pancarı	106990	0.51	50	27 282.45	18.8	512 910.06	143.614817
Mısır	73 353	2.1	60	92 424.78	18.4	1 700 615.95	476.172467
Yulaf (Dane) Kuru	68	0.75	15	7.65	17.4	133.11	0.0372708
Toplam	369493			147 041.178	90	2 696 862.28	755.121438

Tablo 6. Budama atıkları için atık miktarının ve enerji potansiyelinin hesaplanması

Ürünler	Üretim, ton (A)	Atık Oranı (B)	Kullanılabilirlik (C)	Atık Miktarı, ton, (D=AxBxC/100)	Atık Isıl değeri, MJ kg-1 (E)	Enerji Potansiyeli, GJ, (F=DxEx1000/1000)	Enerji Değeri, GWh, (Fx0.00028)
Antepfıstığı	37	4.8	80	142.08	20.7	2 941.056	0.82349568
Armut	5 025	1.5	70	5 276.25	18	94 972.5	26.5923
Ayva	459	1.4	70	449.82	18.15	8 164.233	2.28598524
Badem	2 155	0.28	80	482.72	19.38	9 355.1136	2.61943181
Ceviz	2 163	0.43	80	744.072	19.4	14 434.9968	4.0417991
Elma	13 776	1.43	70	13 789.776	18.1	249 594.946	69.8865848
Erik	4 497	1.64	70	5 162.556	20.2	104 283.631	29.1994167
Kayısı	51 775	2.84	80	117 632.8	20.3	2 387 945.84	668.624835
Kiraz	4 386	1.15	70	3 530.73	18.8	66 377.724	18.5857627
Şeftali	3 147	1.3	70	2 863.77	20.4	58 420.908	16.3578542
Üzüm	89 788	0.58	70	36 453.928	18.1	659 816.097	184.74507
Vişne	3 794	1.2	80	3 642.24	18.9	68 838.336	19.2747341
Toplam	181002			190 170.742	230.43	3 725 145.38	1 043.04071

Tablo 7. Sera atıkları için atık miktarının ve enerji potansiyelinin hesaplanması

Ürünler	Üretim, ton (A)	Atık Oranı (B)	Kuru Bazda Atık Oranı, (C=6908.8/A)	Atık Miktarı, ton, (D=AxBxC/100)	Atık Isıl değeri, MJ kg <sup>-1</sup> (E)	Enerji Potansiyeli, GJ, (F=DxEx1000/1000)	Enerji Değeri, GWh, (Fx0.00028)
Biber	25 659	928	0.26925445	249.868132	17.89	4 470.14088	1.25163945
Domates	59 801	1 073	0.11552984	123.963519	15.74	1 951.18579	0.54633202
Fasulye	4 322	62	1.5985192	99.1081907	17.2	1 704.66088	0.47730505
Hıyar	21 083	305	0.3276953	99.9470664	16.2	1 619.14247	0.45335989
Karpuz	17 900	260	0.38596648	100.351285	16.3	1 635.72594	0.45800326
Kavun	16 941	245	0.40781536	99.914763	16.1	1 608.62768	0.45041575
Patlıcan	5 378	873	1.28464113	1 121.49171	17.76	19 917.6927	5.57695396
Soğan	10 023	145	0.68929462	99.9477202	16	1 599.16352	0.44776579
Toplam	161 107			1 994.59238	133.19	34 506.3399	9.66177517

Tablo 8. Sera atıkları için atık miktarının ve enerji potansiyelinin hesaplanması

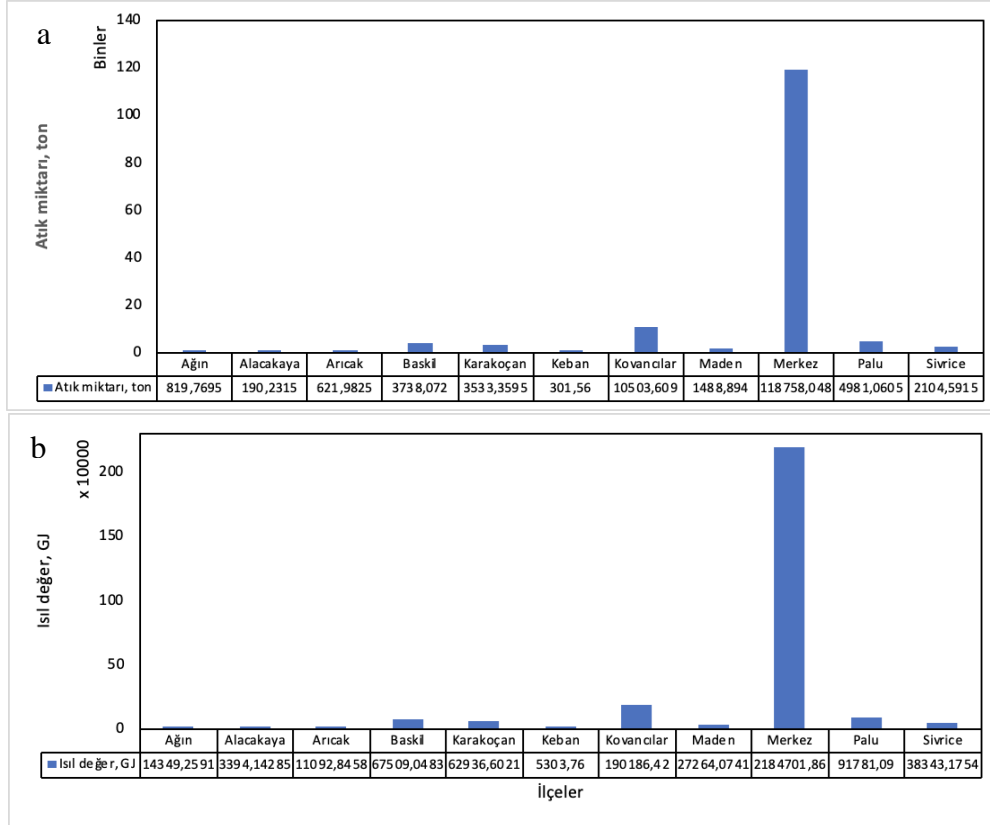
Atık Türü	Atık Miktarı, ton	Isıl Değeri, GJ	Enerji Değeri, GWh
Tarla Atıkları	147 041.178	2 696 862.28	755.121438
Budama Atıkları	190 170.742	3 725 145.38	1 043.04071
Sera Atıkları	1 994.59	34 506.3399	9.66177517
Toplam	339 206.512	6 456 514	1 807.82392

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elazığ ili ve ilçelerinde üretimden kaynaklanan tarla atıkları, budama atıkları ve sera atıklarının miktarları ve bu atıkların enerji potansiyeli ile bu atıklardan elde edilebilecek ısı değer miktarı bu aşamada değerlendirilmiştir.

#### 3.1. Tarla Atıkları Miktarı ve Enerji Potansiyeli

Elazığ ili ilçelerinde tarla atıkları miktarı ve enerji potansiyeli, Şekil 5’de verilmiştir. Tarla atıkları daha çok merkezde yoğunlaşmıştır, bunu çok büyük farkla Kovancılar ve Palu ilçeleri izlemiştir.

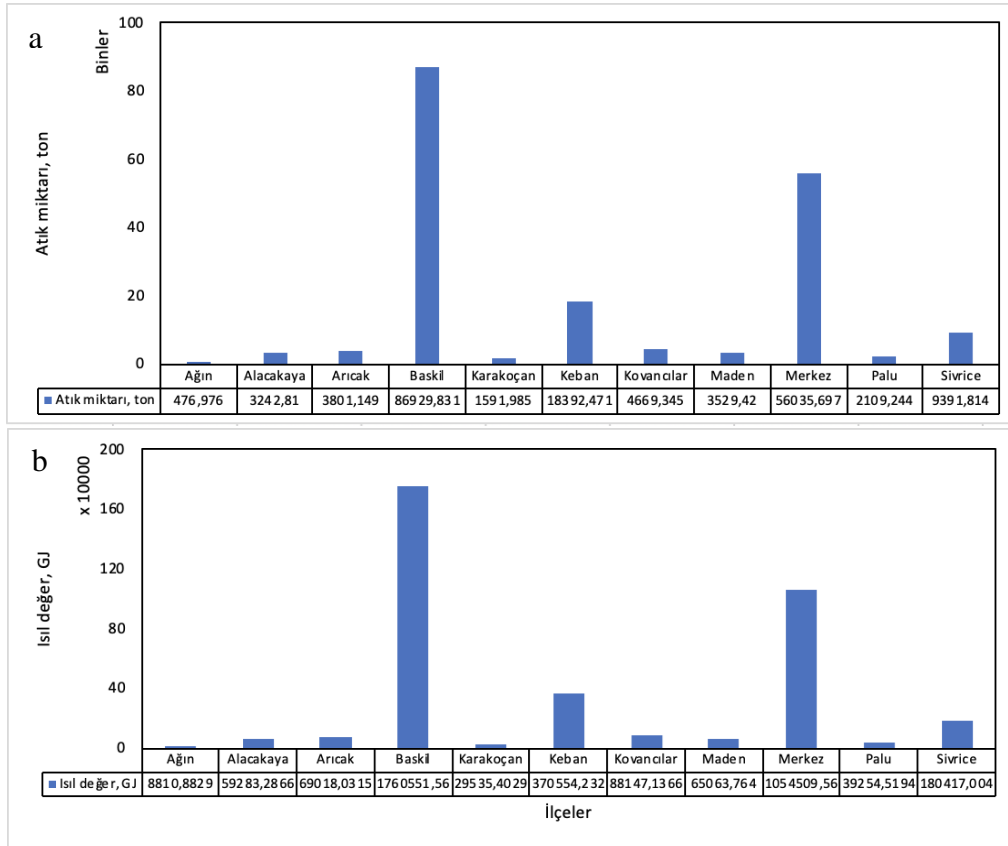


Şekil 5. Elazığ ili ilçelerinin (a) tarla atıkları miktarı ve (b) enerji üretim potansiyeli

Şekil 5’deki tarla atıklarının üretim miktarı dikkate alındığında Elazığ’da en fazla tarla atığı merkez ilçesinde üretilmektedir. Bu duruma paralel olarak tarla atıklarından elde edilebilecek ısı değeri en fazla yine merkezde olacaktır.

#### 3.2. Budama Atıkları Miktarı ve Enerji Potansiyeli

Elazığ ili ve ilçelerinde meyve bahçelerinden açığa çıkan budama atıkları miktarı ve enerji potansiyeli, Şekil 6’da verilmiştir. Budama atıkları miktarı ve enerji potansiyeli açısından değerlendirildiğinde; Baskil ilçesinin en büyük orana sahip olduğu, Merkez ve Keban ilçelerinin ise geri kalan kısmın önemli bir bölümünü oluşturduğu gözlenmiştir.

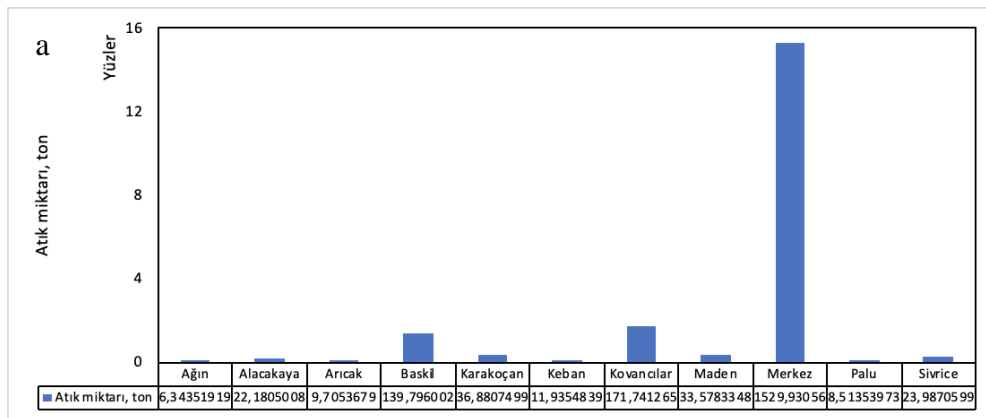


Şekil 6. Elazığ ili ilçelerinin (a) budama atıkları miktarı ve (b) enerji üretim potansiyeli

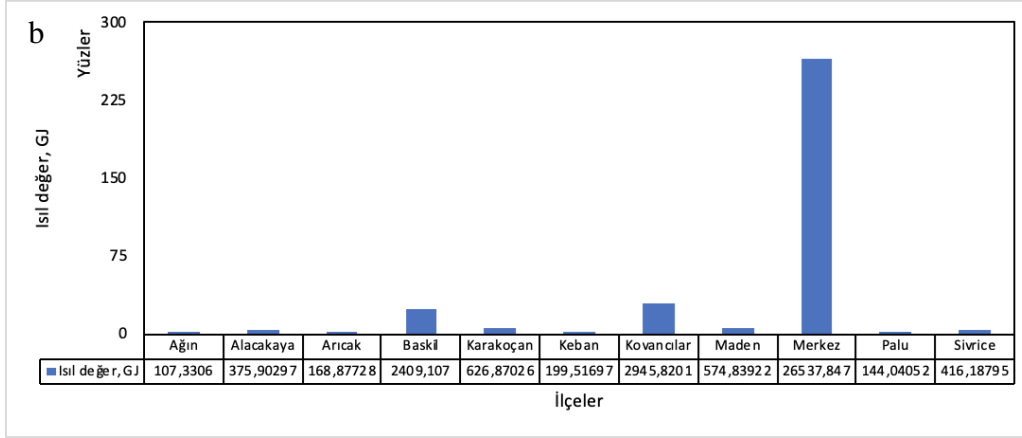
Şekil 6'dan da görülebileceği gibi Elazığ için bahçe atıkları ısıl değeri dikkate alındığında üretilen bahçe atığı miktarı sıralamasına benzer bir sıralama gözlenmektedir. Yani bahçe atıkları değerlendirildiğinde en fazla ısıl değer, önce Baskil İlçesi'nden sonra Merkez ve Keban ilçelerinden elde edilecektir.

### 3.3. Sera Atıkları Miktarı ve Enerji Potansiyeli

Elazığ ili ilçelerinde seralardaki bitkisel üretimden açığa çıkan atık miktarı ve bu atıkların enerji potansiyeli, Şekil 7'de verilmiştir. Sera atıkları öncelikle Merkez, sonrasında ise büyük bir farkla birlikte Kovancılar ve Baskil ilçelerinde çoğunluktadır.







Şekil 7. Elazığ ili ilçelerinin (a) sera atıkları miktarı ve (b) enerji üretim potansiyeli

Diğer atık ısıl değeri grafiklerinde olduğu gibi sera atıklarından elde edilebilecek ısıl değeri söz konusu olduğunda da üretilen atık miktarına benzer bir eğilim gözlenmektedir. Yani Şekil 7’de de belirtildiği gibi sera atıklarından elde edilebilecek ısıl değeri en fazla Merkez ilçesindedir. Bu ilçeyi sırasıyla Kovancılar ve Baskıl ilçeleri takip etmektedir.

#### 4. Sonuç

Enerji, insan yaşamının vazgeçilmez bir parçasıdır ve geçmişte olduğu gibi günümüzde de hala dünya gündeminde tartışılan konuların ilk sırasında bulunmaktadır. Ülkelerin ekonomik ve sosyal olarak ilerlemesinde, toplumsal refah düzeyinin artırılmasında enerji, vazgeçilmez bir konu olmaya devam etmektedir. Sorunlara stratejik bakış açısıyla yaklaşmak, stratejik bir alan olan enerji sektöründe önemli bir zorunluluktur. Enerji alanında yalnızca muhtemel talebi karşılamaya yönelik meydana getirilecek enerji stratejilerinin hem yetersiz olacağı hem de dünyada yaygın olan eğilimlerle uyumsuzluk göstereceği görülmektedir [11].

Enerji politikalarının temel amacı sürekli, temiz, güvenilir ve ucuz enerji teminini sağlamaktır. Ayrıca üretilen enerjinin verimli şekilde kullanılmasına ilave olarak kaynak çeşitliliğinin sağlanması da önemli olmaktadır. Günümüzde biyo-bozunabilir atıkların hammadde olarak kullanıldığı çevre dostu bir enerji kaynağı olan biyokütle, önemini giderek artırmaktadır. Geri dönüşümün ve sıfır atık hedefinin dikkat çektiği günümüz şartlarında, insan ve hayvanların besin maddesi olarak yeterli katkıyı sağlamış ve yaşam döngüsünü tamamlamış, biyokütle potansiyeline sahip olan bitkilerin atık kısımlarının ekonomiyeye kazandırılması enerji arzı bakımından önemlidir [4].

Atıklara dayalı olan biyokütle enerjisi (biyogaz ve çöp santralleri) konusunda Türkiye’de birtakım çalışmalar yapılmıştır. Ormancılık potansiyeli ile ilgili yeterli bilgi bulunmasına rağmen, ormanlarımız, biyokütle enerjisi üretim potansiyeli bakımından değerlendirilmemiştir. Enerji elde edilmesi şeklindeki tarımsal üretim olanaklarına hiç odaklanılmamış ve konu tarımsal üretim planlamalarında dikkate alınmamıştır. Ayrıca, kent zararlısı olan birtakım ağaçların uygun peyzaj türleri ile değiştirilmesiyle biyokütle materyalinin kazanılması imkânı da hiç araştırılmamıştır. Kısacası, Türkiye’nin sahip olduğu biyokütle enerji potansiyeli net olarak bilinmemektedir [32].

Ülkemizin “biyokütle enerji potansiyelinin saptanması” konusu öncelikli olarak ele alınmalı ve bir proje yapılarak enerji ormancılığında, çeşitli yan ürün, atık ve artıklardan, enerji bitkileri tarımından elde edilebilecek biyokütle materyalinin çeşitleri ve bunların coğrafi bölgelere göre yıllık miktarları belirlenmelidir [33].

Türkiye’deki olası biyokütle enerji kaynakları değerlendirildiğinde, gazlaştırma, fermantasyon, anaerobik çürütme gibi uygun yöntemlerle tarım endüstrisi artıkları ile odun ve odun dışı orman ürünleri artıklarının, özellikle de toplu konutların yüksek oranlarda bulunduğu şehirlerdeki evsel ve kentsel katı atıkların, hayvan yetiştiriciliği sonucunda ortaya çıkan hayvansal atıkların, biyokütle kökenli tüm endüstriyel atıkların alternatif yakıtlara dönüştürülebileceği durumu ortaya çıkmaktadır. Bu bahsedilen

yakıt eldesi gerçekleşirse biyokütle yakıtları birleşik güç, ısı ve soğutma tesislerinde değerlendirilerek yerli kaynaklardan enerji üretiminin artmasına ve dışa bağımlılığın azalmasına olanak sağlayacaktır [11].

Türkiye'nin ekonomik, sosyal ve kültürel açıdan gelişmesinin temelinde devamlı, sağlıklı, temiz, ucuz ve bağımsız enerji gereksiniminin sağlanmasına bağlı olduğu kabul edilen bir durumdur. Bu durumun da ülkenin enerji güvenliğine ve daha kapsamlı olarak da çevresel güvenliğe etkileri önemlidir. Bu noktada gerçek veriler ve ulaşılabilecek istenen hedeflerle hazırlanmış olan ve sahip olduğu değerlerin de dikkate alındığı, sosyal ve siyasi yapısının bağlı olduğu unsurlar eşliğinde sağlanacak olan sürdürülebilir enerji politikaları ile Türkiye, ekonomik bağımsızlığını artırarak kalkınma yolunda daha hızlı bir şekilde ilerleyebilecektir [33].

Bölgesel bazda enerji tüketim değerleri ve biyokütle potansiyelleri dikkate alındığında her bölgenin alternatif biyokütle potansiyeline sahip olduğu görülebilmektedir. Bölgesel kalkınmaya ve istihdama bu potansiyellerin sağlayacağı katkı düşünüldüğünde değerlendirilmelerinin gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır [11].

Elazığ, hem tarla bitkileri hem de meyve ağaçlarının budama atıkları bakımından dikkate değer bir bitkisel biyokütle potansiyeline sahiptir. Bu çalışmada 2018 yılı içinde tarla bitkilerinden, sera atıklarından ve meyve ağaçlarının budanmasından kaynaklı olarak Elazığ ilinde 147 041.178 ton atığın olduğu teorik olarak hesaplanmıştır. Bu atıklardan oluşacak toplam ısı değeri 2 696 862.28 GJ yıl<sup>-1</sup>'dir. Bir atık olarak değerlendirilen bitkisel biyokütlenin kullanılmasının mevcut enerji potansiyeline sağlayacağı fayda çok net olarak görülmektedir. Sanayi kuruluşları açısından Elazığ ilinin de içinde yer aldığı Doğu Anadolu Bölgesi, ülkemizin az gelişmiş bölgesidir. Tarım arazilerinin tarım dışı kullanılması engellenerek ve tarım potansiyeli mevcut olan atıl durumdaki kullanılmayan arazilerin üretime kazandırılmasıyla bitkisel üretim daha fazla artacak ve bu üretim neticesinde açığa çıkan bitkisel biyokütle miktarı da daha önemli miktarda olacaktır. Ülkemiz ve bölgemiz açısından tarımsal atık yönetimi çok önemlidir. Bölgede alternatif enerji kaynağı olarak temiz enerji eldesinde biyokütle potansiyelinin kullanımı hem ekonomi hem de çevre sağlığı açısından ilave değer oluşturacaktır.

## Kaynaklar

- [1] S. Bilgen, S. Keles, A. Kaygusuz, A. Sarı, K. Kaygusuz, (2008). Global Warming and Renewable Energy Sources for Sustainable Development: A Case Study in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 372-396.
- [2] G. Kurt, N.N. Koçer, (2010). Malatya İli'nin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Üretimi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(3), 240-247.
- [3] E. Koç, M.C. Şenel, (2013). Dünya'da ve Türkiye'de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme, *Mühendis ve Makine*, 54(639) 32-44.
- [4] H. Karabaş, (2019). Sakarya İlinin Bitkisel Biyokütle Açısından Atık Miktarının ve Enerji Potansiyelinin Araştırılması, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 2(1), 35-43.
- [5] TÜGİAD, (2004). Türkiye'nin Enerji Sorunları ve Çözüm Önerileri, Ajans-Türk Basın ve Basım A.Ş., Batıkent, Ankara.
- [6] Anonim, (2011). Youth for Habitat Türkiye, Sürdürülebilir Enerji Eğitimi Kitapları, Biyokütle Enerjisi, <http://www.habitaticingenlik.org.tr/dl/yayinlar/enerji/BiyoKutle.pdf> Erişim tarihi: 01 Nisan 2011.
- [7] M. Acaroğlu, (2008). Türkiye'de Biyokütle-Biyoetanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu (UTES'2008), İstanbul, Türkiye, pp. 351-362.
- [8] M. Acaroğlu, G. Kocar, A. Hepbaslı, (2005). The Potential of Biogas Energy, *Energy Sources*, 27 (3), 251-259.
- [9] M. Balat, N. Acici, G. Ersoy, (2006). Trends in the Use of Biomass as an Energy Source, *Energy Source Part B*, 1, 367-378.

- [10] E. Sözen, G. Gündüz, D. Aydemir, E. Güngör, (2017). Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 148-160.
- [11] E. Kapluhan, (2014). Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu, *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30, 97-125.
- [12] S. Türe, (2001). Biyokütle Enerjisi, *Temiz Enerji Vakfı*, 1-5, Ankara.
- [13] TÜİK, (2017). Turkish Statistical Institute, Turkey's Statistical Yearbook 2017, Prime Ministry of Turkey, Ankara, Turkey.
- [14] TÜİK, (2018). Turkish Statistical Institute, Turkey's Statistical Yearbook 2018, Prime Ministry of Turkey, Ankara, Turkey.
- [15] A. Başçetinçelik, H.H. Öztürk, C. Karaca, M. Kacıra, K. Ekinci, D. Kaya, A. Baban, (2005). First Progress Report of Exploitation of Agricultural Residues in Turkey, LIFE 03 TCY/ TR /000061.
- [16] M. Acaroglu, A.S. Aksoy, H. Ogut, (1999). The Potential of Biomass and Animal Waste of Turkey and the Possibilities of These as Fuel in Thermal Generating Stations, *Energy Sources*, 21(4), 339-345.
- [17] F. Karaosmanoglu, (1999). Vegetable Oil Fuels: A Review, *Energy Sources*, 21(3), 221-231.
- [18] M.F. Türker, H. Ayaz, K. Kaygusuz, (1999). Forest Biomass as a Source of Renewable Energy in Turkey, *Energy Sources*, 21(8), 705-714.
- [19] R.C. Akdeniz, F.V. Sukan, A. Hepbasli, (2002). Evaluation of Aegean Region Agro-Industrial Wastes as a Potential Energy Source, *Energy Sources*, 24(10), 949-960.
- [20] S. Bilgen, K. Kaygusuz, A. Sari, (2004). Second Law Analysis of Various Types of Coal and Woody Biomass in Turkey, *Energy Sources*, 26(11), 1083-1094.
- [21] A. Demirbaş, F. Meydan, (2004). Utilization of Biomass as Alternative Fuel for External Combustion Engines, *Energy Sources*, 26(13), 1219-1226.
- [22] A. Başçetinçelik, H.H. Öztürk, C. Karaca, M. Kaçıra, K. Ekinci, D. Kaya, A. Baban, K. Güneş, N. Komitti, I. Barnes, M. Nieminen, (2005). Türkiye'de Tarımsal Atıkların Değerlendirilmesi Rehberi, Yayın No: 03 TCY/ TR /000061.
- [23] DBFZ, (2011). Deutes Biomasse Forchungs Zentrum. Ankara.
- [24] Anonim, (2012). Enerji Raporu. Yayın No:1301-6318.
- [25] Anonim, (2013). T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <http://www.enerji.gov.tr>.
- [26] Anonim, (2013). Güney Marmara Bölgesi Yenilenebilir Enerji Araştırması Raporu. Yayın No: TR22.
- [27] S.K. Sümer, Y. Kavdır, G. Çiçek, (2016). Türkiye'de Tarımsal ve Hayvansal Atıklardan Biyokömür Üretim Potansiyelinin Belirlenmesi, *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 19(4), 379-387.
- [28] M. Balat, (2005). Use of Biomass Sources for Energy in Turkey and a View to Biomass Potential, *Biomass and Bioenergy*, 29, 32-41.
- [29] URL-1, (2020). <https://www.elazig.bel.tr/tarim-blog-246> Tarım. Erişim tarihi: 1 Ocak 2020.
- [30] A. Başçetinçelik, C. Karaca, H.H. Öztürk, M. Kaçıra, K. Ekinci, (2005). Agricultural biomass potential in Turkey, 9th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture & 27th International Conference of CIGR Section IV: The Efficient Use of Electricity and Renewable Energy Sources in Agriculture, İzmir, Türkiye, pp. 195-199.
- [31] A. Başçetinçelik, C. Karaca, H.H. Öztürk, M. Kaçıra, K. Ekinci, (2005). Regional Distribution of Agricultural Biomass Potential in Turkey, 9th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture & 27th International Conference of CIGR Section IV: The Efficient Use of Electricity and Renewable Energy Sources in Agriculture, İzmir, Türkiye, pp. 365-369.
- [32] S. Karayılmazlar, N. Saraçoğlu, Y. Çabuk, R. Kurt, (2011). Biyokütlenin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13(19), 63-75.
- [33] Çevre Dostu ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları ile İlgili Teknolojiler-Alt Grup Raporu.