

# ALKÜ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ



ALANYA  
**ALAADDİN  
KEYKUBAT**  
ÜNİVERSİTESİ

Cilt:6 Sayı:1 (Ocak-Nisan 2024)

Volume:6 Issue:1 (January-April 2024)

ALKU  
JOURNAL of SCIENCE

e-ISSN 2667-7814

Alanya  
Alaaddin Keykubat University

## **DERGİNİN KÜNYESİ / JOURNAL INFO**

**Derginin Adı / Journal Name:** ALKÜ Fen Bilimleri Dergisi / ALKU Journal of Science

**Kısa Adı/ Short Name:**

**e-ISSN:** 2667-7814

**Doi prefix:** 10.46740/alku.

**Yayın Dili / Publication Language :** Türkçe / English

**Yayın Periyodu / Publication Period:** Yılda üç kez (Nisan, Ağustos ve Aralık) / Three times a year (April, August, and December)

**Sahibi / Owner:** Prof. Dr. Kenan Ahmet TÜRKDOĞAN, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi Rektörü

**Sorumlu Yazı İşleri Müdürü / Publishing Manager:** Doç. Dr. Sefa YILDIRIM

**Kuruluş / Establishment:** ALKÜ Fen Bilimleri Dergisi, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi tarafından tüm mühendislik bilimleri ve temel bilimler alanında yılda 3 kez yayınlanan hakemli bir dergidir. Dergimizde, Türkçe ve İngilizce dillerinde orijinal araştırma çalışmaları ve derlemeler yayımlanmaktadır. Bu dergi, hakemli ve açık erişimli bir uluslararası mühendislik bilimleri ve temel bilimler dergisidir. Değerlendirme ve yayınlanma süreçlerinde yazarlardan ücret talep edilmez.

ALKU Journal of Science is an international, peer-reviewed journal which is published by Rafet Kayış Engineering Faculty of Alanya Alaaddin Keykubat University in all areas of engineering and basic science. ALKU Journal of Science is a triannually published open access journal operating an online submission and peer review system which allows authors to submit articles online and track their progress. No charges are required from the authors in all of the publication steps.

**Dizinler ve Platformlar / Indexing and Platforms:** Google Scholar, Cosmos Impact Factor, ResearchBip, Bielefeld Academic Search Engine (BASE), Asos Index, International Innovative Journal Impact Factor(IIJIF), Scientific Indexing Services(SIS)

**Web Adresi/ Web address :** <https://dergipark.org.tr/tr/pub/alku>

**Yayınlayan Kuruluş / Publisher :** Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi / Alanya Alaaddin Keykubat University

**Makale gönderim ve takip sistemi / Article submission and tracking system:** ULAKBİM Dergi Sistemleri, <https://dergipark.org.tr/tr/pub/alku>

**Web barındırma ve teknik destek / Web hosting and technical support:** Dergipark Akademik <http://dergipark.gov.tr/>

**İletişim / Contact:** Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Alanya, Antalya. E-mail: [alkufbd@alanya.edu.tr](mailto:alkufbd@alanya.edu.tr) Tel/Phone: 0242 5106060 (2545)

## **EDİTÖR / EDITOR**

**Doç. Dr. Sefa YILDIRIM**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya

## **YARDIMCI EDİTÖR / ASSOCIATE EDITOR**

**Dr. Öğr. Üyesi Gökhan Canbolat**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya

## **ALAN EDİTÖRLERİ / SUBJECT EDITORS**

**Prof. Dr. Derman Vatansever Bayramol**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği. Alanya, Antalya  
Subject: Metallurgical and Materials Engineering  
Alan: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

**Doç. Dr. Tuğba Aktar Küçükarslan**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Food Engineering  
Alan: Gıda Mühendisliği

**Doç. Dr. Bertan Beylergil**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Mechanical Engineering  
Alan: Makine Mühendisliği

**Doç. Dr. İbrahim Tekin**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Temel Bilimler Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Mathematics  
Alan: Matematik

**Doç. Dr. Burak Saltuk**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği. Alanya, Antalya  
Subject: Biosystems Engineering  
Alan: Biyosistem Mühendisliği

**Doç. Dr. Alper Kürşat Uysal**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Computer Engineering  
Alan: Bilgisayar Mühendisliği

**Doç. Dr. Üyesi Aslı Giray**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Genetic Engineering  
Alan: Genetik Mühendisliği

**Doç. Dr. Üyesi Emrah Irmak**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Electrical-Electrical Engineering  
Alan: Elektrik-Elektronik Mühendisliği

**Dr. Öğr. Üyesi Murat Aksel**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü Alanya, Antalya  
Subject: Civil Engineering  
Alan: İnşaat Mühendisliği

**Dr. Öğr. Üyesi Fatma Aydın Ünal**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya  
Subject: Metallurgical and Materials Engineering  
Alan: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

**Dr. Öğr. Üyesi Atıl Kurt**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği. Alanya, Antalya  
Subject: Industrial Engineering  
Alan: Endüstri Mühendisliği

#### **YAYIN, DİL ve TEKNİK EDITÖRLERİ / PUBLISHING, LANGUAGE AND TECHNICAL EDITORS**

**Arş. Gör. Mustafa Altuğ Peker**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya

**Arş. Gör. Hüseyin Şenli**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya

**Arş. Gör. Dilara Zeynep Yüzen**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği. Alanya, Antalya

**Öğr. Gör. Gökberk Berat Özçiftçi**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği. Alanya, Antalya

**Arş. Gör. Enis Körpe**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya

**Arş. Gör. Gürkan Çelik**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü. Alanya, Antalya

**Arş. Gör. Dr. Sevda Altun**, Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü. Alanya, Antalya

## **YAYIN KURULU / PUBLISHING BOARD**

Hüseyin AKILLI (Prof. Dr., Çukurova Üniversitesi)

Gökhan APAYDIN (Prof. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Naci ÇAĞLAR (Prof. Dr., Sakarya Üniversitesi)

Hakan ÇELEBİ (Doç. Dr., Aksaray Üniversitesi)

Rossana DIMITRI (Dr., University of Salento)

Tamio ENDO (Prof. Dr., Mie University)

John GELEGENIS (Prof. Dr., Technological Educational Institute of Athens)

Viktor GRIBNIAKN (Prof. Dr., Vilnius Gediminas Technical University)

Anastas IVANOV IVANOV (Doç. Dr., Todor Kableskov Higher School of Transport)

İlker Murat KOÇ (Doç. Dr., İstanbul Teknik Üniversitesi)

Anatoli I POPOV (Prof. Dr., University of Latvia)

Bilsay SÜMER (Dr., Hacettepe Üniversitesi)

Cevat SARIOĞLU (Prof. Dr., Marmara Üniversitesi)

Francesco TORNABENE (Dr., University of Bologna)

Jamal Seyyed Monfared ZANJANI (Dr., University of Twente)

**ALKÜ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ 2024:6(1)**

**ALKU JOURNAL OF SCIENCE 2023:6(1)**

**İçindekiler / Contents**

1. Karbotiyoamidin Sübstitüye Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi / *Synthesis of Carbothioamide Substituted Benzimidazole Compounds and Investigation of Biological Activities*  
Taner İlker Gümrükçüoğlu, Hakan Akgün, Bahar Bilgin Sökmen, Hakan Bektaş .....1-15
2. Farklı Çözeltiler ile Alüminyum Hidrolizinden Hidrojen Üretimi / *Hydrogen Production from Aluminium Hydrolysis with Different Solutions*  
İrem Akyıldız, Sevim Yolcular Karaoğlu.....16-27
3. Bulanık TOPSIS ve Bulanık AHP Yöntemleri ile Risk Analizi Örneği / *Example of Risk Analysis with Fuzzy TOPSIS And Fuzzy AHP Methods*  
Hasan İşçi, Zehra Baykara, Buğrahan Tülüce.....28-45
4. COVID-19 Lockdown Impact to Electricity Consumption and Generation: The Case of Turkey / *COVID-19 Karantinasının Elektrik Tüketimi ve Üretimine Etkisi: Türkiye Örneği*  
Burhan Baran.....46-65
5. Robust Direct Power Flow Control of Voltage Source Converters / *Gerilim Kaynaklı Dönüştürücülerin Gürbüz Doğrudan Güç Akış Kontrolü*  
Akın Uslu, Emrah Irmak.....66-79
6. Modelling and Optimization of Oxalic Acid Removal by Layered Double Hydroxide / *Çift Tabakalı Hidroksit ile Oksalik Asit Uzaklaştırılmasının Modellenmesi ve Optimizasyonu*  
Sema Şentürk, Halil Gamsızkan, Mehmet Koray Gök, Yavuz Selim Aşçı, Aslı Gök.....80-95

## Karbotiyoamidin Sübstitüye Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi

Taner İlker Gümrükçüoğlu<sup>1\*</sup> , Hakan Akgün<sup>2</sup> , Bahar Bilgin Sökmen<sup>2</sup> , Hakan Bektaş<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, Türkiye

<sup>2</sup> Kimya Bölümü, Giresun Üniversitesi, Giresun, Türkiye

\*tanerilker.gumrukcuoglu@gumushane.edu.tr

### Özet

Yapılarında bir oksijen atomu ile birlikte nitrojen içeren heterosiklik bileşikler, çeşitli biyolojik uygulamaları nedeniyle önemli bir tıbbi kimya bileşikleri sınıfıdır. Benzimidazoller de bu gruba dahil olup halka yapısında farklı yapısında iki farklı azot (N) atomu taşıyan heterosiklik aromatik organik bileşiklerdir. Bu çalışmada, sentezlenen benzimidazol türevi 4a-e'nin anti-ürezaz ve antioksidan aktiviteleri spektrofotometrik yöntemlerle incelendi. Antioksidan aktiviteye dair elde edilen bulgular bu bileşiğin vücutta oluşabilecek hastalıklara karşı bir savunma mekanizmasına sahip olduğunu gösterir. Sentezlenen tüm benzimidazol bileşikleri anti-ürezaz ve antioksidan aktivite gösterdi. Ürezaz inhibisyon aktivitesi gösteren en kuvvetli bileşik 4b numaralı, en az aktif olan bileşik ise 4d numaralı bileşikler oldu. Tüm bileşikler tiyüreden daha yüksek aktivite gösterdi. En yüksek antioksidan aktivitesine sahip bileşik 4e numaralı bileşik, en düşük antioksidan aktiviteye sahip bileşik ise 4d numaralı bileşikler olarak belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** ABTS ve DPPH aktivitesi, Antiürezaz aktivite, Antioksidan aktivite, Benzimidazol

## Synthesis of Carbothioamide Substituted Benzimidazole Compounds and Investigation of Biological Activities

### Abstract

Heterocyclic compounds containing nitrogen and oxygen atoms in their structure are an important class of medicinal chemistry compounds because of their diverse biological applications. Benzimidazoles are also included in this group and are heterocyclic aromatic organic compounds with two different nitrogen (N) atoms in the ring structure. In this study, spectrophotometric methods investigated the synthesized benzimidazole derivative 4a-e's anti-urease and antioxidant activities. Findings regarding antioxidant activity indicate that this compound has a defense mechanism against diseases that may occur in the body. All synthesized benzimidazole compounds exhibited anti-urease and antioxidant activities. The strongest compound showing urease inhibition activity was compound 4b, and the least active compound was compound 4d. All compounds showed higher activity than that of thiourea. The compound with the highest antioxidant activity was determined as compound number 4e, and the compound with the lowest antioxidant activity was determined as compound number 4d.

**Keywords:** ABTS and DPPH activity, Antiurease activity, Antioxidant activity, Benzimidazole

## 1. GİRİŞ

Birçok ilaç ve doğal bileşikler, heterosiklik halkalara sahiptir. Heterosiklik halkalarda azot (N), kükürt (S), oksijen (O) gibi atomlar bulunmaktadır. Bu atomlardan bir veya birkaçı halkada yer alan karbon (C) atomu ile yer değiştirmiş halde bulunur. Benzimidazol de bu grupta yer alıp, halka yapısında farklı yapıda iki azot (N) atomu taşıyan heterosiklik bir aromatik organik bileşiktir [1,2]. Benzimidazol, molekül yapısı bakımından aromatik heterosiklik bir farmakor olup ilaç kimyasında oldukça önemli derecede yer sahibidir. Yapılan çalışmalarda birçok farmakolojik özelliklere sahip olan benzimidazol, yaygın olarak kullanılan bir moleküldür. Doğada en fazla bulunan benzimidazol bileşiği B12 (kobalamin) vitaminin yapısında yer alan kobalt için bir aksiyal ligant olarak görev yapmakta olan N-ribozil-dimetil benzimidazol yapısıdır [3].

Benzimidazol türevleri, antikanser [4], antihelmintik [5], antimikrobiyal [6], antifungal [7], antioksidan [8], antihistaminik [9], antitümör [10] ve lipaz inhibisyonları [11] gibi farmakolojik özellikleri nedeniyle son yıllarda önemli ilgi görmüştür. Benzimidazol türevleri gibi triazol ve tiyadiazol türevleri, antikonvülsan, antitümör, antifungal ve antibakteriyel aktiviteler gibi biyolojik açıdan önemli molekül sınıflarıdır [12,13]. Tiyadiazol, triazol ve oksadiazol gibi beş üyeli nitrojen içeren heterosiklik halkalara sahip olan benzimidazoller oldukça çeşitli biyolojik aktiviteler göstermektedir [14,15]. Bunun yanı sıra tiyosemikarbazit ve triazol halkalarını içeren benzimidazollerin, önemli ölçüde antioksidan aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir [16,17]. Son zamanlarda, triazol ve tiyadiazol içeren bazı benzimidazol bileşiklerinin güçlü antimikrobiyal ajan olduğu rapor edilmektedir [18,19].

Benzimidazollerin birçok farklı farmasötik özellik gösteren en önemli heterosiklik sistemler arasında yer aldığı bilinmektedir. Son zamanlarda bazı benzimidazol türevleri beşeri ve veteriner hekimlikte ilaç olarak kullanılmaya başlanmıştır [20].

Üreaz enzimi (üre amidohidrolaz EC 3.5.1.5), ürenin amonyak ve karbon dioksite hidroliz reaksiyonunu katalize eden ve nikel içeren bir metalloenzimdir. Üreaz, çeşitli bitkilerde, mantarlarda, alglerde ve bakterilerde olmak üzere doğada yaygın olarak bulunmaktadır [21].

Serbest radikaller, hücre yapısı üzerinde çok tehlikeli etkilere yol açmaları nedeniyle toksik ve reaktif bileşikler olarak bilinmektedir. Bu nedenle serbest radikaller; kanser, kardiyovasküler hastalıklar, ateroskleroz, diyabet, nörodejeneratif bozukluklar, yaşlanma, siroz gibi çeşitli patolojik hastalıklara neden olurlar [22]. Metabolizmada serbest radikallerin artması hücre hasarına yol açtığı için kalp-damar hastalıklarından solunum ve boşaltım sistemi bozukluklarına kadar pek çok hastalığın nedeni olarak görülür. Yeterli miktarda antioksidan alımı ve dengeli beslenme ile serbest radikallerin olumsuz olan etkilerinden kurtulmak mümkün olabilmektedir. Bu nedenle antioksidanlar, oksidan kaynaklı oluşabilecek hastalık riskini azaltabilmek, kaliteli ve uzun bir yaşam sürebilmek için oldukça önemli bir savunma mekanizması olarak önerilmektedir [23]. Ayrıca, bazı ilaçlar, vitaminler ve sentetik gıda antioksidanları da ekzojen antioksidanlar olarak değerlendirilmektedir [24]. Farmakolojik endüstride, potansiyel antioksidan özellikte maddelerin sentezi için etkili yöntemlerin geliştirilmesi günümüzün önemli araştırma konusu olmaktadır [25].

Bu bilgiler ışığında, yapısında farklı fonksiyonel gruplara sahip olan yeni benzimidazol türevlerinin sentezlenmesi, bilim insanlarının ilgisini arttırmaktadır. Yapılan bu çalışmada, yeni sentezlenen benzimidazol türevlerinin antiüreaz, DPPH ve ABTS radikal giderme, demir indirgeme gücü antioksidan aktiviteleri incelendi.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Cihazlar

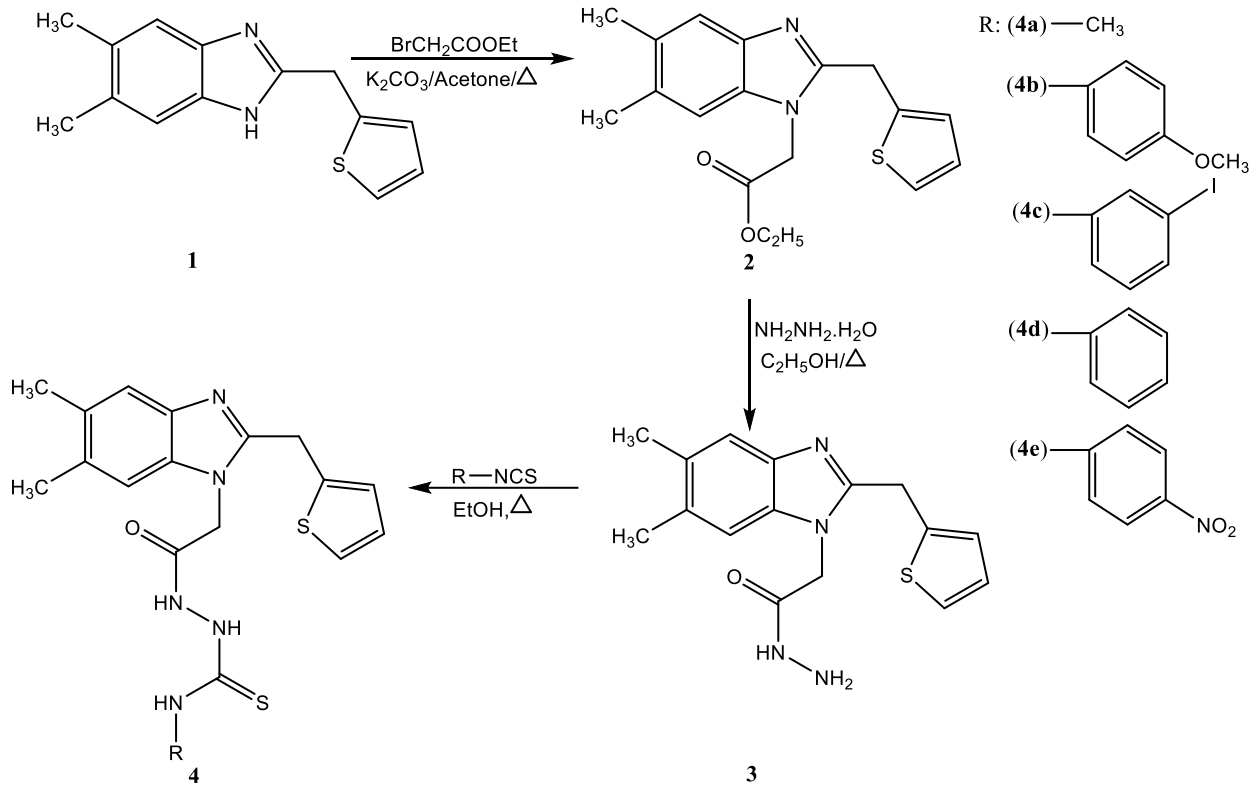
Bu çalışmada sentezlenen benzimidazol türevlerinin yapı tayini için Bruker AVANCE III 400 MHz NMR Spektrometre cihazı, Optimelt dijital erime noktası tayini cihazı ve Agilent LC/MS-TOF kütle spektrofotometre cihazı kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktivite tayininde absorbans



ölçümleri için Shimadzu UV Mini-1240 model UV-VIS spektrofotometre cihazı, manyetik karıştırıcı için Chiltern Hotplate HS 31 marka, pH metre için Butech marka, vorteksleme işlemi için Velp Scientific marka, hassas terazi için Sartorius marka, çalkalamalı su banyosu Memmert marka, sonik su banyosu için Selectra marka, santrifüj için ise Kubota 4200 marka cihazlar kullanıldı.

## 2.2 Metot

Hedef bileşiklerin elde edilmesi için sentez stratejileri Şekil 1’de gösterilmektedir. İlk olarak, başlangıç bileşiği **1**, literatüre göre sentezlendi [26]. **1** nolu başlangıç bileşiği, 4,5-dimetil-o-fenilendiamin bileşiğinin karşılık gelen iminoester hidroklorürle reaksiyonu sonucu literatürdeki yöntemlere göre yapılmış ve yapısı aydınlatılmıştır. 0.01 mol **1** bileşiği ile ekivalent molde 0.01 mol etilbromoasetat ve 30 mL aseton 50 mL’lik balonda 5 saat geri soğutucu altında reflaks edildi ve ardından reaksiyon bitirildi. Elde edilen karışıma su eklendi, çöken beyaz renkli katı madde süzüldü. Devamında aseton-su (1:1) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında kurutuldu. **2** bileşiği olarak elde edildi [27]. Verim: 3.02 g, %92 e.n: 120-121 °C. **2** bileşiğinden 0.01 mol, 0.03 mol üç katı olacak şekilde hidrazin hidrat ile 20 mL mutlak etanol 50 mL’lik reaksiyon balonunda 5 saat süre ile reflaks edildi. Bu süre sonunda reaksiyon TLC ile kontrol edilerek bitirildi. Buzdolabı içerisinde 0°C’de bir gece bekletildi ve tamamen çöktükten sonra süzülerek alındı. Etil alkolle yıkanarak saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen saf bileşik **3** bileşiği olarak elde edildi. Verim: 2.52 g, %80 e.n: 253-254 °C.



Şekil 1. Yeni benzimidazol türevlerinin sentez şeması.

### 2.2.1 2-[[5,6-dimethyl-2-(2-thienylmethyl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetyl]-N-methylhydrazine carbothioamidin sentezi (4a)

0.01 mol **3** bileşiği 0.01 mol metilizotiyosyanat ile 40 mL saf etil alkol içerisinde 100 mL’lik balon içinde 4 saat reflaks edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek bitirildi ve çöken katı madde süzülerek alındı. Elde edilen ürün etil alkolden saflaştırıldı. Vakum altında kurutuldu ve **4a** bileşiği olarak elde edildi. Verim: 3.26

g, %84 e.n: 242-243 °C, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.3 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.4, 4.4 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.9 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.98 (d, *J*: 4.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.13, 7.2 (s, 1H, Ar-H), 7.40, 7.41 (s, 2H, Ar-H), 9.3 (s, 1H, NH), 9.54, 9.96 (s, 1H, NH), 10.25 (s, 1H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 20.3 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 44.8 (CH<sub>2</sub>), ArC: [110.8 (C), 119.3 (C), 125.7 (C), 126.6 (C), 127.3 (C), 130.3 (C), 130.9 (C), 134.5 (C), 139.3 (C), 141.0 (C)], 152.7 (C=N), 166.8 (C=O), 176.8 (C=S). LC-MS, m/z: 389.13 [M]<sup>+</sup>.

### 2.2.2 2-[[5,6-dimethyl-2-(2-thienylmethyl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetyl]-N-(4-methoxyphenyl)hydrazinecarbothioamidin sentezi (4b)

0.01 mol **3** bileşiği 0.01 mol *p*-metoksifenilizotiyosyanat ile 40 mL mutlak etil alkol içerisinde 100 mL'lik balon içinde 4 saat reflaks edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek bitirildi ve çöken katı madde süzülerek alındı. Elde edilen ürün etil alkolden saflaştırıldı. Vakum altında kurutuldu ve **4b** bileşiği olarak elde edildi. Verim: 4.08 g, %85 e.n: 160-161 °C, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.30 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.94 (d, 1H, *J*: 8.2 Hz, Ar-H), 6.97 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (d, 2H, *J*: 12.4 Hz, Ar-H), 7.36 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, 1H, *J*: 4.0 Hz, Ar-H), 9.65 (s, 1H, NH), 10.47 (s, 1H, NH), 11.00 (s, 1H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 20.56 (CH<sub>3</sub>), 20.99 (CH<sub>3</sub>), 27.90 (CH<sub>2</sub>), 44.80 (CH<sub>2</sub>), 55.69 (OCH<sub>3</sub>), ArC: [110.80 (C), 113.90 (C), 114.38 (C), 119.20 (C), 123.88 (C), 125.67 (C), 126.53 (C), 127.30 (C), 129.34 (C), 130.43 (C), 131.07 (C), 132.16 (C), 134.50 (C), 136.79 (C), 139.20 (C), 140.81 (C)], 152.71 (C=N), 167.20 (C=O), 188.40 (C=S). LC-MS, m/z: 481,15 [M]<sup>+</sup>.

### 2.2.3 2-[[5,6-dimethyl-2-(2-thienylmethyl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetyl]-N-(3-iodophenyl)hydrazinecarbothioamidin sentezi (4c)

0.01 mol **3** bileşiği 0.01 mol 3-iyodofenilizotiyosyanat ile 40 mL absol etil alkol içerisinde 100 mL'lik balon içinde 4 saat reflaks edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek bitirildi ve çöken katı madde süzülerek alındı. Elde edilen ürün etil alkolden saflaştırıldı. Vakum altında kurutuldu ve **4c** bileşiği olarak elde edildi. Verim: 4.89 g, %85 e.n: 191-192 °C, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.31 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.98 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (s, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 1H, Ar-H), 7.39 (s, 2H, Ar-H), 7.41 (s, 1H, Ar-H), 7.55 (s, 1H, Ar-H), 7.98 (s, 1H, Ar-H), 9.87 (s, 1H, NH), 10.51 (s, 1H, NH), 11.16 (s, 1H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 20.3 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 44.9 (CH<sub>2</sub>), ArC: [110.8 (C), 119.3 (C), 125.6 (2C), 126.6 (2C), 127.3 (2C), 130.3 (C), 131.0 (C), 131.1 (2C), 134.5 (C), 139.2 (2C), 140.9 (C)], 152.7 (C=N), 172.1 (C=O), 187.3 (C=S). LC-MS, m/z: 577,04 [M]<sup>+</sup>.

### 2.2.4 2-[[5,6-dimethyl-2-(2-thienylmethyl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetyl]-N-phenylhydrazine carbothioamidin sentezi (4d)

0.01 mol **3** bileşiği 0.01 mol fenilizotiyosyanat ile 40 mL absol etil alkol içerisinde 100 mL'lik balon içinde 4 saat reflaks edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek bitirildi ve çöken katı madde süzülerek alındı. Ele geçen ürün etil alkolden saflaştırıldı. Vakum altında kurutuldu ve **4d** bileşiği olarak elde edildi. Verim: 3.78 g, %84 e.n: 203-204 °C, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.31 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 4.38, 4.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.94 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.96-6.98 (m, 3H, Ar-H), 7.20-7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.38-7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (s, 1H, Ar-H), 9.72 (s, 1H, NH), 10.38 (s, 1H, NH), 10.50 (s, 1H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 20.2 (CH<sub>3</sub>), 20.5 (CH<sub>3</sub>), 28.0 (CH<sub>2</sub>), 44.9 (CH<sub>2</sub>), ArC: [110.8 (C), 119.2 (C), 125.6 (C), 126.6 (C), 127.3 (2C), 128.7 (2C), 130.3 (2C), 131.0 (2C), 134.5 (2C), 139.4 (C), 141.3 (C)], 152.7 (C=N), 168.4 (C=O), 181.1 (C=S). LC-MS, m/z: 451,15 [M]<sup>+</sup>.

### 2.2.5 2-[[5,6-dimethyl-2-(2-thienylmethyl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetyl]-N-(4-nitrophenyl)hydrazinecarbothioamidin sentezi (4e)

0.01 mol **3** bileşiği 0.01 mol *p*-nitrofenilizotiyosyanat ile 40 mL absol etil alkol içerisinde 100 mL'lik balon içinde 4 saat reflaks edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek bitirildi ve çöken katı madde süzülerek alındı. Ele geçen ürün etil alkolden saflaştırıldı. Vakum altında kurutuldu ve **4e** bileşiği olarak elde edildi.

Verim: 4.15 g, %84 e.n: 170-171 °C, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 2.30 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 4.47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.47,4.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.91 (d, 2H, J: 4.2 Hz, Ar-H), 7.20 (s, 2H, Ar-H), 7.27 (s, 1H, Ar-H), 7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (d, 2H, J: 8.4 Hz, Ar-H), 8.25 (d, 1H, J: 8.4 Hz, Ar-H), 10.15 (bs, 1H, NH), 10.57 (bs, 1H, NH), 10.76 (bs, 1H, NH). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 20.3 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 44.9 (CH<sub>2</sub>), ArC: [110.9 (C), 112.8 (C), 119.2 (C), 121.6 (C), 124.3 (C), 125.2 (C), 125.7 (C), 126.7 (C), 127.3 (C), 130.5 (2C), 131.1 (2C), 134.4 (C), 139.1 (C), 140.7 (C)], 152.7 (C=N), 167.2 (C=O), 188.4 (C=S). LC-MS, m/z: 496.13 [M]<sup>+</sup>.

### 2.3 Üreaz İnhibisyon Aktivitesi Tayini

Benzimidazol bileşiklerinin antiüreaz aktivitesi Van Slyke ve Archibald'in yöntemine göre spektrofotometrik olarak tayin edildi [28]. 16 mg/mL (0.1 M; pH 6.8 fosfat tamponunda) 500 µL üreaz çözeltisi, 500 µL standart ve benzimidazol numunelerine (1.0x10<sup>-5</sup>-1.0x10<sup>-2</sup> µg/mL) ilave edildi. Tepkime karışımı, oda sıcaklığında 15 dakika süreyle inkübe edildi. Ardından karışım içerisine 400 µL fenol kırmızısı çözeltisi (üre-fosfat tamponunda, pH: 6.8) ilave edildi. Çalışmada, kör olarak, 0.1 M üre-fosfat tamponu kullanıldı. Bütün bileşiklerin absorbans değerleri 570 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Standart üreaz inhibitörü olarak tiyüre kullanıldı ve bütün ölçümler üç kez tekrarlandı. Anti-üreaz inbisyonu, % inhibisyon olarak hesaplandı. % inhibisyon- konsantrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemden %50 inhibisyona neden olan konsantrasyon değeri olan EC<sub>50</sub> olarak hesaplandı.

### 2.4 Antioksidan Aktivite Yöntemleri

Sentezlenen benzimidazol türevlerinin aktivite tayinleri için dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılarak ilk önce 1 mg/mL stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltiler, yine DMSO kullanılarak farklı konsantrasyonlara (50-200 µg/mL) seyreltildi. Antioksidan aktiviteleri, çeşitli spektrofotometrik yöntemlerle *in vitro* olarak incelendi.

#### 2.4.1 DPPH radikal giderme aktivitesi tayini

Benzimidazol bileşiklerinin DPPH (1,1-difenil-1-pikrilhidrazil) serbest radikal giderme aktiviteleri, Brand-Williams ve ark.'nın spektrofotometrik yöntemine göre tayin edildi [29]. Bu yöntem, antioksidanın hidrojen atomu verme kapasitesi, reaksiyonun indirgeme kapasitesi ve serbest radikal ile antioksidan arasındaki mekanizma hakkında bilgi sağlamaktadır [30]. Farklı konsantrasyonlara seyreltilmiş (50-200 µg/mL) benzimidazol bileşikleri ve standart antioksidan bütillendirilmiş hidroksi toluen (BHT)'den ayrı ayrı 100'er µL deney tüpüne alındı. Üzerine 3'er mL metanolik DPPH (6x10<sup>-5</sup> M) çözeltisi ilave edilip vortex cihazında karıştırıldı. Daha sonra 30 dakika oda sıcaklığında karanlıkta bekletildi ve absorbans değerleri, metanole karşı 517 nm'de spektrofotometrik olarak ölçüldü. Bütün ölçümler üç tekrarlı olarak yapıldı ve ortalaması alındı.

#### 2.4.2 ABTS radikal giderme aktivitesi tayini

ABTS radikal giderme aktivitesi, Arnao ve ark.'nin spektrofotometrik yöntemine göre tayin edildi [31]. 1 mL 7.4 mM ABTS çözeltisi, 1 mL 2.6 mM potasyum persülfat çözeltisi ile karıştırılarak yaklaşık 12-13 saat karanlık odada bekletilip üzerine 60 mL metanol eklendi. Spektrofotometrede 734 nm'de metanole karşı absorbans değeri okundu (Her deney için günlük olarak hazırlandı). Metanollü ABTS çözeltisinden 2.850 mL alınarak 150 µL benzimidazol çözeltisi (50-200 µg/mL) eklendi. Standart antioksidan olarak BHT kullanıldı. Hazırlanan numune, kontrol ve standart tüpleri karanlıkta ve oda sıcaklığında 2 saat bekletildi. Ardından spektrofotometrede 734 nm'de kör deneme metanole karşı absorbans değerleri kaydedildi. Kontrol olarak metanol içeren reaksiyon karışımı kullanıldı. Antioksidan aktivite değerleri, %50 inhibisyona neden olan konsantrasyon değeri olan IC<sub>50</sub> olarak hesaplandı.

### 2.4.3 Demir indirgeme gücü tayini

Standart ve benzimidazol bileşiklerinin indirgeme gücü, Oyaizu'nun spektrofotometrik yöntemine göre tayin edildi [32]. Standart antioksidan BHT ve benzimidazol numuneleri (50-200 µg/mL)'nden 1'er mL ayrı ayrı santrifüj tüplerine alınarak, 2.5 mL fosfat tamponu (0.2 M, pH 6.6) ve 2.5 mL potasyum ferrisiyanür (%1) eklenerek reaksiyon karışımı 50 °C'de 30 dakika boyunca inkübe edildi. İnkübasyondan sonra 3000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendikten sonra reaksiyonu durdurmak için karışıma 2.5 mL TCA (%10) eklendi. 2.5 mL süpernatant üzerine 0,5 mL FeCl<sub>3</sub> (%0.1) ve 2.5 mL distile su ilave edildi. 5 mL distile su üzerine 2.5 mL FeCl<sub>3</sub> eklenerek oluşan karışım kör deneme olarak kullanıldı. 10 dakika sonra oluşan renkli karışımın absorbans değeri spektrofotometrede 700 nm'de ölçüldü.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde; **3** numaralı hidrazit bileşiğindeki NH<sub>2</sub>- piklerinin kaybolduğu ve yerine **4a-e** numaralı hedef moleküllerde yaklaşık 9.8 ve 10.5 ppm değerinde görülen yeni NH- piklerinin varlığı sentezlenen yapılar ile uyum içindedir. Ayrıca, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına 6.94-7.98 ppm aralığında görülen yeni fenil halkası pikleri **4a-e** numaralı maddelerin yapılarının içerdiği sübstituent grupları ile örtüşmektedir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumları incelendiğinde; yaklaşık 188 ppm civarında net olarak görülen C=S bağları, sentezi gerçekleştirilen **4a-e** numaralı maddelerin yapıları ile uyumlu olup, spektrumlarda 110-140 ppm aralığındaki fenil grubuna bağlı C pikleri sentezlerin doğruluğunu ispatlamaktadır. Ayrıca alınan kütle spektrumları da sentezlenen hedef moleküllerin kütleleri ile örtüşmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen benzimidazol bileşikleri, tiyüreden daha iyi üreaz inhibitör aktivitesi gösterdi (Tablo 1). Bir bileşiğin EC<sub>50</sub> değerinin düşük olması, enzim inhibitör aktivitesinin bir o kadar yüksek olduğunu ifade etmektedir. Sentezlenen bileşiklerin tümü, antiüreaz aktivitesi göstermiş olup, EC<sub>50</sub>= 0.0501 ± 0.0089 µM değerine sahip olan bileşik **4b**'nin en yüksek enzim inhibisyon aktivitesi gösterdiği belirlendi. En düşük aktiviteye sahip olan bileşiğin EC<sub>50</sub>= 0.1776 ± 0.0529 µM değerine sahip **4d** numaralı bileşik olduğu belirlendi.

Sentezlenen ürünlerin DPPH serbest radikal giderme aktiviteleri, 1,1-difenil-1-pikrilhidrazil stabil radikalının menekşe/mor rengini giderme yetenekleri ile ölçülür ve DPPH tarafından 517 nm'de üretilen rengin ölçümüne ve standart madde ile karşılaştırmaya dayanmaktadır [24]. Sentezlenen benzimidazol bileşiklerinin ve standardın DPPH serbest radikal giderme aktiviteleri Tablo 1'de verildi. Düşük IC<sub>50</sub> değerleri olan bileşikler, bize daha yüksek DPPH radikal yakalama potansiyelini işaret etmektedir. DPPH, farklı malzemelerin serbest radikal yakalama yeteneğini test edebilmek adına oldukça aktif olarak kullanılan bir serbest radikal bileşiktir. DPPH, proton radikal temizleyicisine maruz kaldıktan sonra önemli ölçüde azalmaktadır [33]. Çalışmada test edilen bütün benzimidazol bileşikleri, DPPH radikal giderme aktivitesi gösterdi. Test edilen bütün benzimidazol türevleri arasında en yüksek ve en düşük DPPH serbest radikal yakalama aktiviteleri ayrı ayrı **4e** ve **4a** numaralı bileşikler olarak belirlendi. **4a-e** numaralı bileşiklerin standart antioksidan olan BHT'den daha yüksek aktivite gösterdiği yapılan çalışmada açıkça çıktı (IC<sub>50</sub>= 269.48 ± 49.93 µM).

Tablo 1'de görüldüğü üzere BHT'ye göre sentezlenen benzimidazol bileşikleri ABTS radikal giderme aktivitesi gösterdi. ABTS'nin radikal giderme aktivitesi artan konsantrasyonla birlikte arttı. Yapılan çalışmada test edilen bütün benzimidazol bileşikleri arasında en yüksek ABTS radikal giderme aktivitesi **4e** numaralı bileşik (176.98 ± 125.02 µM) ve en düşük ABTS radikal giderme aktivitesine sahip bileşik ise **4d** numaralı bileşik (282.91 ± 202.15 µM) olarak belirlendi. **4a**, **4b** ve **4e** numaralı bileşikler, BHT'den daha yüksek aktivite gösterdi (IC<sub>50</sub>= 223.83 ± 36.27 µM).

Tablo 1. Benzimidazol türevlerinin antiürez, DPPH ve ABTS radikal giderme antioksidan aktiviteleri

Bileşikler	Antiürez EC50 (µM)*	DPPH IC50 (µM)*	ABTS IC50 (µM)*
<b>4a</b>	0.1592 ± 0.0280	184.13 ± 157.42	179.22 ± 161.90
<b>4b</b>	0.0501 ± 0.0089	69.32 ± 79.71	198.86 ± 221.07
<b>4c</b>	0.1202 ± 0.0152	91.88 ± 106.69	240.80 ± 194.48
<b>4d</b>	0.1776 ± 0.0529	102.00 ± 124.28	282.91 ± 202.15
<b>4e</b>	0.0822 ± 0.0048	50.26 ± 63.17	176.98 ± 125.02
Tiyöre	0.1864 ± 0.0810	-	-
BHT	-	269.48 ± 49.93	223.83 ± 36.27

\*Değerler, üç tekrarın ortalaması ± Standart sapma (SD)

Bir bileşiğin demir indirgeme gücünün değeri, o bileşiğin antioksidan aktivitesinin önemli bir göstergesidir. Demir indirgeme gücü en yüksek ve en düşük aktivite değerleri sırasıyla **4e** ve **4c** bileşiklerinde gözlemlendi (Tablo 2). Benzimidazol türevlerinin ve BHT'nin Fe<sup>3+</sup> indirgeme gücü antioksidan aktivite absorban değerleri, çalışılan tüm konsantrasyonlarda şu sırayı göstermiştir: **4e>4a>4d>4b>BHT>4c**.

Bu sonuçlara göre benzen halkasındaki dallanmalarda para pozisyonundaki nitro grubunun kuvvetli elektron çekici özelliğinden dolayı antioksidan özelliği arttığı görülmektedir. Nitro grubundaki oksijen üzerinde yoğunlaşan elektron yoğunluğu yapının antioksidan özelliğinin artmasına sebebiyet vermiştir.

Tablo 2. Benzimidazol türevlerinin demir indirgeme gücü antioksidan aktivitesi (Absorbans değerleri)

Bileşikler	Konsantrasyon (µg/mL)	Demir İndirgeme Gücü*	Bileşikler	Konsantrasyon (µg/mL)	Demir İndirgeme Gücü*
<b>4a</b>	50	0.2080 ± 0.0368	<b>4d</b>	50	0.1917 ± 0.0330
	100	0.3715 ± 0.0247		100	0.3135 ± 0.0346
	150	0.5455 ± 0.0742		150	0.4985 ± 0.0276
	200	0.7890 ± 0.0495		200	0.6345 ± 0.0332
<b>4b</b>	50	0.1590 ± 0.0424	<b>4e</b>	50	0.3038 ± 0.1064
	100	0.2660 ± 0.0283		100	0.4915 ± 0.0219
	150	0.4315 ± 0.0799		150	0.6750 ± 0.0537
	200	0.5515 ± 0.0629		200	0.8330 ± 0.0368
<b>4c</b>	50	0.1280 ± 0.0269	BHT	50	0.1415 ± 0.0289
	100	0.2525 ± 0.0163		100	0.2575 ± 0.0615
	150	0.3830 ± 0.0339		150	0.4195 ± 0.0261
	200	0.5331 ± 0.0340		200	0.5450 ± 0.0580

\*Değerler, üç tekrarın ortalaması ± Standart sapma (SD)

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada, yeni bir seri benzimidazol bileşikleri sentezlendi ve bunların yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve kütle spektrumu ile doğrulandı. Ayrıca, yeni sentezlenen bileşikler antiürez ve antioksidan aktiviteleri açısından incelendi. Elde edilen bulgulardan, bu benzimidazol bileşiklerinin iyi bir seviyede antiürez ve antioksidan aktiviteye sahip olduğu sonucuna varıldı. Bu sonuçlar ışığında yeni sentezlenmiş bu benzimidazol bileşiklerinin in vivo çalışmalarla desteklenerek ilaç, kozmetik ve tarım gibi çeşitli endüstriyel alanlarda antiürez ve antioksidan kaynağı olarak kullanılabilirliği önerilebilir.

## 5. TEŞEKKÜR BÖLÜMÜ

Bu çalışma, FEN-BAP-C-230123-03 proje numarası ile Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

## REFERANSLAR

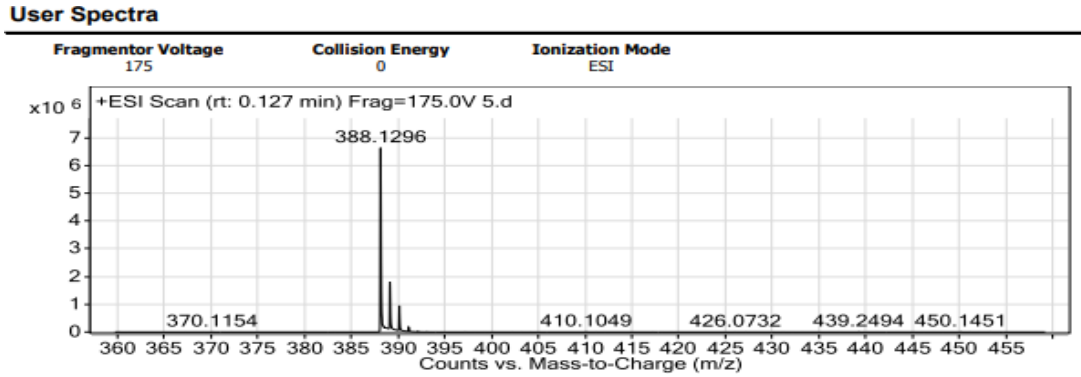
- [1] Arslaner, C. (2017). Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [2] Habernickel, V. J. (1992). Alkyl-5-heterocyclic-benzimidazolyl-carbamate derivatives. *Drugs Made in Germany*, 35-97.
- [3] Walia, R., Hedaitullah, M., Naaz, S. F., Iqbal, K. and Lamba, H. S. (2011). Benzimidazole derivatives– an overview. *IJRPC*, 1(3), 565-574.
- [4] Demirayak, I., Kayagil, I. and Yurttas, L. (2011). Microwave supported synthesis of some novel 1,3-diarylpyrazino[1,2-a]benzimidazole derivatives and investigation of their anticancer activities. *Eur J Med Chem*, 46(1), 411-6. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.11.007>
- [5] Tuncbilek, M., Kiper, T. and N. Altanlar, N. (2009). Synthesis and in vitro antimicrobial activity of some novel substituted benzimidazole derivatives having potent activity against MRSA. *Eur J Med Chem*, 44(3), 1024-33. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.06.026>
- [6] Desai, G. D. and Desai, K. R. (2006) Green route for the heterocyclization of 2-mercaptobenzimidazole into beta-lactam segment derivatives containing -CONH- bridge with benzimidazole: Screening in vitro antimicrobial activity with various microorganisms. *Bioorg Med Chem*, 14(24), 8271-8279. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2006.09.017>
- [7] Mobinikhaledi, A., Foroughifar, N., Kalhor, M. and Mirabolfathy, M. (2009). Synthesis and antifungal activity of novel 2-benzimidazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones. *J Heterocycl Chem*, 47, 77-80. <https://doi.org/10.1002/jhet.264>
- [8] Mentеше, E., Yılmaz, F., Baltaş, N., Bekircan, O., & Kahveci, B. (2015). Synthesis and antioxidant activities of some new triheterocyclic compounds containing benzimidazole, thiophene, and 1,2,4-triazole rings. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 30(3), 435-41. <https://doi.org/10.3109/14756366.2014.943203>.
- [9] Kohler, P. (2001). The biochemical basis of anthelmintic action and resistance. *Int J Parasitol*, 31(4), 336-45. [https://doi.org/10.1016/s0020-7519\(01\)00131-x](https://doi.org/10.1016/s0020-7519(01)00131-x).
- [10] Refaat, H. M. (2010). Synthesis and anticancer activity of some novel 2-substituted benzimidazole derivatives. *Eur J Med Chem*, 45(7), 2949-56. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.03.022>
- [11] Mentеше, E., Yılmaz, F., Emirik, M., Ülker, S. and Kahveci, B. (2018). Synthesis, molecular docking and biological evaluation of some benzimidazole derivatives as potent pancreatic lipase inhibitors. *Bioorg Chem*, 76, 478-486. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.12.023>
- [12] Yadagiri, B., Gurralla, S., Bantu, R., Nagarapu, L., Polepalli, S., Srujana, G. and Jain, N. (2015). Synthesis and evaluation of benzosuberone embedded with 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole moieties as new potential anti proliferative agents. *Bioorg Med Chem Lett*, 25(10), 2220-4.

- <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2015.03.032>.
- [13] Zoumpoulakis, P., Camoutsis, C., Pairas, G., Soković, M., Glamočlija, J., Potamitis, C., & Pitsas, A. (2012). Synthesis of novel sulfonamide-1,2,4-triazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,3,4-oxadiazoles, as potential antibacterial and antifungal agents. Biological evaluation and conformational analysis studies. *Bioorg Med Chem*, 20(4), 1569-83. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.12.031>.
- [14] Mentеше, E., Ülker, S. and Kahveci, B. (2015). Synthesis and Study of alpha-Glucosidase Inhibitory, Antimicrobial and Antioxidant Activities of Some Benzimidazole Derivatives Containing Triazole, Thiadiazole, Oxadiazole, and Morpholine Rings. *Chem Heterocycl Compd*, 50(12), 1671-1682. <https://doi.org/10.1007/s10593-015-1637-1>.
- [15] Karaali, N. and Mentеше, E. (2016). Synthesis and study of antitumor activity of some new 2-(4-methoxybenzyl)-1H-benzimidazole derivatives bearing triazole, oxadiazole and ethanol moiety. *Rev Roum Chim*, 61(3), 187-192.
- [16] Mentеше, E., Bektas, H., Emirik, M., Bilgin Sökmen, B. and Kahveci, B. (2017). Synthesis and molecular docking study of some 5,6-dichloro-2-cyclopropyl-1H-benzimidazole derivatives bearing triazole, oxadiazole, and imine functionalities as potent inhibitors of urease. *Bioorg Med Chem Lett*, 27(13), 3014- 3018. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.05.019>
- [17] Yılmaz, F., Mentеше, E. and Baltaş, N. (2017). Synthesis and antioxidant evaluation of some novel benzimidazole derivatives containing a triazole nucleus. *Lett Drug Des Discovery*, 14(2), 201-208. <https://doi.org/10.2174/1570180813666160609082633>.
- [18] El-Masry, A. H., Fahmy, H. H. and Abdelwahed, H. A. (2000). Synthesis and Antimicrobial Activity of Some New Benzimidazole Derivatives. *Molecules*, 5(12), 1429-1438. <https://doi.org/10.3390/51201429>
- [19] Barot, K. P., Manna, K. S., & Ghate, M. D. (2017). Design, synthesis and antimicrobial activities of some novel 1,3,4-thiadiazole, 1,2,4-triazole-5-thione and 1,3-thiazolan-4-one derivatives of benzimidazole. *J Saudi Chem Soc*, 21, 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.010>
- [20] Velik, J., Baliharova, V., Fink-Gremmels, J., Bull, S., Lamka, J. and Skalova, L. (2004). Benzimidazole drugs and modulation of biotransformation enzymes. *Research in Veterinary Science*, 76(2), 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.rvsc.2003.08.005>
- [21] Zerner B. (1991). Recent advances in the chemistry of an old enzyme, urease. *Bioorg Chem*, 19, 116–131. [https://doi.org/10.1016/0045-2068\(91\)90048-T](https://doi.org/10.1016/0045-2068(91)90048-T)
- [22] Sosa, V., Molin, T., Somoza, R., Paciucci, R., Kondoh, H. and Leonart, M. E. (2013). Oxidative stress and cancer: an overview. *Ageing Res Rev*, 12(1), 376-90. <https://doi.org/10.1016/j.arr.2012.10.004>.
- [23] Gumrukcuoglu, N. and Bilgin Sokmen, B. (2021). Synthesis and Antioxidant Activities of New 2-(4-methylphenylsulphonyl)-5-Aryl-1,3,4-Oxadiazole Compounds. *Erzincan University Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Journal of Science and Technology*, 14(1), 232-240. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.823431>.
- [24] Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1119-1200. <https://doi.org/10.1038/1811199a0>
- [25] Foye, W.O. (1995). *Cancer Chemotherapeutic Agents*. American Chemical Society. 1-212.

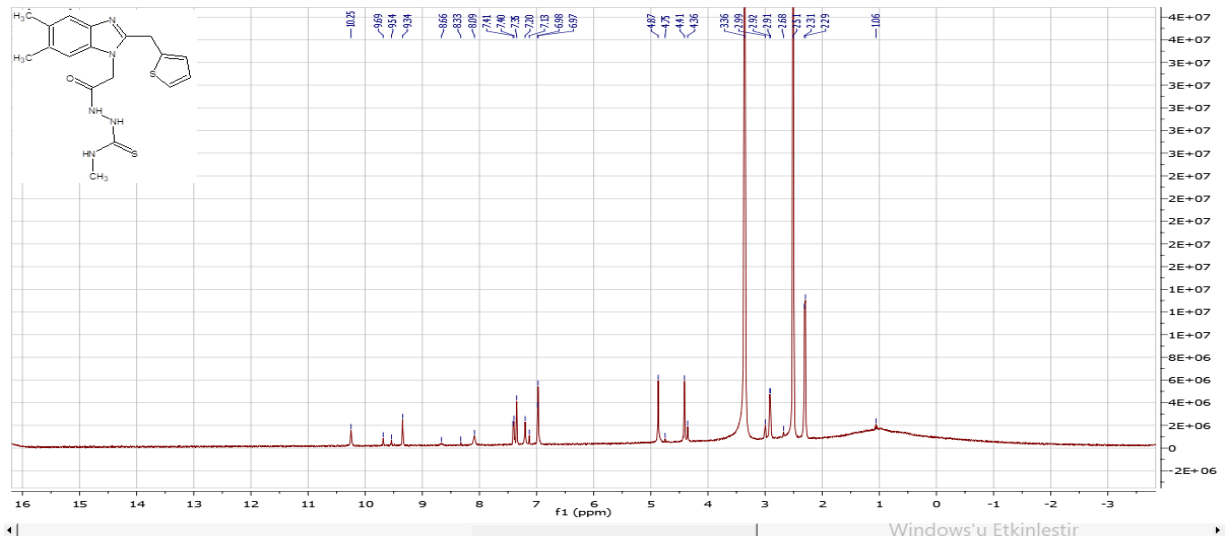
- [26] Mentese, E., Bektas, H., Ulker, S., Bekircan, O. and Kahveci, B. (2014). Microwave-assisted synthesis of new benzimidazole derivatives with lipase inhibition activity. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 29 (1):64-68. <https://doi.org/10.3109/14756366.2012.753880>.
- [27] Akgün, H., Gümrükçüoğlu, T. İ., Bektaş, H. and Bilgin Sökmen, B. (2023). Yeni Benzimidazol Bileşiklerinin Sentezi, Antioksidan ve Antiürez Aktiviteleri. *Doğu Karadeniz Sağlık Bilimleri Dergisi*, 2(2), 60-76. <https://doi.org/10.59312/ebshealth.1326437>
- [28] Van Slyke, D. D. V. and Archibald, R. M. (1944). Manometric, titrimetric, and colorimetric methods for measurement of urease activity. *Journal of Biological Chemistry*, 154(3), 623-642. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)71897-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)71897-8)
- [29] Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. and Berset, C., (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm.-Wiss. Technol.-Food Sci. Technol.*, 28, 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- [31] Koleva, I. I., van Beek T. A., Linssen, J. P. H., de Groot, A. and Evstatieva L. N. (2002). Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. *Phytochem. Anal.* 13(1), 8- 17. <https://10.1002/pca.611>.
- [31] Arnao, M. B., Cano, A. and Acosta, M. (2001). The hydrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity. *Food Chem.*, 73, 239–244. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00324-1).
- [32] Oyaizu, M. (1986). Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Japanese Journal of Nutrition and Dietetics*, 44(6), 307-315. <https://doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307>
- [33] Bilgin Sökmen, B., Serter, T., Çakır, D. & Bektaş, H. (2017). İlk Defa Sentezlenen Benzimidazol Türevlerinin Antioksidan Aktivitesinin İncelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 87-95. <https://doi.org/10.31466/kfbd.317706>



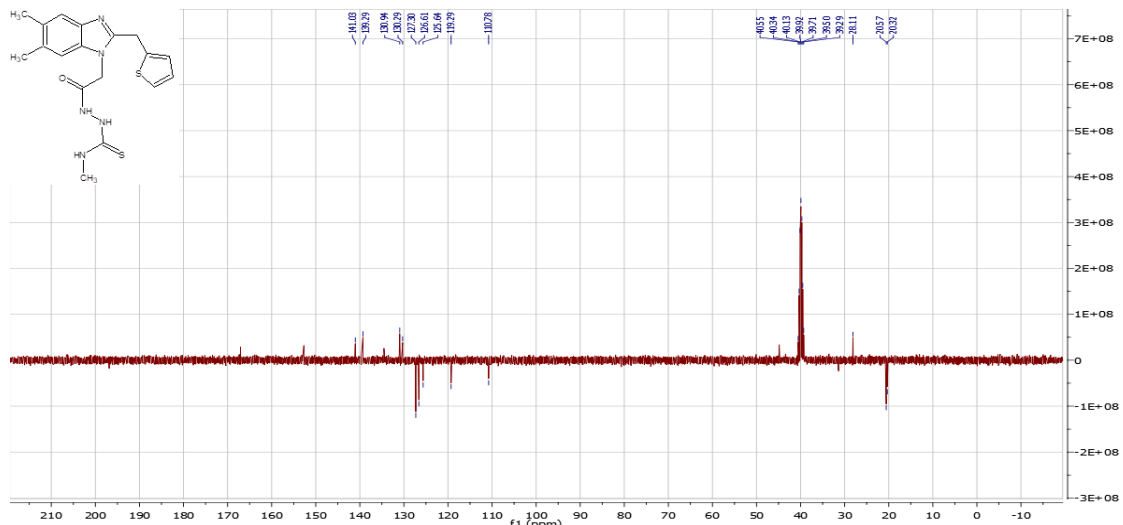
## EKLER

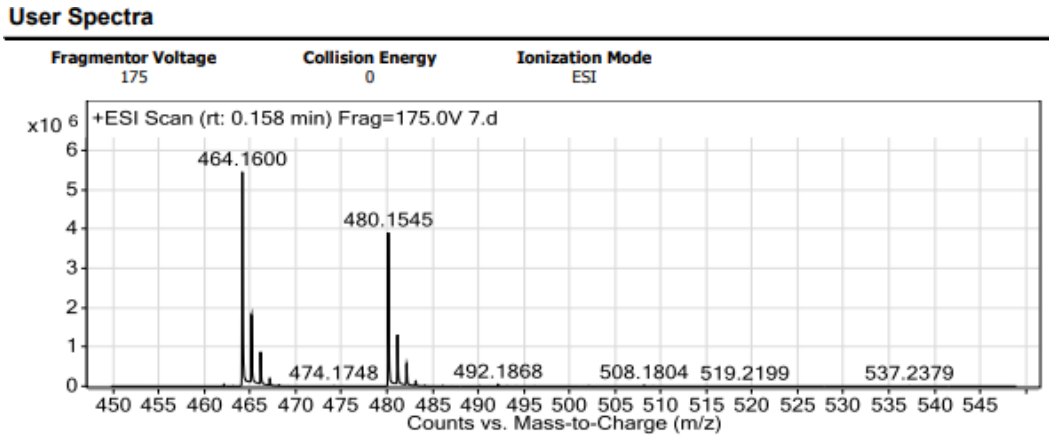


Şekil 2. 4a Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu

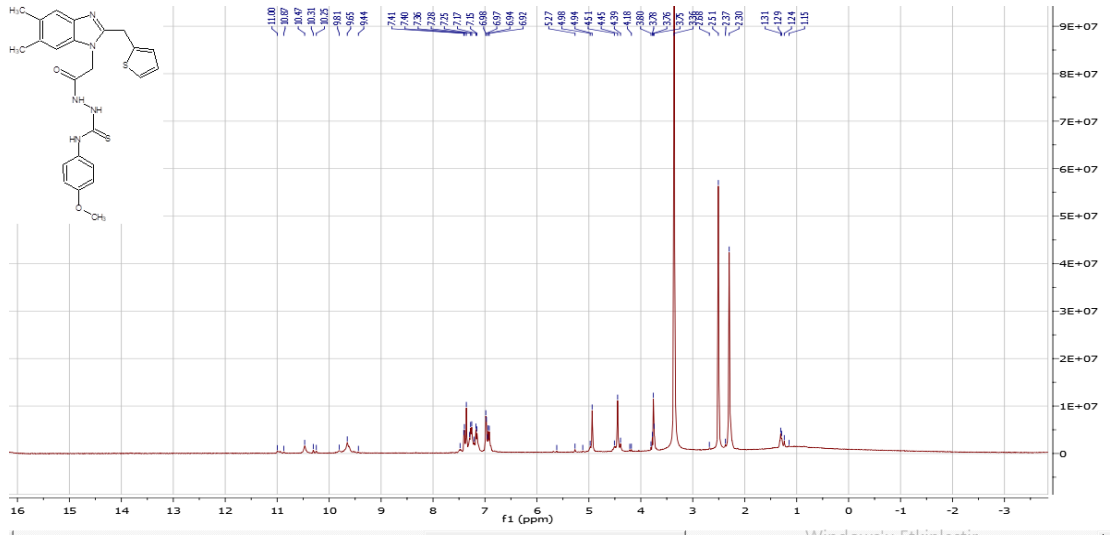


Şekil 3. 4a Numaralı Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>

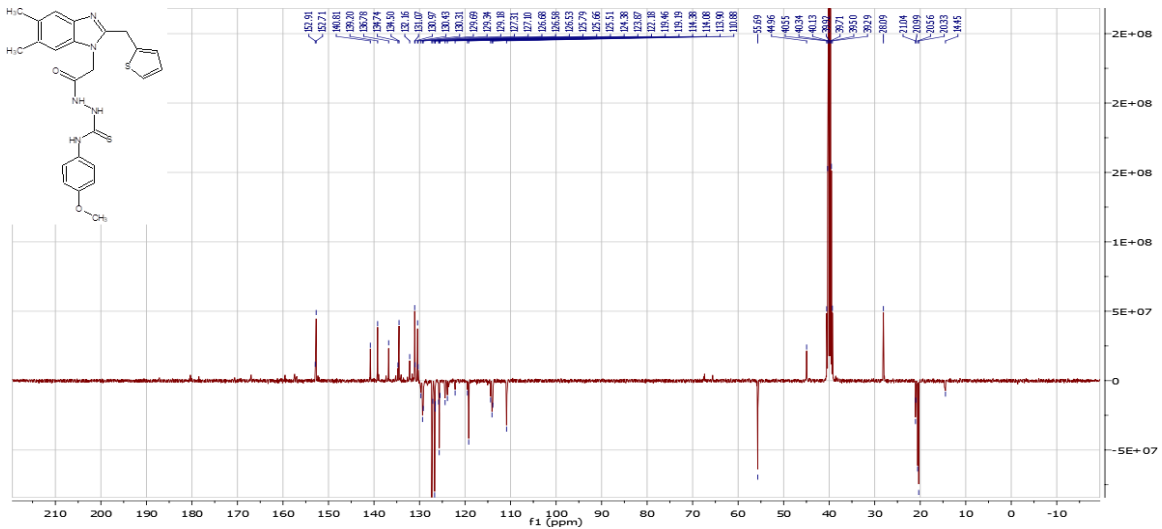




Şekil 5. 4b Numaralı Bileşiğin Kütle Spektromu

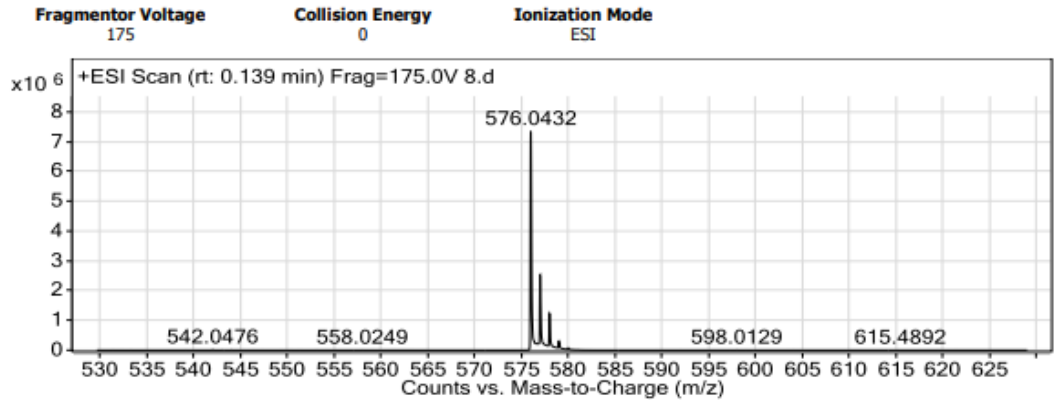


Şekil 6. 4b Numaralı Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Spektromu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>

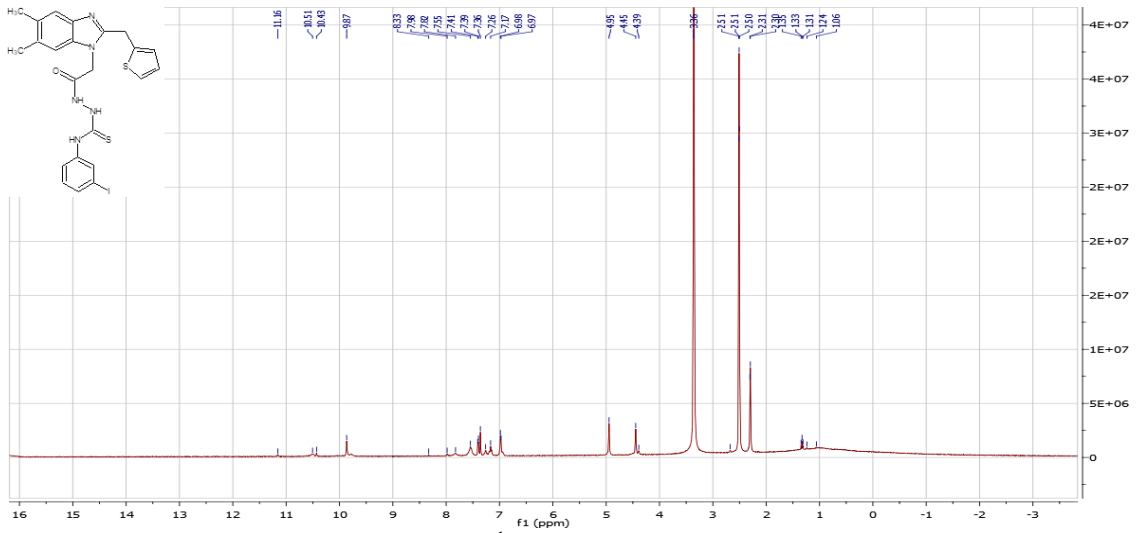


Şekil 7. 4b Numaralı Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR Spektromu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>

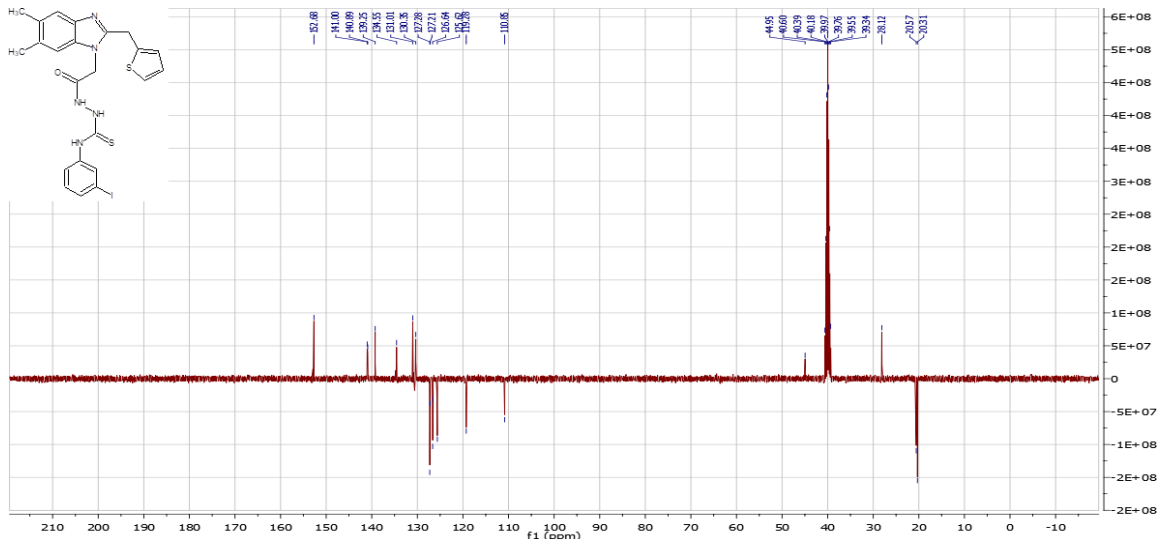
### User Spectra



Şekil 8. 4c Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu



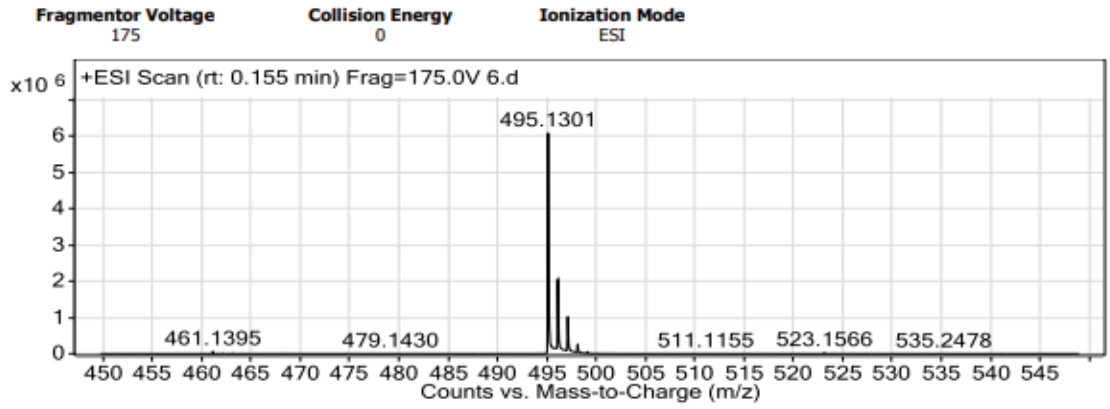
Şekil 9. 4c Numaralı Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>



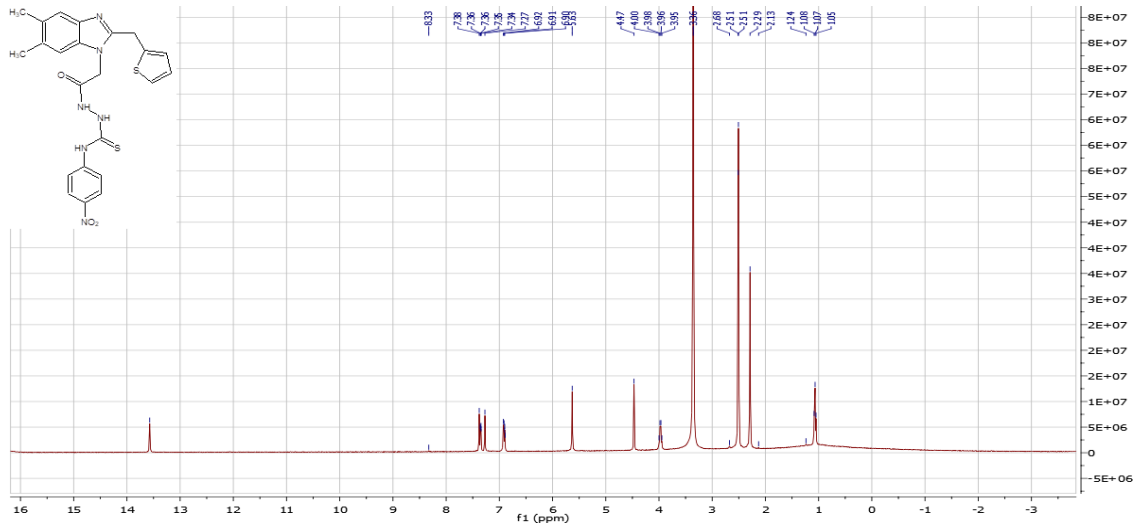
Şekil 10. 4c Numaralı Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>



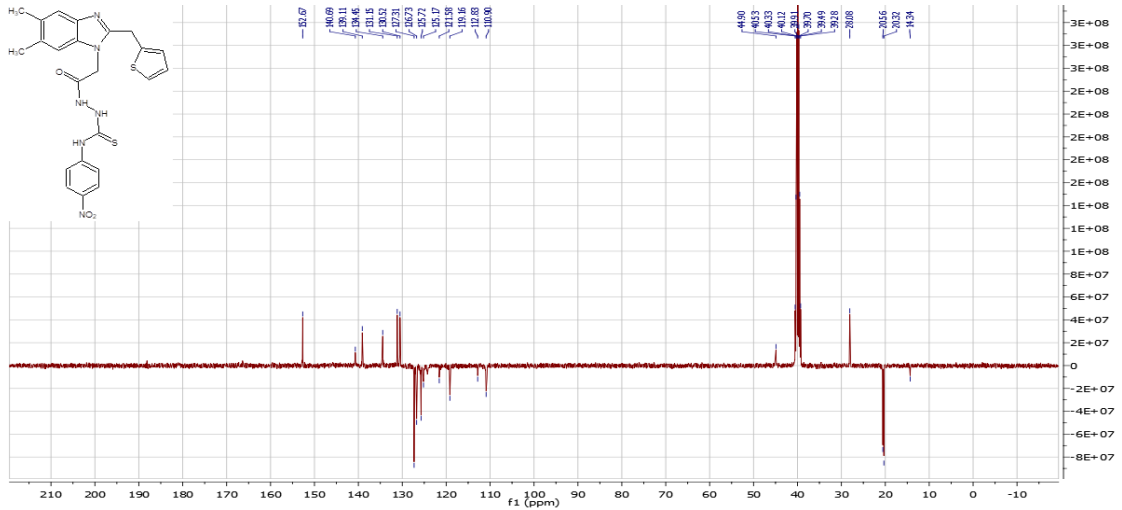
User Spectra



Şekil 14. 4e Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu



Şekil 15. 4e Numaralı Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>



Şekil 16. 4e Numaralı Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu, 100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>

## Farklı Çözeltiler ile Alüminyum Hidrolizinden Hidrojen Üretimi

İrem Akyıldız<sup>1\*</sup> , Sevim Yolcular Karaoğlu<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

<sup>2</sup>Kimya Mühendisliği, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

\*iremakyildzz@gmail.com

### Özet

Günümüzde enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda çevreye çok zararlı etkiler gözlenmektedir. Bu yüzden temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması doğamız için oldukça önemlidir. Hidrojen enerji kaynağı olarak kullanıldığında su gibi çevreyi kirletmeyen temiz yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı kategorisinde yer almaktadır. Bu çalışmada, alüminyum tozlarının farklı çözeltiler ile hidrojen üretimi hidroliz yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, su, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub> ve NaOH çözeltileri, 35-65°C sıcaklık aralığı, %0 ile %15 arası NaCl ilavesi, 5 ile 15 sa. arası alüminyum tozlarının öğütme süresi incelenmiştir. Öğütülmüş tozların mikroyapıları SEM ile karakterize edilmiştir. Deney sonuçlarına göre alkali çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, NaCl ilave miktarı ve öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı gözlemlenmiştir. En iyi hidrojen üretimi, 65°C, %15 NaCl, 15 sa. öğütme süresi ve 1 M NaOH çözeltisinde görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum ile hidrojen üretimi, Alkali çözeltiler, Alüminyum hidrolizi, Hidrojen üretim hızı, NaCl.

## Hydrogen Production from Aluminium Hydrolysis with Different Solutions

### Abstract

Today, fossil fuels are widely used as an energy source. As a result of the use of fossil fuels, very harmful effects on the environment are observed. Therefore, the use of clean and renewable energy sources is very important for our nature. When hydrogen is used as an energy source, clean by-products such as water don't pollute the environment. Therefore, it is in the category of clean and renewable energy source. In this study, hydrogen production of aluminium powders with different solutions was carried out by the hydrolysis method. In the study, water, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub> and NaOH solutions, 35-65°C temperature range, 0% to 15% NaCl addition, 5 to 15 h aluminium powders milling time were investigated. The microstructures of the milled powders were characterized by SEM. According to the results of the experiments, it was observed that the hydrogen generation rate increased as the alkaline solution concentration, temperature, NaCl addition amount and milling time increased. The best hydrogen production was seen at 65°C, 15% NaCl, 15 h milling time and 1 M NaOH solution.

**Keywords:** Hydrogen production with aluminium, Alkaline solutions, Aluminium hydrolysis, Hydrogen production rate, NaCl.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtlar büyük ölçüde kullanım alanına sahiptir. Fosil yakıtların çevreye oldukça olumsuz etkileri bulunmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı ile emisyonlar artarak hava kirliliği, asit yağmurları, iklim değişiklikleri gibi çevreyi oldukça tahrip edici etkilere neden olabilmektedir. Bu yüzden fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları geliştirilmektedir. Bu yenilenebilir enerji kaynağına hidrojen örnek gösterilebilmektedir. Hidrojen, yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağı olduğu için oldukça önem arz etmektedir. Böylece temiz bir enerji kaynağı sağlanabilmektedir. Şimdilerde çok kullanılan fosil yakıtların yerine temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yer alması atmosfer için olumlu sonuçlanacaktır. Çevre dostu bir enerji kaynağı olan hidrojenin kullanımı ile gelecek nesillerin daha sağlıklı yaşamasına katkıda bulunulabilmektedir. Zararlı sera gazı emisyonları salan fosil yakıtların aksine, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında doğaya sıfır emisyonlu ve yan ürün olarak sadece su çıkan temiz bir enerji kaynağı kullanılmış olmaktadır [1-3]. Alkali sulu çözeltilerle birlikte hidrojen üretimi çalışmaları yürütülebilmektedir [4].

Alüminyum doğada en çok bulunan üçüncü elementtir. Alüminyum hidrojen üretimi için kullanıldığında verimli sonuçlar elde edilebilmektedir. Alüminyumun korozyona direnci sebebiyle üzerinde oluşturduğu oksit film tabakası, hidrojen üretimini kesintiye uğratabilmektedir. Alüminyumun sadece su ile tepkimesinde bu oksit film oluşumu engellenemeyebilmektedir. Fakat su yanında alkali çözeltiler kullanıldığında oksit film tabakasını ortadan kaldırarak hidrojen üretimine devam edilebilmektedir [5]. Alüminyum tozlarından daha iyi hidrojen üretimi sağlanabilmektedir. Bunun nedeni alüminyumun tane boyutu azaldıkça yüzey alanı arttığı için korozyona maruz kalan aktif yüzey artmaktadır [2]. Böylece toz olmayan kaba taneli alüminyum ile karşılaştırıldığında toz olan alüminyumun hidrojen üretimi hızı artış göstermektedir.

Çalışmalar incelendiğinde hidrojen verimini etkileyen birçok parametrelerin olduğu sonucuna varılmaktadır. Bunlar; metalin başlangıç miktarı, metalin boyutu, metalin ön işlem süreçleri, reaktörde karıştırma miktarları, reaksiyon sıcaklıkları, alkali çözeltilerin konsantrasyonları ve cinsi gibi parametreler olmaktadır. KOH, NaOH ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hidroksitlerinin hidrojen üretim verimi bir çalışmada incelenip kıyaslama yapıldığında NaOH alkali çözeltisinin alüminyumla daha hızlı tepkimeye girdiği bulunmuştur [3].

Porciúncula et al., (2012), farklı boyuttaki alüminyum, farklı reaksiyon sıcaklıkları ve NaOH ve KOH alkali çözeltilerinin alüminyum hidrolizindeki etkisini incelediğinde tüm bu faktörlerin hidrojen üretim verimini değiştirdiğini ve NaOH alkali çözeltisinin hidrojen üretiminde daha hızlı ve verimli sonuç gösterdiği sonucuna varmıştır [6]. Aynı zamanda Irankhah & Salem (2018) NaOH alkali çözeltisinin konsantrasyon artışı ve reaksiyon sıcaklık miktarının artışıyla hidrojen veriminde artış olduğunu, Yang et al., (2019) NaOH alkali çözeltisini incelediğinde konsantrasyon artışıyla hidrojen veriminde artış olduğunu gözlemlemiştir [7,8]. Ma et al., (2012) daha küçük alüminyum parçacıklarının daha yüksek miktarda hidrojen ürettiğini bulmuştur [9]. Martínez et al., (2005) NaOH alkali çözeltisini incelediğinde konsantrasyon artışıyla hidrojen üretimi hacminin ilişkili olduğunu görmüştür [10]. Zhao et al., (2011) Al-Ca alaşımından bilyalı öğütme yöntemiyle hidrojen üretildiğinde, hidrojen üretiminin nispeten daha düşük olduğunu fakat NaCl katkısı yapıldığında hidrojen verimini arttırabileceğini belirtmiştir. Ayrıca hidrojen üretimini arttırmada etkili parametreler olarak Ca miktarının artması, bilyalı öğütme süresinin artması ve NaCl katkı oranının artması gösterilebilmektedir [11]. Phung et al., (2018) farklı tür sular ve farklı derişimlerde NaOH alkali çözeltisi ile farklı partikül boyutlarında alüminyumdan hidrojen üretimini incelemiştir. Çalışmalarında distile su, musluk suyu, deiyonize su ve ultra saf su kullanılmıştır. NaOH derişimi 0.2 M ile 1 M arasında, alüminyum partikül boyutu ise 45 µm ile 500 µm arasında değişiklik göstermiştir. Distile suyun kullanımının hidrojen üretim hızını arttırdığı görülmüştür. Buna ek olarak, NaOH derişimi arttıkça hidrojen üretiminin arttığı görülmüştür. NaOH derişiminin artmasıyla hidrojen üretiminin artmasının nedeni, alkali çözelti konsantrasyon değeri yükseldiği zaman alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit filmini çözmek

için çözeltide hidroksit iyonunun artması gösterilebilmektedir. Alüminyum partikül boyutu küçüldüğünde, yüzey alanı arttığı için reaksiyona girecek alan artmakta ve hidrojen üretimi artış göstermektedir. Buna ek olarak daha küçük partikül boyutu, alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit filmin çözünmesinin artışına katkıda bulunmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı en yüksek hidrojen üretim değeri, 45 µm boyutundaki alüminyum, distile su ve 1 M NaOH alkali çözeltisinde görülmüştür [5]. Wang et al., (2011) hidrojen üretiminde tuz kullanımının alüminyum yüzeyini aktif hale getirdiğini ve dolayısıyla reaksiyonu hızlandırmaya katkıda bulunduğunu belirtmiştir [12]. Ayrıca çözeltideki tuz miktarı ne kadar fazla olursa reaksiyona girme süresi o kadar azalır dolayısıyla reaksiyonun hidrojen üretim verimine ulaşması hızlanır [5].

Bu çalışmanın amacı, alüminyum tozlarının su ve alkali çözeltilerle hidrolizi sağlanarak temiz bir enerji kaynağı olan hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesidir. Toz halinde alüminyum ve uygun koşullarda alkali sulu çözeltiler kullanarak, verimli bir hidrojen üretiminin gerçekleştirebileceği ve hidrojenin temiz bir enerji kaynağı olarak daha yaygın kullanılabilmesinin gösterilmesi amaçlanmaktadır. Alüminyum bilyalı değirmen ile küçük taneli tozlara öğütüldüğünde yüzey alanı artmakta ve dolayısıyla alüminyumun hidrolizi için reaksiyona girecek alanda artış gerçekleşmektedir. Böylece hidrojen üretim verimi de artmaktadır. Ayrıca alkali çözeltiler kullanıldığında alüminyumun yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakası çözünmekte, böylelikle hidrojen üretiminin devamlılığı sağlanarak hidrojen üretim verimi de artış göstermektedir. Çalışmada Al-NaCl tozlarının öğütülmesi, bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su, NaOH, KOH ve Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltileri, 35-65°C sıcaklık aralığı, %0 ile %15 arası NaCl ilavesi, 5 ile 15 sa. arası alüminyum öğütme süresi incelenmiştir. Öğütülmüş tozların mikroyapıları SEM cihazı ile karakterize edilmiştir. Sıcaklık, NaCl ilavesi oranı, bilyalı öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızında artış gözlemlenmiştir. En iyi hidrojen üretim değeri, 65°C, %15 NaCl, 15 sa. öğütme süresi ve 1 M NaOH çözeltisinde görülmüştür.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışma yüksek lisans tezi için yapılmış olup deneylerde Al (60 µm, Sigma Aldrich), NaCl (Merck, %98 saflıkta), NaOH (Sigma Aldrich), KOH (Sigma Aldrich), Mg(OH)<sub>2</sub> (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Alüminyum farklı oranlarda NaCl ilavesiyle bilyalı değirmende öğütülmüştür. Deneylerde 1 g öğütülmüş toz karışımı kullanılmıştır. Al-NaCl tozlarının öğütülmesi, bilya-toz oranı 20:1 oranında ve 200 rpm dönüş hızı ile bir QM-3SP4 planetary bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi için paslanmaz çelik vialler ve 10 mm çapında bilyalar kullanılmıştır. Öğütme süreleri 5, 10 ve 15 saat olarak uygulanmıştır. NaCl ilaveleri %0 (ilave yok), %5, %10, %15 olmak üzere farklı oranlarda yapılmıştır.

Hidrojen üretimi cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. Deneyler için 35-65°C sıcaklık aralığı, saf su ve NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltileri kullanılmıştır. Reaktör içinde bulunan çözeltiler istenilen sıcaklığa geldiğinde alüminyum tozlarının ilavesi yapılarak hidrojen üretimine başlanmıştır. Cam reaktördeki tozlar, deney süresi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Su dolu beher içerisine yerleştirilen ters çevrili büret ile üç boyunlu cam reaktör arasında plastik boru ile bağlantı kurulmuştur. Hidrojen gazı çıkışı ile birlikte büretteki su miktarı yer değiştirmek suretiyle zamana bağlı değişiklik göstermiştir. Deneylerde hidrojen çıkışı 15 dakikalık süre boyunca gözlenmiş ve değerler kaydedilmiştir. Hidrojen üretim hızı, Al-NaCl toz karışımının gramı başına dakikada üretilen hidrojen hacmidir.





Şekil 1. Deney düzeneği

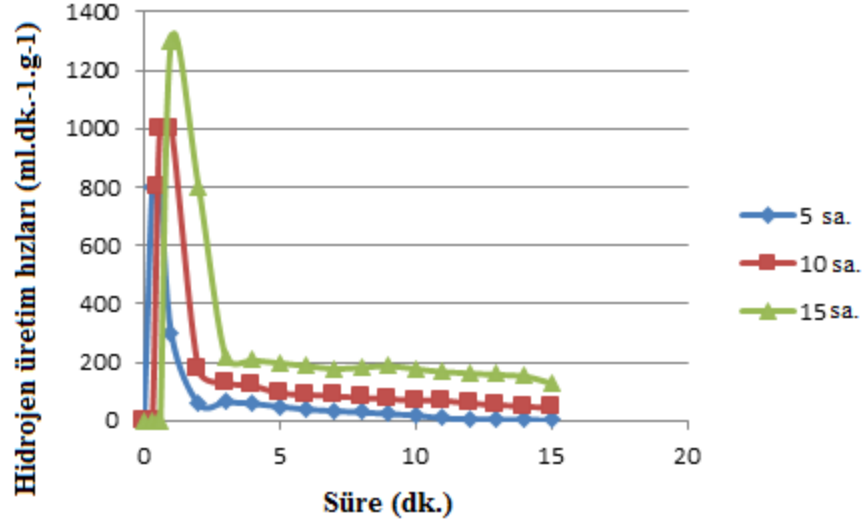
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneyel çalışmalarda alüminyumun farklı öğütme süreleri ve öğütülme sırasında farklı oranlarda NaCl ilavesi, değişen sıcaklık aralığı, farklı çözelti tipleri gibi parametreler incelenmiştir. Al-NaCl tozlarının öğütülmesi, bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Su, NaOH, KOH ve  $Mg(OH)_2$  çözeltileri, 35-65°C sıcaklık aralığı, %0 ile %15 arası NaCl ilavesi, 5 ile 15 saat arası alüminyum öğütme süresi incelenmiştir. Öğütülmüş tozların SEM analizleri incelenmiştir. Tablo 1’de alüminyum ve %15 NaCl ilavesinin farklı öğütme sürelerinde, 65°C sıcaklık ve 1 M NaOH çözeltisi için zamana bağlı hidrojen üretim hızları görülmektedir.

Tablo 1. 5, 10 ve 15 saat öğütme süreleri için zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre (dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (5 sa.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (10 sa.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (15 sa.)
0	0	0	0
0.3	800	0	0
0.5	800	800	0
0.6	800	1000	0
1	300	1000	1300
2	60	175	800
3	65	130	220
4	60	120	210
5	50	95	200
6	40	90	190
7	35	85	180
8	30	80	185
9	25	75	190
10	20	70	180
11	10	70	170
12	7	60	165
13	5	55	160
14	4	50	155
15	3	45	130

Şekil 2’de, Tablo 1’den alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 2. 5, 10 ve 15 saat öğütme süreleri için hidrojen üretim hızları

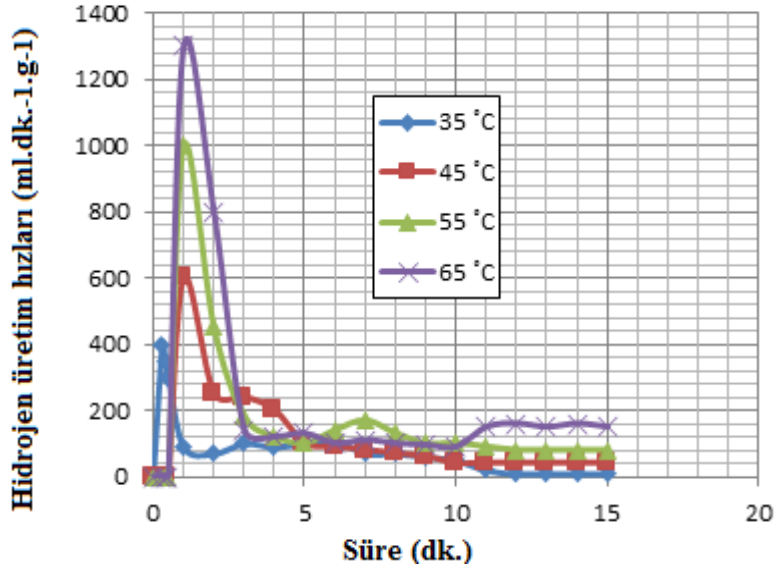
Deney koşulları, alüminyum ve %15 NaCl ilavesi, 65°C sıcaklık, 1 M NaOH çözeltisi ve 5 sa. ile 15 sa. aralığında öğütme süreleri olduğunda, Şekil 2’de görüldüğü gibi 15 saat öğütme süresinde en yüksek hidrojen üretim hızı görülmüştür. Hidrojen üretim hızları sırasıyla; 5 saat öğütme süresi için 800 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, 10 saat öğütme süresi için 1000 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, 15 saat öğütme süresi için ise 1300 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızı artış göstermiştir. Öğütme süresinin artması ile birlikte alüminyumun tane boyutu küçülmekte yüzey alanı artmaktadır ve dolayısıyla alüminyumun su ile tepkimeye girecek yüzeyi arttığı için hidrojen üretim hızı da artış göstermiştir.

Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 1 M NaOH ve 35-65°C sıcaklık aralığında yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 2’deki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

Tablo 2. 35-65°C sıcaklık aralığı için zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre (dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (35 °C)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (45 °C)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (55 °C)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (65 °C)
0	0	0	0	0
0.3	400	0	0	0
0.4	350	0	0	0
0.5	300	0	0	0
1	90	600	1000	1300
2	70	250	450	800
3	100	240	180	140
4	90	200	120	120
5	100	100	100	130
6	110	90	140	100
7	70	80	170	110
8	70	70	130	100
9	60	60	100	95
10	50	40	100	90
11	20	40	90	150
12	10	40	80	160
13	10	40	80	150
14	10	40	80	160
15	10	40	80	150

Şekil 3’de, Tablo 2’den alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



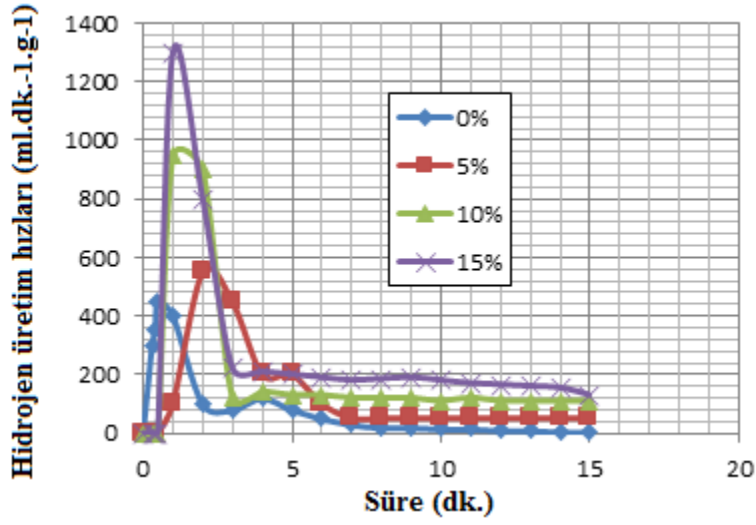
Şekil 3. 35-65°C sıcaklık aralığı için hidrojen üretim hızları

Alüminyum-%15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme süresi, 1 M NaOH çözeltisi ve 35-65°C sıcaklık aralığını içeren deney koşullarına bakıldığında, Şekil 3’te görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim hızı 65°C sıcaklığında 1300 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızları sırasıyla; 35°C’de 400 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, 45°C’de 600 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, 55°C’de 1000 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, 65°C’de 1300 ml.dk.<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça hidrojen üretim hızı artış göstermiştir. Alüminyum NaCl ilavesi olmadan ve %5, %10 ve %15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme, 1 M NaOH, 65°C sıcaklığında yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 3’teki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

Tablo 3. %0, %5, %10 ve %15 NaCl ilavesinin zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre (dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (%0)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (%5)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (%10)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (%15)
0	0	0	0	0
0.3	300	0	0	0
0.4	350	0	0	0
0.5	450	0	0	0
1	400	100	950	1300
2	100	550	900	800
3	80	450	120	220
4	120	200	140	210
5	80	200	130	200
6	50	100	130	190
7	30	50	120	180
8	20	50	120	185
9	20	50	120	190
10	15	50	110	180
11	15	50	120	170
12	10	50	110	165
13	10	50	110	160
14	5	50	110	155
15	5	50	110	130

Şekil 4'te, Tablo 3'ten alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 4. %0, %5, %10, %15 NaCl ilavesi için hidrojen üretim hızları

Alüminyum NaCl ilavesi olmadan ve %5, %10 ve %15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme, 1 M NaOH, 65°C sıcaklığında yapılan deney koşullarına bakıldığında, Şekil 4'te görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim hızı %15 NaCl ilavesinde  $1300 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızları sırasıyla; %0 NaCl ilavesiz için  $450 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , %5 NaCl ilavesinde  $550 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , %10 NaCl ilavesinde  $950 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , %15 NaCl ilavesinde  $1300 \text{ ml.dk.}^{-1}.\text{g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. NaCl ilavesi arttıkça hidrojen üretimi artış göstermiştir. NaCl alüminyum ile birlikte öğütüldüğünde kesici görev gördüğü ve tane boyutunu küçülttüğü için hidrojen üretimi hızına katkı sağlayabilmektedir. Ayrıca NaCl alüminyum yüzeyinin hava ile temasını keserek dolayısıyla pasif oksit tabaka oluşumunu yavaşlatarak hidrojen üretimi hızına katkı sağlayabilmektedir.

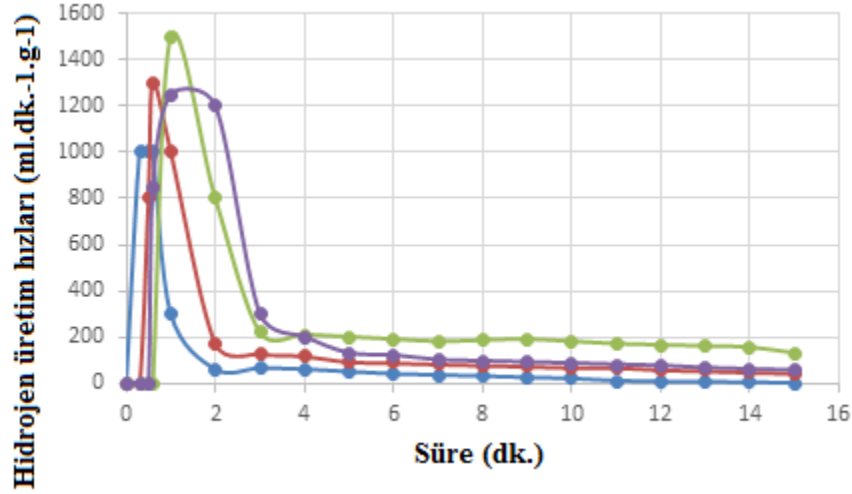
Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, saf su ve KOH, NaOH ve  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  çözeltileri ile yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 4'teki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

Tablo 4. Saf su ve farklı çözelti tiplerinin zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre(dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (saf su)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (KOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (NaOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )
0	0	0	0	0
0.3	1000	0	0	0
0.5	1000	800	0	0
0.6	1000	1300	0	850
1	300	1000	1500	1250
2	60	175	800	1200
3	65	130	220	300
4	60	120	210	200
5	50	95	200	130
6	40	90	190	120
7	35	85	180	100
8	30	80	185	95
9	25	75	190	90
10	20	70	180	85
11	10	70	170	80

12	7	60	165	75
13	5	55	160	65
14	4	50	155	60
15	0.3	45	130	55

Şekil 5'te, Tablo 4'ten alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 5. Saf su ve KOH, NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltilerin hidrojen üretim hızları

Alüminyum-%15 NaCl ilavesi, 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, her biri 1'er molar NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub> çözeltileri ve saf su ile yapılan deney koşullarına bakıldığında, Şekil 5'te görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim hızı NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde görülmüştür. Saf suyla yapılan deneydeki hidrojen üretim hızı, alkali çözeltilerle yapılan deneye kıyasla düşük kalmıştır. Bunun nedeni hidroliz reaksiyonu sırasında zamanla alüminyum yüzeyinde pasif oksit tabakası oluşmaktadır. Bu da alüminyumun hidrolizini engelleyerek hidrojen üretimini kesintiye uğratmaktadır. Fakat alkali çözeltiler kullanarak alüminyumun yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın çözünmesini sağlayarak reaksiyonun devamlılığı bir süre daha sağlanabilmektedir. Böylece hidrojen üretim hızını da olumlu yönde etkileyebilmektedir.

Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, 0.1 M NaOH, 0.5 M NaOH ve 1 M NaOH ile yapılan deneyler incelendiğinde Tablo 5'teki hidrojen üretim hızları elde edilmiştir.

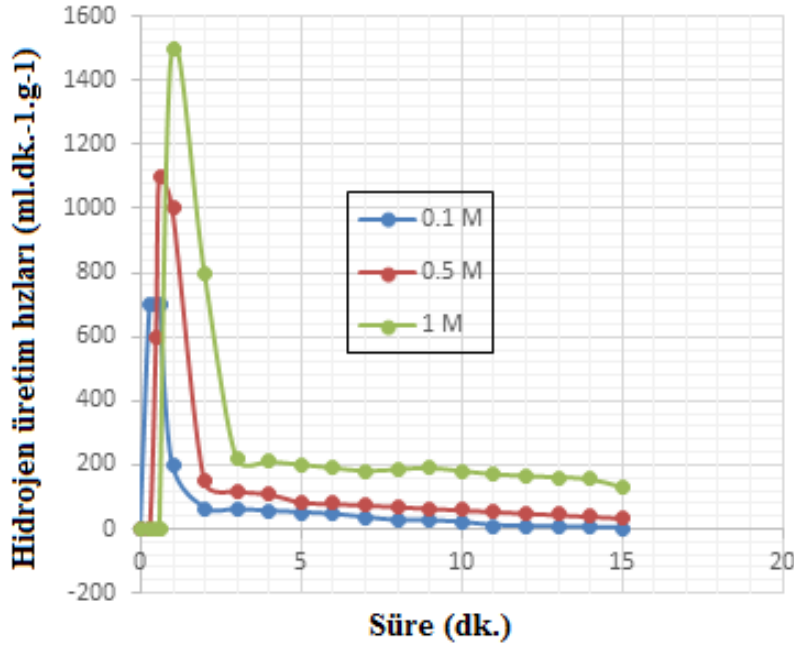
Tablo 5. 0.1 M, 0.5 M ve 1 M NaOH için zamana bağlı hidrojen üretim hızları

Süre(dk.)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (0.1 M NaOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (0.5 M NaOH)	Hidrojen üretim hızı (ml.dk. <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) (1 M NaOH)
0	0	0	0
0.3	700	0	0
0.5	700	600	0
0.6	700	1100	0
1	200	1000	1500
2	65	150	800
3	60	120	220
4	55	110	210
5	50	85	200
6	45	80	190
7	35	75	180
8	25	70	185
9	25	65	190

10	20	60	180
11	10	55	170
12	7	50	165
13	5	45	160
14	4	40	155
15	2	35	130

Şekil 6'da, Tablo 5'den alınan verilere göre çizilen grafik gösterilmektedir.

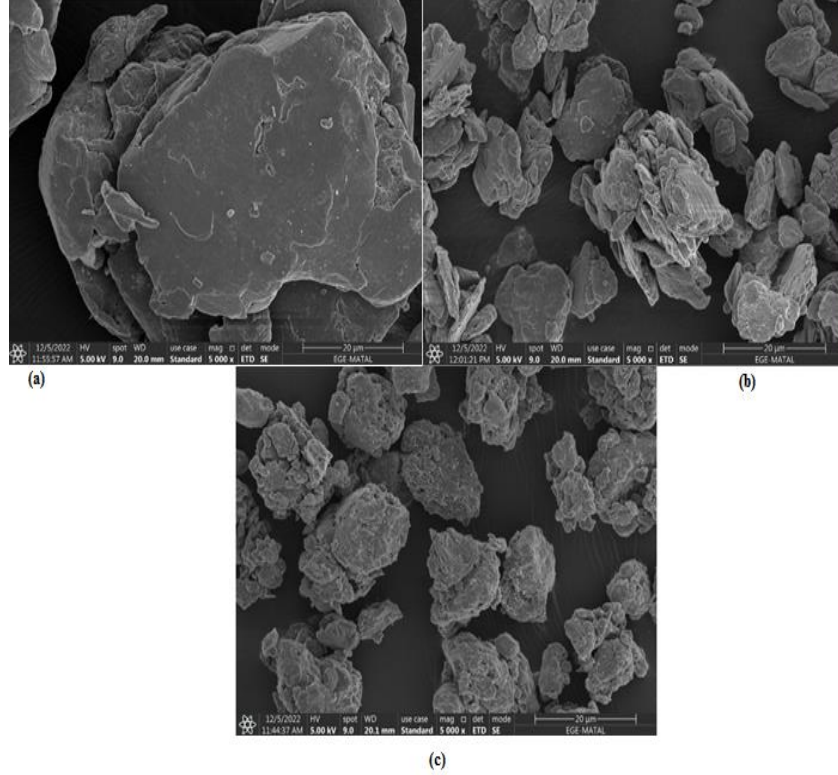
Alüminyum ve %15 NaCl ilavesi 15 sa. öğütme, 65°C sıcaklık, 0.1 M NaOH, 0.5 M NaOH ve 1 M NaOH ile yapılan deney koşullarına bakıldığında, Şekil 6'da görüldüğü gibi en yüksek NaOH konsantrasyonunda yani 1 M NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde maksimum hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır. NaOH konsantrasyonu arttıkça hidrojen üretim hızı artış göstermiştir. NaOH gibi alkali çözeltilerin konsantrasyonu arttığında alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın çözünme miktarı da artacağı için hidrojen üretim hızı da artış gösterebilmektedir. Fakat NaOH aşındırıcı olduğu için, yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığında hidrojen üretim hızı artış gösterse bile pek tercih edilmemektedir.



Şekil 6. 0.1 M, 0.5 M ve 1 M NaOH için hidrojen üretim hızları

Çeşitli çalışmalar incelendiğinde; Katsoufis et al., (2020), Al-6061 alaşımı, 20°C sıcaklık ve 5 M KOH çözeltisi ile yaptığı deneylerde 66.7 ml.dk.<sup>-1</sup> değerine ulaşan yüksek seviyelerde hidrojen üretimi elde etmiştir [2]. Irankhah et al., (2018), yaptığı çalışmada Al-NaCl ilavesi, %0.5'den %2'ye yükseldiğinde 40 sa. öğütme süresi için Al-su reaksiyonundan hidrojen üretimi 42 ml.dk.<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> değerinden 1140 ml.dk.<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> değerine yükselmiştir. Al-ağırlıkça %2 NaCl ilavesinde 65-80°C sıcaklık aralığında Al-su reaksiyonundan hidrojen üretimi 96.5 ml.dk.<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> değerinden 235 ml.dk.<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> değerine yükselmiştir [7]. Soler et al., (2007), 0.1 g Al folyo kullanarak çeşitli sıcaklık değerleri ve NaOH, KOH çözeltileriyle yapılan deneyler incelendiğinde en iyi hidrojen üretim değeri 348 Kelvin 5 M NaOH çözeltisiyle 3.23 dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> dk.<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> Al olarak bulunmuştur. Ayrıca aynı sıcaklık ve konsantrasyonda yapılan deneyler incelendiğinde NaOH alkali çözeltisi, KOH alkali çözeltisinden bir miktar yüksek oranda hidrojen üretimi gösterdiği gözlemlenmiştir [13]. Tüm çalışmalar incelendiğinde yapılan deneylerde, değişen parametreler ve uygulanan farklı deney koşulları ile üretilen hidrojen miktarının değişiklik gösterebileceği sonucuna varılabilmektedir. NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde hidrojen üretim miktarının artışı bu çalışmada da benzer şekilde görülmüştür.

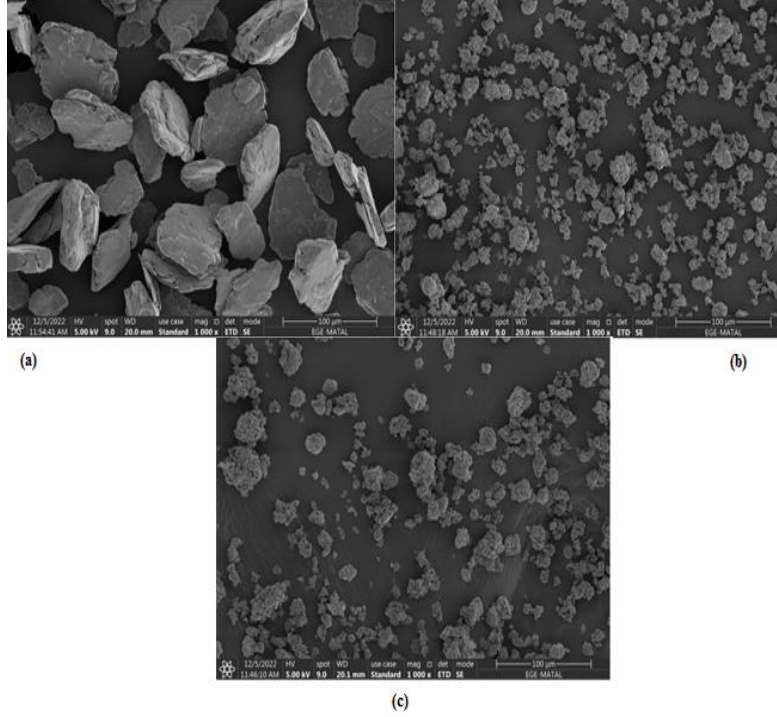
Öğütme süresinin ve NaCl ilavelerinin mikroyapı ve tane boyutuna etkilerini daha iyi anlamak amacıyla Al-NaCl tozları, Thermo Scientific Apreo S SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı ile karakterize edilmiştir. Şekil 7’de 15 sa. öğütme süresi ve farklı oranlarda NaCl ilaveleri için 5000 x büyütme ile SEM mikroyapı görüntüleri incelenmiştir.



Şekil 7. Farklı NaCl oranlarında 15 sa. öğütme süresi için SEM analizi görüntüleri: sırasıyla (a) Al-%5 NaCl ilavesi, (b) Al-%10 NaCl ilavesi (c) Al-%15 NaCl ilavesi

Şekil 7’de görüldüğü gibi NaCl ilavesi yüzdesi arttıkça öğütme etkileri daha iyi görülmüştür. 20 µm ölçek skalasında tane boyutlarının düştüğü görülmektedir. Al-%15 NaCl tozunda 20 µm ölçekte öğütme etkileri daha iyi görülmüş yaklaşık 2-3 µm civarına gelmiştir. Tuz yüzdesinin artmasıyla tozlar daha da küçülmüş ve daha fazla girinti çıkıntı oluşmuştur. Böylece hidroliz için reaksiyona girecek daha fazla yüzey alanı sağlamıştır. Bu da hidrojen üretimi için olumlu etki yaratmaktadır.

Şekil 8’de Al ve %15 NaCl ilavesi, 5, 10 ve 15 sa. öğütme süresi için 1000 x büyütme ile SEM mikroyapı görüntüleri incelenmiştir. Şekil 8’de görüldüğü gibi NaCl ilavesi aynı olduğunda öğütme sürelerinin etkisi incelenmiştir. 100 µm ölçek skalasında tane boyutlarının düştüğü görülmektedir. 15 sa. öğütme için 100 µm ölçekte öğütme etkileri daha iyi görülmüş yaklaşık 2-3 µm civarına gelmiştir. Öğütme süresi arttıkça daha küçük toz parçacıkları oluşmakta ve daha fazla reaksiyon yüzeyi oluşmaktadır. Bunun sonucunda da daha yüksek hidrojen üretim hızı oluşmaktadır. Öğütme süresi arttıkça hidrojen üretim hızı artmaktadır.



Şekil 8. Al ve %15 NaCl ilavesi için SEM analizi görüntüleri: sırasıyla (a) 5 saat, (b) 10 saat, (c) 15 saat öğütme süreleri için

#### 4. SONUÇ

Alüminyum aktif bir metal olduğu için alüminyumun kullanımı ile hidrojen üretimi sağlanabilmektedir. Al tozlarının bilyalı değirmende öğütülmesi ile Al daha küçük tozlara dönüşmekte ve böylece Al yüzeyinde oluşan çatlaklar, girinti ve çıkıntılar ile yeni yüzeyler oluşmaktadır. Bu yüzeyler daha fazla reaksiyona girecek yüzey alanı anlamına gelmekte ve hidrojen üretim hızı artmaktadır. Fakat alüminyumun hidrolizi yöntemiyle hidrojen üretiminde sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sorun alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabaka olmaktadır. Bu tabaka alüminyumun hidrolizini bir süre sonra kesintiye uğratmaktadır. Bu durumu engellemek için alkali çözeltilerin kullanımı sağlanabilmektedir. Saf suyun yanında alkali çözeltilerin kullanımı, alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın çözünmesini sağlayarak hidrojen üretiminin devamlılığını sağlamaktadır. Böylece hidrojen üretimi verimini arttırmaktadır. Alkali çözeltilerin konsantrasyonu ile birlikte reaksiyon sıcaklığının artışı da alüminyum yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakanın oluşumunu yavaşlatarak hidrojen üretimini arttırmaktadır. Fakat alüminyum yüzeyinde pasif oksit tabakanın oluşumunu ne kadar geciktirsek de bir süre sonra oluşması kaçınılmaz olduğu için hidrojen üretimi duracaktır. Amaç, bu pasif oksit tabakanın oluşmasını mümkün olduğunca geciktirerek hidrojen üretiminin devamlılığını sağlayıp, hidrojen üretimi verimini arttırmaktır. Alüminyum ile birlikte NaCl kullanıldığında bilyalı öğütme sırasında katı sert tuz parçacıkları kesici görev alarak Al parçacıklarının küçülmesini sağlayabilmektedir, böylece Al daha küçük tozlara dönüşmekte ve hidroliz için daha fazla yüzey alanı oluşturarak hidrojen üretimini olumlu etkilemektedir. Ayrıca alüminyumun su ile hidrolizinden önce ve öğütme işlemi sırasında, tuz tabakası alüminyumun hava ile temasından koruyan inhibitör tabaka olarak görev yapabilmektedir. Böylece Al yüzeyinde pasif oksit tabakanın oluşmasını yavaşlatarak hidrojen üretimini olumlu etkilemektedir. Hidroliz reaksiyonunda NaCl'ün su ve alkali çözelti içinde çözünmesi de hidrojen üretim hızının artmasını sağlamaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı alüminyum tuz oranı arttıkça hidrojen üretimi artış göstermiştir. Sonuçlara bakıldığında en iyi hidrojen üretimi, Al ve %15 NaCl, 15 sa. öğütme süresi, 65°C sıcaklık, ve 1 M NaOH çözeltisiyle yapılan deneyde görülmüştür. Çevresel açıdan hiçbir zararlı etkisi olmayan bu tür çalışmaların artması ve geliştirilmesi ile hidrojen enerjisinin birçok alanda kullanımı sağlanabilecektir.




## 5. TEŞEKKÜR BÖLÜMÜ

Bu çalışma, yüksek lisans tezi için yapılmış olup Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından mali olarak desteklenmiştir. (Proje no: 24190)

## REFERANSLAR

- [1] Bolt, A., Dincer, I., & Agelin-Chaab, M., 2020, Experimental study of hydrogen production process with aluminum and water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(28), 14232-14244.
- [2] Katsoufis, P., Doukas, E., Politis, C., Avgouropoulos, G., & Lianos, P., 2020, Enhanced rate of hydrogen production by corrosion of commercial aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(18), 10729-10734.
- [3] Wang, H. Z., Leung, D. Y., Leung, M. K. H., & Ni, M., 2009, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(4), 845-853.
- [4] Ambaryan, G. N., Vlaskin, M. S., Dudoladov, A. O., Meshkov, E. A., Zhuk, A. Z., & Shkolnikov, E. I., 2016, Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17216-17224.
- [5] Phung, K. K., Sethupathi, S., & Piao, C. S., 2018, Production of H<sub>2</sub> from aluminium/water reaction and its potential for CO<sub>2</sub> methanation. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 140, No. 1, p. 012020). IOP Publishing.
- [6] Porciúncula, C. B., Marcilio, N. R., Tessaro, I. C., & Gerchmann, M., 2012, Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29, 337-348.
- [7] Irankhah, A., Fattahi, S. M. S., & Salem, M., 2018, Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 15739-15748.
- [8] Yang, H., Zhang, H., Peng, R., Zhang, S., Huang, X., & Zhao, Z., 2019, Highly efficient hydrolysis of magnetic milled powder from waste aluminum (Al) cans with low-concentrated alkaline solution for hydrogen generation. *International Journal of Energy Research*, 43(9), 4797-4806.
- [9] Ma, G.-L.; Dai, H.-B.; Zhuang, D.-W.; Xia, H.-J.; Wang, P., 2012, Controlled hydrogen generation by reaction of aluminum/sodium hydroxide/sodium stannate solid mixture with water. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (7), 5811–5816.
- [10] Martínez, S. S.; Benítez, W. L.; Gallegos, A. A. Á.; Sebastian, P. J., 2005, Recycling of aluminum to produce green energy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 88 (2), 237–243.
- [11] Zhao Z, Chen X, Hao M., 2011, Hydrogen generation by splitting water with Al–Ca alloy, *Energy*, 36 (5), 2782-2787.
- [12] Wang, H. W., Chung, H. W., Teng, H. T., & Cao, G., 2011, Generation of hydrogen from aluminum and water—effect of metal oxide nanocrystals and water quality. *International journal of hydrogen energy*, 36(23), 15136-15144.
- [13] Soler, L., Macanás, J., Munoz, M., & Casado, J., 2007, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of power sources*, 169(1), 144-149.

## Bulanık TOPSIS ve Bulanık AHP Yöntemleri ile Risk Analizi Örneği

Hasan İsci<sup>1\*</sup> , Zehra Baykara<sup>1</sup> , Buğrahan Tülüce<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Endüstri Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>İnşaat Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

\*hasan.isci@std.yildiz.edu.tr

### Özet

Birçok klasik risk analizi yöntemi, subjektif ve gözlemsel değerlendirmeleri içerir. Özellikle iş kazaları ve ramak kala olayların kaydedilmediği, operasyonlar ve süreçler hakkında tarihsel bilginin bulunmadığı durumlarda, yapılan analizler kişiden kişiye farklılık gösterebilir. Bu nedenle, yapılan analizleri daha matematiksel ve sayısal bir şekilde ifade etmek, analizin doğruluğu ve doğrulaması açısından daha verimli bir çalışma sağlamaktadır. Bu nedenle risk analizlerinde çok kriterli karar verme metotları kullanılmaya başlanmıştır. Çok kriterli karar verme yöntemleri popülerlik kazanmış ve uygulamalarda ve çalışmalarda kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden popüler olanlardan ikisi de AHP ve TOPSIS'tir. Bu çalışmada, park ekipmanları üreten bir şirket için risk analizi gerçekleştirilmiştir. Tehlike tanımlamaları ve risklerin analizi için 5x5 matris yöntemi kullanılmıştır. Tespit edilen tehlikelerden on adeti çalışmanın örneklemini oluşturmaktadır. Risk analizi yapılırken uzman görüşleri dikkate alınmıştır. Tehlikelerin seçilmesinde risk türleri dikkate alınmıştır. Belli başlı risk türlerinden fiziksel, kimyasal, ergonomik, psikolojik riskler örnek olarak alınmıştır. Tehlikelerin skorlanmasında kullanılan değişkenler olasılık ve şiddet olarak seçilmiştir. Tüm yöntemler bu değişkenler kullanılarak uygulanmıştır. Ardından elde edilen veriler kullanılarak Bulanık TOPSIS ve Bulanık AHP metotlarıyla değerlendirme yapılmıştır. Bulanık Çok Kriterli Karar Verme yöntemlerinden en çok tercih edilen AHP ve TOPSIS 'in uygulama adımları açıklanmıştır. Değerlendirme sonuçları her bir yöntem için karşılaştırılmıştır. On tehlikenin her biri için skorlarına göre öncelik sıralaması tablo halinde sunulmuştur. Sonuçlara göre tehlikeler önemlerine göre sıralanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bulanık TOPSIS, Bulanık AHP, L-tipi matris, Bulanık küme kuramı

## Example of Risk Analysis with Fuzzy TOPSIS And Fuzzy AHP Methods

### Abstract

Many classical risk analysis methods involve subjective and observational assessments. Especially in cases where work accidents and near misses are not recorded and historical information about operations and processes is not available, the analysis may differ from person to person. For this reason, expressing the analysis more mathematically and numerically provides a more efficient study in terms of accuracy and verification of the analysis. For this reason, multi-criteria decision-making methods have started to be used in risk analysis. Multi-criteria decision-making methods have gained popularity and are used in applications and studies. Two of the popular methods are AHP and TOPSIS. In this study, a risk analysis was performed for a company manufacturing playground equipment. A 5X5 matrix method was used for hazard identification and risk analysis. Ten of the identified hazards constitute the sample of the study. Expert opinions were taken into consideration during the risk analysis. Risk types were taken into account in the selection of hazards. Physical, chemical, ergonomic, and psychological risks were taken as examples of the main risk types. The variables used in scoring the hazards were chosen as probability and severity. All methods were applied using these variables. Then, Fuzzy TOPSIS and Fuzzy AHP methods were used to evaluate the data obtained. The application steps of AHP and TOPSIS, which are the most preferred fuzzy multi-criteria decision-making methods, are explained. The evaluation results are compared for each method. For each of the ten hazards, the priority ranking according to their scores is presented in a chart. According to the results, the hazards are ranked according to their importance.

**Keywords:** Fuzzy TOPSIS, Fuzzy AHP, L-type matrix, Fuzzy set theory

## 1. GİRİŞ

Dünyada ve Türkiye’de, sanayileşme ve teknolojik ilerlemeye paralel olarak, işyerlerindeki çalışanların güvenliği ile ilgili ortak sorunlar gündeme gelmeye başlamıştır. Gelişen teknolojiyle birlikte çalışanlar, daha önce karşılaşmadıkları yeni risk ve tehlikelerle karşı karşıya kalmaktadır. Başlangıçta fazla önemsenmeyen bu sorunların işletmelerin çalışmasını tehlikeye sokması ve iş verimini olumsuz etkilemesi sonucu, sağlık ve güvenlikle ilgili tedbirlerin alınması gündeme gelmiştir. Her geçen gün iş kazalarıyla maddi ve manevi kayıpların büyük boyutlara ulaşması konunun önemini daha da artırmaktadır [1].

İşletmeler iş kazalarından korunmak ve ulusal mevzuata uymak için risk analizi yapmak veya yaptırmak zorundadır [2]. Çalışma kapsamında, park ekipmanları sektöründe risk önlemlerinin artırılması ve olası risk durumlarının saptanması önem taşımaktadır. Çalışmanın amaçlarından birisi de risk değerlendirmesi kavramını ve yöntemlerini tanıtmaktır. Bu çalışmada, park ekipmanları sektöründe meydana gelebilecek riskleri içeren mevcut L Tipi (5x5) Matris üzerinden 10 farklı risk seçilerek bu durumların risk analizini gerçekleştirilmesi amacıyla Bulanık AHP ve Bulanık TOPSIS yöntemleri kullanılmıştır. Bu iki yöntem, risk durumlarının önemini ve sonuçlarını değerlendirmek için Bulanık Mantığı ve Çok Kriterli Karar Verme yaklaşımını bir araya getirmektedir.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Gül, çalışmasında limanlarda karşılaşılan güvenlik sorunlarını ele almaktadır. Riskleri azaltmak ve kontrol etmek amacıyla bir risk değerlendirme çerçevesi önermektedir. Türkiye’deki bir uluslararası liman otoritesinde yapılan vaka çalışmasıyla, Bulanık Çok Kriterli Karar Verme yöntemleri olan B-AHP ve VIKOR kullanılarak tehlikelerin öncelik sıralaması belirlenmiştir. Önerilen çerçeve, risk faktörlerine ağırlık atama ve önceliklendirme sürecinde uzman görüşlerine bağımlılık eksikliği gibi bazı sorunları çözmekte ve limanlardaki risklerin değerlendirilmesine katkı sağlamıştır [3].

Liu ve Tsai ‘nin çalışmalarında, inşaat sektöründeki mesleki tehlikelerin azaltılması veya önlenmesine yönelik bir bulanık risk değerlendirme yöntemi önerilmektedir. Yöntem, inşaat unsurları, tehlike türleri ve tehlike sebepleri arasındaki ilişkileri temsil etmek için iki aşamalı Kalite Fonksiyon Dağılımı (QFD) tablolarını kullanmaktadır. Ayrıca, Bulanık Analitik Ağ Süreci (ANP) yöntemi kullanılarak önemli tehlike türleri ve tehlike sebepleri belirlenmektedir. Bulanık çıkarım yaklaşımına dayalı Hata Modları ve Etkileri Analizi (FMEA) ise tehlike sebeplerinin risk değerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Önerilen yöntem, bir telekom mühendislik şirketinde uygulanmış ve performans değerlendirmesi sonucunda, tehlike sebeplerinin tatmin edici risk değerlendirme değerleri ve ilgili iyileştirme stratejileri sağlayabileceği belirlenmiştir [4].

Zhang ve Zou’nun çalışmalarında bir hiyerarşi yapısı oluşturularak, JV (Joint Venture) projelerine ilişkin risk ortamının değerlendirilmesi için Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci (BAHP) modeli geliştirmiştir. Önerilen model, risk uzmanının bilgisini entegre ederek JV projelerindeki riskleri etkili bir şekilde ele almayı amaçlamıştır. Bu çalışmada, önerilen Bulanık AHP modelinin uygulanması için bir deneysel vaka çalışması kullanılmış ve modelin JV projelerindeki risklerle başa çıkmada etkili olduğu sonucuna varılmıştır [5].

Taylan, çalışmasında inşaat projelerinin belirsiz ve tamamlanmamış durumlardaki risklerini değerlendirmek için yeni analitik araçlar kullanmıştır. Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci (BAHP) ve Bulanık TOPSIS yöntemleri, projelerin risk önceliklerini belirlemek ve projeleri kategorize etmek için kullanılmıştır. AHP, inşaat projelerinin genel riskini değerlendirmek için ağırlıklandırma yaparken, TOPSIS yöntemi grup karar verme problemlerini çözmekte ve nitel verileri nicel ölçümlere dönüştürmüştür. Bu yeni metodolojiler, inşaat projelerinin genel risklerini değerlendirmek ve en düşük riskli projeyi seçmek için etkili bir yaklaşım sunmuştur [6].

Mızrak Özfırat'ın çalışması, modern bir risk analizi yöntemi olan Hata Modları ve Etkileri Analizi (FMEA) yöntemini, bulanık mantıkla birleştirerek her iki yaklaşımın avantajlarını bir araya getirmeyi amaçlamaktadır. Bu entegrasyon sayesinde FMEA sonuçları daha gerçekçi hale getirilmektedir. Geliştirilen yöntemde, FMEA 'da kullanılan olasılık, şiddet ve fark edilebilirlik kriterleri, Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci (BAHP) tekniğiyle bulanık önceliklendirme yöntemi ile ele alınmaktadır. Belirtilen riskler tüm üç kriter açısından değerlendirilir ve risklerin önem katsayıları elde edilir. Bu katsayılar, FMEA 'da tanımlanan tablolara çevrilerek risk öncelik sayıları (RÖS) hesaplanır. BAHP ve FMEA'nın birleştirilmesi, RÖS hesaplamalarının daha objektif, analistten bağımsız ve gerçekçi bir şekilde yapılmasını sağlar [7].

Yılmaz ve Şenol 'un çalışması 2 aşamadan oluşmaktadır: Tehlikelerin değerlendirilmesi ve bu tehlikelere yönelik önlemlerin değerlendirilmesidir. Bu süreçte, Bulanık Mantık ve Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) yöntemleri, geleneksel risk analizi yaklaşımının etkinliğini artırmak için risk analizi sürecine entegre edilmiştir. İlk aşamada, geleneksel risk analizinde kullanılan "olasılık" ve "şiddet" faktörlerine ek olarak "maliyet" faktörü de dahil edilmiş, faktör ağırlıkları Bulanık Analitik Hiyerarşi Süreci (BAHP) ile belirlenmiştir. Bu ağırlıklar kullanılarak tehlikeler, Bulanık-TOPSIS ile önceliklendirilmiştir. İkinci aşamada ise tehlikelerin faktör ağırlıkları kullanılarak önlemlerin öncelik sırası Bulanık-TOPSIS ile belirlenmiştir. Bu yaklaşımın önemi, risklerin yanı sıra önlemlerin de önceliklendirilmesidir. Önlemlerin önceliklendirilmesinde, tehlikeler için belirlenen faktör ağırlıkları dikkate alınmış; riskler ve önlemler bir arada değerlendirilmiştir [8].

Hacıbektaşoğlu vd.'nin çalışması, İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG) faaliyetlerine odaklanarak işyerlerindeki çalışanların iyi olma durumlarını sağlama amacını taşımaktadır. Bu çalışma, geleneksel Fine-Kinney yöntemini Bulanık Mantık temelli Çok Kriterli Karar Verme (ÇKKV) yöntemleri ile entegre ederek risk analizini geliştirmeyi amaçlamaktadır. Karar vericilere uygun dil terimleri kullanılarak daha anlamlı bir yöntem geliştirilmektedir. Olasılık, maruziyet ve ciddiyet kriterleri, güvenlik uzmanları tarafından B-SWARA ÇKKV yöntemi kullanılarak ağırlıklandırılmıştır. Bu ağırlıklar daha sonra tehlike önceliklendirmesi için B-VIKOR yöntemine entegre edilir. Çalışma, risk analizinde kriter ağırlıklamanın önemini vurgulayarak Bulanık Mantık temelli ÇKKV yöntemlerinin kullanımının insan kaynaklı hataları önemli ölçüde azaltmada önemli bir katkısı olduğunu göstermektedir. Hibrit yöntemin sonuçları geleneksel yaklaşımın sonuçlarıyla karşılaştırılmış, bu yeni entegre yaklaşımın potansiyel faydaları ortaya konmuştur [9].

Son olarak Çalık'ın yayını, çevresel düzenlemelere ve müşteri beklentilerine uyum sağlamak amacıyla şirketlerin tedarik zinciri yönetimi uygulamalarına çevresel faktörleri entegre etme gerekliliğine odaklanmaktadır. Yeşil Tedarik Zinciri (YTZ) stratejileri geliştirmek amacıyla şirketler, çeşitli riskler ve belirsiz faktörlerle karşılaşırken operasyonları aksatabilecek ve tedarik zinciri başarısını düşürebilecek risklerle karşı karşıyadır. Bu çalışma, belirsiz bir ortamda YTZ uygulamalarına ilişkin riskleri değerlendirmek için Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP), TOPSIS, VIKOR ve ARAS metodolojilerini birleştiren entegre bir karar alma yaklaşımı önermektedir. Türkiye'deki bir mobilya üretim şirketi üzerine yapılan bir vaka çalışmasıyla, Bulanık AHP yöntemi risk önceliklerini belirlerken, Bulanık TOPSIS, VIKOR ve ARAS yöntemleri bu önceliklere dayalı olarak tedarikçi risklerini değerlendirmektedir. Önerilen yaklaşım, stratejik karar alma süreçlerinde risk önemini anlamak ve farklı karar alma yöntemlerini değerlendirmek için sistematik araçlar sunmaktadır [10].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Bulanık Küme Teorisi

Bulanık küme teorisi, 1960'lı yıllarda Lotfi Zadeh tarafından geliştirilen bir matematiksel modeldir. Bu teori, belirsizlik içeren problemleri ele almak ve bu belirsizlik durumlarını matematiksel olarak ifade etmek için kullanılır. Bulanık küme teorisi, geleneksel kesin küme teorisi yerine belirsiz ve bulanık durumları ele alarak gerçek dünyadaki karmaşık sorunları çözmek için kullanılan bir araçtır.

Bulanık küme teorisi, elemanların tam olarak bir küme içinde veya dışında olmadığı durumları ele alır. Örneğin, "yüksek sıcaklık" gibi bir kavramı ele alalım. Geleneksel küme teorisi, bir elemanın ya yüksek sıcaklık içinde (1) ya da dışında (0) olduğunu söylerken, bulanık küme teorisi bir elemanın yüksek sıcaklığa ne kadar uyduğunu bir üyelik derecesiyle ifade eder. Bu üyelik derecesi 0 ile 1 arasında değişebilir ve elemanın kavramla ne kadar ilişkili olduğunu yansıtır. Örneğin, 0.8 üyelik derecesi, elemanın yüksek sıcaklık kavramıyla yüksek derecede ilişkili olduğunu gösterirken, 0.2 üyelik derecesi daha düşük bir ilişkiyi ifade eder [3].

### 3.2 Bulanık AHP Yöntemi

Literatürde pek çok bulanık AHP uygulaması mevcuttur. Bu uygulamalarda da farklı AHP yaklaşımları kullanılmıştır. Çeşitli araştırmacılar tarafından, bulanık kümeler kuramını ve hiyerarşik yapıyı kullanarak çok ölçütlü ortamda en iyi seçeneği belirlemeye veya seçenekleri sıralamaya yönelik çeşitli yöntemler sunulmuştur. Kıyaslama prosesinin bulanık doğasından dolayı karar vericiler ikili kıyaslamalarını sabit bir değer olarak belirlemektense, bir aralık üzerinde ifade etmeyi veya sözel olarak gerçekleştirmeyi tercih etmektedirler. Bu metodlar, bulanık küme teorisi kavramını ve hiyerarşik yapı analizini kullanarak bir alternatifin seçimini ve ağırlıklandırılmasına yönelik sistematik yaklaşımları içerir.

Bulanık küme teorisinin üçgensel bulanık sayılar metodu bu çalışma için uygun görülmüştür. Bir üçgen üyelik fonksiyonu, üç nokta ile tanımlanmaktadır. Bulanık üyelik dereceleri  $l$ ,  $m$ ,  $u$  sayıları ile ifade edilmektedir.  $L$  ve  $u$  üyelik fonksiyonunun sınırlarının uç noktalarını,  $m$  de üçgen bulanık sayının tepe noktasını yani yüksekliğini göstermektedir [11]. Aşağıda, Chang Bulanık AHP'de Meritebe Analizi Yöntemi ayrıntılı olarak anlatılacak ve risk analizi için uygulanacaktır [12].

$x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ , bir ölçüt kümesi  $U = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$ , bir amaç kümesi olsun. Chang'ın yöntemine göre, her bir ölçüt alınır ve her bir hedef için Meritebe Analizi uygulanır. Böylece her bir ölçüt için  $m$  tane meritebe analiz değerleri elde edilir. Bu değerler şu şekilde gösterilir.  $M_{g_i}^1, M_{g_i}^2, \dots, M_{g_i}^m$   $i = 1, 2, \dots, n$  Burada tüm  $M_{g_i}^j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ )'ler üçgensel bulanık sayılardır. Chang Meritebe Analizinin adımları şu şekilde sıralanabilir:

Adım 1: Ölçüt  $i$ 'ye göre bulanık sentetik meritebenin değeri şu şekilde tanımlanır.

$$S_i = \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \otimes \left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} \quad (1)$$

Buradaki  $\sum_{j=1}^m M_{g_i}^j$  değerini elde etmek için  $m$  meritebe analiz değerine aşağıda görüldüğü gibi bulanık toplama işlemi uygulanır.

$$\sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = \left( \sum_{j=1}^m l_j, \sum_{j=1}^m m_j, \sum_{j=1}^m u_j \right) \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = (\sum_{i=1}^n l_i, \sum_{i=1}^n m_i, \sum_{i=1}^n u_i) \quad (3)$$

Daha sonra aşağıdaki vektörün tersi şu şekilde elde edilir.

$$\left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n u_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n m_i}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n l_i} \quad (4)$$

Adım 2:  $M_2 = (l_2, m_2, u_2) \geq M_1 = (l_1, m_1, u_1)$ 'nin olabilirlik derecesi şu şekilde tanımlanır.

$$V(M_2 \geq M_1) = \sup_{y \geq x} [\min \mu_{M_1}(x), \mu_{M_2}(y)] \quad (5)$$

Denk olarak şu şekilde de ifade edilebilir:

$$V(M_2 \geq M_1) = hgt(M_1 \cap M_2) = \mu_{M_2}(d) \begin{cases} 1, & \text{eger } m_2 \geq m_1 \\ 0, & \text{eger } l_1 \geq u_2 \\ \frac{l_1 - u_2}{(m_2 - u_2) - (m_1 - l_1)} & \text{diğer} \end{cases} \quad (6)$$

Denk şekilde  $V(M_2 \geq M_1)$ 'i  $d$ ,  $\mu_{M_1}$  ve  $\mu_{M_2}$  arasındaki en yüksek keşişim noktası  $D$ 'nin ordinatı olmak üzere Şekil 1 'de görüldüğü gibi ifade edebiliriz.  $M_1$  ve  $M_2$ 'yi kıyaslayabilmek için  $V(M_2 \geq M_1)$  ve  $V(M_1 \geq M_2)$  değerlerinin her ikisi de gerekmektedir.

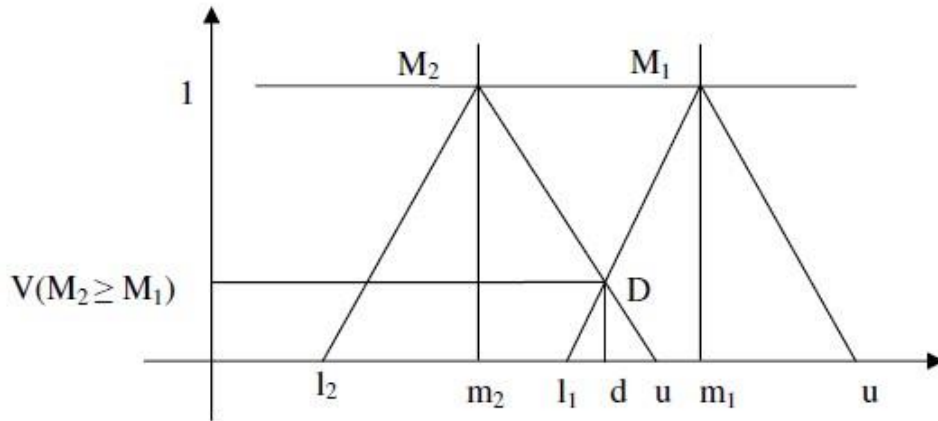
Adım 3: Bir konveks bulanık sayının  $k$  tane konveks bulanık sayıdan  $M_i = (i=1, 2, \dots, k)$  büyük olmasının olabilirlik derecesi şu şekilde tanımlanır.

$$V(M \geq M_1, M_2, \dots, M_k) = V[(M \geq M_1) \text{ ve } (M \geq M_2) \text{ ve } \dots \text{ ve } (M \geq M_k)] \quad (7)$$

$$= \min V(M \geq M_i), i = 1, 2, \dots, k \quad (8)$$

$$d'(A_i) = \min V(S_i \geq S_k) \quad (9)$$

olduğunu varsayalım,  $k = 1, 2, \dots, n; k \neq i$  için ağırlık vektörü aşağıda görüldüğü gibidir.



Şekil 1. M1 ve M2 arasındaki keşişim noktası [12]

$$W' = (d'(A_1), d'(A_2), \dots, d'(A_n))^T \quad (10)$$

Burada  $A_i (i = 1, 2, \dots, n)$   $n$  sayısı kadardır.

Adım 4: Normalize edilmiş ağırlık vektörleri, aşağıdaki gibidir. Burada  $W$ , bulanık olmayan bir sayıdır.

$$W = (d(A_1), d(A_2), \dots, d(A_n))^T \quad (11)$$

Bulanık AHP'de önceliklendirme yapılırken kullanılan dilsel ifadelerin tablosu Tablo 1'de verilmiştir [13].

Tablo 1. Dilsel ifadeler için bulanık sayılar [13]

İki alt elemanın göreceli önemi	Bulanık üçgen sayı	Tersine bulanık üçgen sayı
Eşit derecede önemli	1,1,1	1,1,1
1 ile 3 arasında yer alan ara değer	1,2,3	1/3, 1/2, 1
Biraz önemli	2,3,4	1/4, 1/3, 1/2
3 ile 5 arasında yer alan ara değer	3,4,5	1/5, 1/4, 1/3
Önemli	4,5,6	1/6, 1/5, 1/4
5 ile 7 arasında yer alan ara değer	5,6,7	1/7, 1/6, 1/5
Güçlü bir şekilde önemli	6,7,8	1/8, 1/7, 1/6
7 ile 9 arasında yer alan ara değer	7,8,9	1/9, 1/8, 1/7
Son derece önemli	9,9,9	1/9, 1/9, 1/9

### 3.3 Bulanık TOPSIS Yöntemi

Bulanık TOPSIS yönteminin temelini, seçilen alternatifin Bulanık Pozitif İdeal Çözümüne (BPÇ) en yakın ve Bulanık Negatif İdeal Çözümünden (BNÇ) ise en uzak mesafede olması oluşturur. Pozitif ideal çözüm, fayda kriterlerini maksimize eden ve zarar kriterlerini minimize eden çözüm olarak tanımlanırken, negatif ideal çözüm zarar kriterlerini maksimize eden ve fayda kriterlerini minimize eden çözüm olarak tanımlanır [14]. Risk analizi için belirlenmiş olan her bir risk faktörü, belirlenmiş olan risk seviyelerine göre bir sayısal değer ile ifade edilir. Örneğin, "şiddet" faktörü için belirlenmiş olan risk seviyeleri şunlardır: Çok Düşük, Düşük, Orta, Yüksek ve Çok Yüksek. Bu risk seviyeleri, sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 gibi sayısal değerlerle ifade edilir.

Belirlenmiş olan risk faktörleri ve risk seviyeleri bulanık kümeleme yöntemi ile bulanıklaştırılmalıdır. Bu adım, Bulanık TOPSIS yönteminin ana adımlarından biridir. Burada, her bir risk faktörü ve risk seviyesi için ağırlıklar belirlenir. Bulanıklaştırılmış veriler kullanılarak, karar matrisi oluşturulur. Bu matris, belirlenmiş olan risk faktörleri için her bir risk seviyesinin bulanık değerlerini içerir. Her bir risk faktörü için belirlenmiş olan ağırlıklar kullanılarak, normalize edilmiş değerler hesaplanır. Bu adım, her bir risk faktörü için ayrı ayrı yapılır.

Pozitif ve negatif ideal çözümler, normalize edilmiş değerlerin maksimum ve minimum değerleri kullanılarak belirlenir. Bir benzerlik ölçütü belirlenir. Belirlenmiş olan risk faktörleri için genellikle Öklid mesafesi kullanılır. Her bir risk faktörü için bulunan Öklid mesafesi, benzerlik skorlarına dönüştürülür. Benzerlik skorları kullanılarak, agregasyon matrisi oluşturulur. Bu matris, her bir risk faktörü için hesaplanmış olan benzerlik skorlarını içerir.

Son olarak, agregasyon matrisi kullanılarak risk faktörleri sıralanır ve sonuçlar değerlendirilir. Bu sıralama, en yüksek benzerlik skoruna sahip olan risk faktörünün en iyi seçenek olduğunu gösterir. Diğer risk faktörleri, bu faktöre göre ne kadar yakın olduklarına göre sıralanır. Karar kriterlerinin önem düzeylerinin değerlendirilmesinde kullanılan dilsel değişkenlerin üçgen bulanık sayı karşılıkları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Dilsel ifadeler için bulanık sayı tablosu [15]

Çok önemli	(9,10,10)
Önemli	(7,9,10)
Orta	(5,7,9)
Önemsiz	(3,5,7)
Çok Önemsiz	(0,1,3)

Kullanılan Vertex Metodu, bulanık sayılar arasındaki uzaklığın bulunmasında yararlanılan bir metottur. İki üçgen sayı arasındaki uzaklık vertex metodu kullanılarak şu şekilde hesaplanır [16].

$$\tilde{m} = (l, m, u), \quad \tilde{n} = (l_1, m_2, u_3) \quad (12)$$

$$d(\tilde{m}, \tilde{n}) = \sqrt{\frac{1}{3}[(l - l_1)^2 + (m - m_2)^2 + (u - u_3)^2]} \quad (13)$$

K tane karar vericiden oluşan,  $w_j^K$  'nın K'ncü karar vericinin değerlendirdiği karar kriterinin önem ağırlığını,  $x_{ij}^K$  'nin ise adayın kriter değerini (rating) gösterdiği bir grupta karar kriterlerinin önem ağırlıkları ve adayların kriter değerleri sırasıyla aşağıdaki formüllerle hesaplanır:

$$\tilde{w}_j = \frac{1}{K} [\tilde{w}_j^1(+) \tilde{w}_j^2(+) \dots (+) \tilde{w}_j^K] \quad (144)$$

$$\tilde{x}_{ij} = \frac{1}{K} [\tilde{x}_{ij}^1(+) \tilde{x}_{ij}^2(+) \dots (+) \tilde{x}_{ij}^K] \quad (15)$$

Sonraki aşama için, öncelikle herhangi bir Bulanık ÇKKV probleminin matrisi aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$\tilde{D} = \begin{matrix} & \begin{matrix} C_1 & C_2 & \dots & C_M \end{matrix} \\ \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_M \end{matrix} & \begin{bmatrix} \tilde{x}_{11} & \tilde{x}_{12} & \dots & \tilde{x}_{1n} \\ \tilde{x}_{21} & \tilde{x}_{22} & \dots & \tilde{x}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \tilde{x}_{m1} & \tilde{x}_{m2} & \dots & \tilde{x}_{mn} \end{bmatrix} \end{matrix}, \tilde{W} = [\tilde{w}_1 \tilde{w}_2 \dots \tilde{w}_n] \quad (16)$$

bulanık karar matrisi kullanılarak normalize edilmiş bulanık karar matrisi elde edilir. Bu matris  $\tilde{R}$  ile gösterilir ve

$$\tilde{R} = [r_{ij}]_{m \times n} \quad (17)$$

şeklinde oluşturulur.  $r_{ij}$  formülü ise,

$$\tilde{r}_{ij} = \left( \frac{a_{ij}}{c_j^*}, \frac{b_{ij}}{c_j^*}, \frac{c_{ij}}{c_j^*} \right), j \in B \quad (18)$$

şeklinde hesaplanır. Her bir karar kriterinin farklı önem ağırlığını göz önünde bulunduran ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi;

$$\tilde{V} = [\tilde{v}_{ij}]_{m \times n}, \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (16)$$

şeklinde oluşturulur. Burada,

$$\tilde{v}_{ij} = \tilde{r}_{ij}(\cdot) \tilde{w}_j \quad (17)$$

formülüyle hesaplanır. Bulanık Pozitif İdeal Çözüm (BPIÇ,  $A^*$ ) ve Bulanık Negatif İdeal Çözüm (BNIÇ,  $A^-$ ),

$$A^* = (\tilde{v}_1^*, \tilde{v}_2^*, \dots, \tilde{v}_n^*), \quad (18)$$

$$A^- = (\tilde{v}_1^-, \tilde{v}_2^-, \dots, \tilde{v}_n^-), \quad (19)$$

ile tanımlanır. Her bir alternatifin BPIÇ ve BNIÇ'ten uzaklığı sırasıyla,



$$d_i^* = \sum_{j=1}^n d(\tilde{v}_{ij}, \tilde{v}_j^*) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (20)$$

$$d_i^- = \sum_{j=1}^n d(\tilde{v}_{ij}, \tilde{v}_j^-) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (21)$$

formülleri kullanılarak hesaplanır. Burada  $d(\dots)$  iki üçgen bulanık sayı arasındaki uzaklığı göstermektedir ve uzaklık, vertex metodu kullanılarak bulunur. Uzaklıkların bulunmasının ardından adayların yakınlık katsayıları,

$$CC_i = \frac{d_i^-}{d_i^* + d_i^-} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (22)$$

formülü kullanılarak hesaplanır.

## 4. UYGULAMA

### 4.1 L Matris Tablosu

Uzmanlar ile beraber incelenen işyeri için tehlikeler belirlenmiş ve 5X5 Matris yöntemine göre risk analizi tablosu oluşturulmuştur. 5X5 metodunun sık kullanılan diğer bir ismi de L Tipi Matris metodudur. Oluşturulan tablodan on adet risk alınmıştır. Aşağıdaki Tablo 3'te listelenen riskler görülmektedir. L Tipi Matris metodunda tehlikelerin risk skorlaması yapılırken; olasılık ve şiddet skorları 5 puan üzerinden değerlendirilir. Sonrasında olasılık ve şiddet skoru çarpılarak risk puanı elde edilir. Elde edilen puana göre riske karşı önceliklendirme derecesi bulunur.

Tablo 3. L tipi matrise göre risk değerlendirilmesi

NO	FAALİYE T BİRİMİ	FAALİYE T	TEHLİKE	RISK	ETKİLENEMLER	RISK DEĞERLENDİRME			ÖNLEM	RISK DEĞERLENDİRME		
						OLASILIK	ŞİDDET	RISK		OLASILIK	ŞİDDET	RISK
1	İŞLETME ALANI	Yangın Algılama Sistemi	Duman algılama dedektörlerinin olmaması durumunda ortamda oluşacak yangının geç tespit edilmesi	Yanarak Çoklu Ölüm	Tüm Çalışanlar	5	5	25	Duman algılama dedektörleri bakım onarım, tesisi sağlanmalı ve yılda 1 kez periyodik bakımı yapılmalıdır.	1	5	5
2	İŞLETME ALANI	OFİS ÇALIŞMALARARI	Fazla Sürelerle Çalışma	iş kazası, yaralanma,	Tüm Çalışanlar	3	3	9	Uygulanacak fazla mesailerde çalışanın rızası alınmalı, ödenecek mesai ücretleri mevzuatta belirlenen olmalıdır.	1	3	3
3	İŞLETME ALANI	OFİS ÇALIŞMALARARI	aşırı iş baskısı/ zaman yönetimi eksikliği	iş kazası, yaralanma,	Tüm Çalışanlar	3	3	9	iş başlamadan önce iş planı oluşturulmalı ve sistematik olarak plana uyulmalıdır.	1	3	3
4	İŞLETME ALANI	ELLE TAŞIMA	Çalışanların fiziki yapısına uygun olmayan yükler taşınması	Eklem ve Bel Rahatsızlıkları, İskelet ve Kas Sistemi Rahatsızlıkları	Tüm Çalışanlar	3	4	12	Çalışanlar yapılacak iş konusunda fiziki yapıları uygun olmalı, uygun olmayan kaymaya müsaade eden ayakkabıları kullanılmamalıdır. Ergonomi ve elle taşıma işlerinde sağlık ve güvenliklerine tehdit eden risklere karşı eğitilmelidir.	1	4	4
5	İŞLETME ALANI	Elektrik	Elektrikle çalışan makine ve ekipmanların gövde topraklamalarının olmaması	Elektrik çarpması	Tüm Çalışanlar	4	5	20	Makinelerin gövde topraklamaları yapılarak görünür şekilde monte edilmelidir.	1	5	5

6	İŞLETME ALANI	Kimyasallar	Patlayıcı gaz karışım konsantrasyonu	Patlama, yangın, ölüm	tüm Çalışanlar	5	5	25	boya ve diğer kimyasalların msds formları temin edilmeli ve patlamadan korunma dökümanı hazırlanarak riskler minimize edilmelidir.	1	5	5
7	İŞLETME ALANI	Kimyasallar	kimyasallar için özel depolama alanının olmaması	yangın, patlama, iş kazası, ölüm	Tüm Çalışanlar	4	4	16	kullanılan kimyasallar sınıflarına göre ayrılmalı ve tecritli bir depo sistemi kurulmalıdır. Kimyasallara temasta kullanılacak solüsyon veya göz yımaka banyoları temin edilmelidir.	1	4	4
8	ATÖLYE ÇALIŞM ALARI	sütunlu matkap	operasyon noktası koruyucu eksikliği	iş kazası, yaralanma, ölüm	Tüm Çalışanlar	5	5	25	tüm sütunlu matkaplara operasyon noktası koruyucusu monte edilmelidir.	1	3	3
9	İŞLETME ALANI	Soyunma Odaları	Biyolojik etkenler	Bulaşıcı hastalıklar	Tüm Çalışanlar	5	4	20	1- Soyunma yerleri, çalışanların rahatça soyunup giyinmelerine elverişli genişlikte olmalıdır. 2- Soyunma yerleri, aydınlık, havalandırmaya elverişli ve soğuk mevsimlerde yeteri kadar ısıtılmış olmalı, temiz ve bakımlı bulundurulmalıdır. 3- Soyunma yerlerinde çalışanlar için, yeteri kadar elbise dolabı, sıra, sandalye, tabure ve benzeri eşya bulundurulmalıdır. 4- Soyunma yerlerindeki dolapların yüksekliği, 150 santimetreden aşağı olmamalı, temiz ve kirli giysiler için ayrı bölmeleri olmalı ve dolaplar kilitli olmalıdır.	1	4	4
10	OFİS ÇALIŞM ALARI	Ergonomik olmayan eşyaların kullanımı	Ergonomik olmayan oturma biçimi	İskelet ve kas sistemi rahatsızlıkları	Tüm Çalışanlar	3	4	12	Ergonomik koşullar konusunda çalışanlara eğitim verilmesi ve çalışma ortamının ergonomik koşullara göre düzenlenmesi gerekmektedir.	1	3	3

## 4.2 B-AHP Uygulaması

L Matrise göre belirlenen tehlikeler için karar değişkenleri şiddet ve olasılık olarak ele alınmıştır. Şiddet ve olasılık için bulanık sayılarla önceliklendirme yapılmış ve karar değişkenlerinin öncelik matrisi Tablo 4'teki gibi oluşturulmuştur.

Tablo 4. Kriterler için karar matrisi

	OLASILIK			ŞİDDET		
OLASILIK	1,00	1,00	1,00	0,25	0,33	0,50
ŞİDDET	2,00	3,00	4,00	1,00	1,00	1,00

Ardından karar değişkenleri için ağırlık hesaplaması yapılmış ve olasılık ağırlığı; 0,253582 şiddet ağırlığı; 0,746418 olarak bulunmuştur. Olasılık kriteri için bulanık karşılaştırmalı değerlerinin geometrik ortalama değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\tilde{r} = [(1 * 0.25)^{1/2}; (1 * 0.33)^{1/2}; (1 * 0.50)^{1/2}] = [0.70, 0.57, 0.5]$$

Şiddet kriteri için bulanık karşılaştırmalı değerlerinin geometrik ortalama değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\tilde{r} = [(2 * 1)^{1/2}; (3 * 1)^{1/2}; (4 * 1)^{1/2}] = [1.4, 1.7, 2]$$

Olasılık ve şiddet için belirlenen geometrik ortalama değerleri Tablo 5'te gösterilmektedir. Tabloda ayrıca toplam değerler, ters değer ve artan sıralamadaki değerleri verilmektedir.

Tablo 5. Kriterler için geometrik ortalama değerleri

	L	M	U
OLASILIK	0.707107	0.574456	0.5
ŞİDDET	1.414214	1.732051	2
TOPLAM	2.12132	2.306507	2.5
TERS DEĞER	0.471405	0.433556	0.4
ARTAN SİRALAMA	0.4	0.433556	0.471405

Olasılık kriteri için bulanık ağırlık değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$\tilde{w} = [(0.707107*0.4); (0.574456*0.433556); (0.5*0.471405)] = [0.282842712; 0.249059; 0.235702]$$

Şiddet kriteri için bulanık ağırlık değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$\tilde{w} = [(1.414214*0.4); (1.732051*0.433556); (2*0.471405)] = [0.565685425; 0.750941; 0.942809]$$

Olasılık kriteri için bulanık olmayan ağırlık değeri;  $M_i = (0.282842712 + 0.249059 + 0.235702) / 3 = 0.255867979$  olarak bulunur.

Normalize edilmiş ağırlık değeri;  $0.255867979 / (0.255867979 + 0.75314567) = 0.253582$  olarak bulunur. Olasılık kriteri için bulanık olmayan ağırlık değeri;  $M_i = (0.565685425 + 0.750941 + 0.942809) / 3 = 0.753145167$  olarak bulunur.

Normalize edilmiş ağırlık değeri;  $0.753145167 / (0.255867979 + 0.75314567) = 0.746418$  olarak bulunur. Sonrasında her bir tehlike olasılık kriteri için birbiriyle öncelik karşılaştırması yapılmıştır. Tehlikelerin olasılık karşılaştırılması için L Tipi Matristeki olasılık değeri dikkate alınmıştır. Bulanık sayılar kullanılarak oluşturulan matris için örnek, Tablo 6'da görülmektedir.



Tablo 8. Tehlikeler için şiddet değeri ağırlıkları

	BULANIK AĞIRLIK			ORTALAMA	NORMALİZE
T1	0,136615	0,166928	0,203136	0,168893	0,16626
T2	0,013389	0,016834	0,02196	0,017395	0,017123
T3	0,013389	0,016834	0,02196	0,017395	0,017123
T4	0,040588	0,050585	0,064347	0,05184	0,051032
T5	0,156929	0,196077	0,242998	0,198668	0,195571
T6	0,156929	0,196077	0,242998	0,198668	0,195571
T7	0,040588	0,050585	0,064347	0,05184	0,051032
T8	0,156929	0,196077	0,242998	0,198668	0,195571
T9	0,048553	0,059418	0,073916	0,060629	0,059684
T10	0,040588	0,050585	0,064347	0,05184	0,051032
TOPLAM				1,015836	1

Son olarak tehlikelerin olasılık ve şiddet ağırlıkları, olasılık ve şiddet kriterlerinin önem ağırlıklarıyla çarpılmış ve ardından bulunan değerlerin sütun toplamları alınarak tehlikelerin önem sıralamaları bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Tehlikelerin önem dereceleri

	AĞIRLIK	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
OLASILIK	0,25731	0,19577	0,02173	0,02173	0,02173	0,06501	0,19577	0,06501	0,19577	0,19577	0,02173
ŞİDDET	0,74269	0,1668	0,01694	0,01694	0,05056	0,1961	0,1961	0,05056	0,1961	0,05934	0,05056
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
OLASILIK		0,050374	0,005591	0,005591	0,005591	0,016728	0,050374	0,016728	0,050374	0,050374	0,005591
ŞİDDET		0,123881	0,012581	0,012581	0,03755	0,145642	0,145642	0,03755	0,145642	0,044071	0,03755
TOPLAM		0,174254	0,018173	0,018173	0,043142	0,162369	0,196015	0,054278	0,196015	0,094445	0,043142
YÜZDELİK		17,42543	1,817251	1,817251	4,314175	16,23692	19,60151	5,427813	19,60151	9,44448	4,314175

Yapılan hesaplamalar sonucunda tehlikelerin önem sıralaması Tablo 10’daki gibi bulunmuştur.

Tablo 10. Tehlikelerin önem sırası

		TEHLİKE SİRLAMASI
1	T6	
1	T8	
3	T1	
4	T5	
5	T9	
6	T7	
7	T10	
7	T4	
9	T2	
9	T3	

### 4.3 B-TOPSIS UYGULAMASI

TOPSIS uygulaması ile kriterler belirlenmiştir. K1 olasılığı, K2 ise şiddeti göstermektedir.

Tablo 11. Kriterlerin kodlarının yazımı

Kod	Açıklama
K1	OLASILIK
K2	ŞİDDET

Tablo 12. Kriterlerin karar verici tarafından belirlenmesi

Karar Verici/Kriterler	K1	K2
KV1	ÇY	ÇY

Daha sonra ağırlıklar belirlenmiştir ve bulanık ağırlıklar matrisi Tablo 13' te görüldüğü gibi oluşturulmuştur.

Tablo 13. Bulanık ağırlıklar matrisi

Kriter	Bulanık ağırlıklar		
K1	0,9	1	1
K2	0,9	1	1

Ağırlık matrisi yardımıyla bulanık karar matrisi Tablo 14' teki gibi oluşturulmuştur.

Tablo 14. Bulanık karar matrisi

Tehlikeler	L matris Puanlaması		TOPSIS Puanlaması					
	K1	K2	K1			K2		
T1	5	5	9	10	10	9	10	10
T2	3	3	5	7	9	5	7	9
T3	3	3	5	7	9	5	7	9
T4	3	4	5	7	9	7	9	10
T5	4	5	7	9	10	9	10	10
T6	5	5	9	10	10	9	10	10
T7	4	4	7	9	10	7	9	10
T8	5	5	9	10	10	9	10	10
T9	5	4	9	10	10	7	9	10
T10	3	4	5	7	9	7	9	10

Karar matrisindeki değerler ondalık hale getirilerek, normalizasyon işlemi tamamlanmıştır. Normalize edilmiş karar matrisi Tablo 15'te görülmektedir.

Tablo 15. Normalize edilmiş bulanık karar matrisi

Tehlikeler	Kriterler					
	K1			K2		
T1	0,9	1	1	0,9	1	1
T2	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,9
T3	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,9
T4	0,5	0,7	0,9	0,7	0,9	1
T5	0,7	0,9	1	0,9	1	1
T6	0,9	1	1	0,9	1	1
T7	0,7	0,9	1	0,7	0,9	1
T8	0,9	1	1	0,9	1	1
T9	0,9	1	1	0,7	0,9	1
T10	0,5	0,7	0,9	0,7	0,9	1

Normalize edilen bulanık karar matrisi Tablo 12 ve 13'teki ağırlık matrisiyle çarpılarak ağırlıklı normalize edilmiş bulanık karar matrisi Tablo 16'daki gibi oluşturulmuştur. BPIÇ ve BNIÇ değerleri değerlendirmede 10 tehlike olduğu için Tablo 16'da görüldüğü gibidir.

Tablo 16. BPIÇ ve BNIÇ değerleri

Tehlikeler	Kriterler					
	K1			K2		
T1	0,81	1	1	0,81	1	1
T2	0,45	0,7	0,9	0,45	0,7	0,9
T3	0,45	0,7	0,9	0,45	0,7	0,9
T4	0,45	0,7	0,9	0,63	0,9	1
T5	0,63	0,9	1	0,81	1	1
T6	0,81	1	1	0,81	1	1
T7	0,63	0,9	1	0,63	0,9	1
T8	0,81	1	1	0,81	1	1
T9	0,81	1	1	0,63	0,9	1
T10	0,45	0,7	0,9	0,63	0,9	1

$$A^* = [(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1),(1,1,1)]$$

$$A^- = [(0,0,0), (0,0,0),(0,0,0),(0,0,0),(0,0,0),(0,0,0),(0,0,0),(0,0,0),(0,0,0),(0,0,0)]$$

Daha sonra, Tablo 17'de görüldüğü üzere her bir tehlikenin BPIÇ ve BNIÇ'ten olan uzaklığının hesaplanması için Vertex Metodundan yararlanılmıştır. Örneğin T1 için;

$$di^* = \sqrt{((1 - 0,81)^2 + (1 - 1)^2 + (1 - 1)^2 + (1 - 0,81)^2 + (1 - 1)^2 + (1 - 1)^2)/3} = 0,155134$$

$$di^- = \sqrt{((0,81)^2 + (1)^2 + (1)^2 + (0,81)^2 + (1)^2 + (1)^2)/3} = 1,330689$$

şeklinde hesaplanmıştır. Diğer tehlike gruplarına da aynı adımlar uygulanmıştır.

Tablo 17. BPIÇ ve BNIÇ uzaklık hesaplaması

Tehlikeler	Uzaklık değerleri	
	di*	di-
T1	0,155134	1,330689
T2	0,518009	1,000833
T3	0,518009	1,000833
T4	0,427941	1,111965
T5	0,246982	1,273185
T6	0,155134	1,330689
T7	0,312943	1,212958
T8	0,155134	1,330689
T9	0,246982	1,273185
T10	0,427941	1,111965



Son olarak da yakınlık katsayıları hesaplanmış ve tehlike sıralamaları Tablo 18’de görüldüğü gibi yapılmıştır.

Tablo 18. Yakınlık katsayıları ve tehlike sıralamaları

Tehlikeler		Yakınlık Katsayıları	Sıralama
T1	CC1	0,895590317	1
T2	CC2	0,658944768	9
T3	CC3	0,658944768	9
T4	CC4	0,722099403	7
T5	CC5	0,837529811	4
T6	CC6	0,895590317	1
T7	CC7	0,79491261	6
T8	CC8	0,895590317	1
T9	CC9	0,837529811	4
T10	CC10	0,722099403	7

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada bir işletme iş sağlığı ve güvenliği yönünden incelenmiş ve işletmedeki süreçlerin İSG açısından uygunsuz olan kısımları L matris, B-AHP ve B-TOPSIS yöntemleriyle değerlendirilmiştir. İşletmede belirlenen 10 adet tehlike için önce 5x5 matris yöntemi uygulanmıştır. Ardından tehlikeler risk puanlarına göre sıralanmıştır. Daha sonra Bulanık Analitik Hiyerarşi yöntemi kullanılarak tehlikeler değerlendirilmiş ve ağırlıklandırılarak sıralanmıştır. Daha sonra Bulanık TOPSIS yöntemi uygulanmış ve yine tehlikeler önceliklendirilmiştir. Elde edilen verilere göre L Tipi Matris sonucu ilk önlem alınması gereken tehlikeler, T1, T8, T6 olarak görülmüştür. Bu tehlikeler aynı önem derecesine sahiptir. Ardından T5, T7, T9 ikincil öneme sahip tehlikeler olarak bulunmuştur. T2, T3, T4, T10 ise önlem alınma sırası üçüncül olan tehlikelerdir. Devamında aynı tehlikeler B-AHP yöntemine göre aynı karar değişkenleri kullanılarak (şiddet ve olasılık) değerlendirilmiştir. B-AHP yöntemine göre yapılan analizde ise tehlikelerin önlem öncelik sıraları şu şekildedir; ilk sırada T6 ve T8 bulunmaktadır. Ardından sırayla T1, T5, T9, T7 yer almaktadır. T10 ve T4 7. sırada yer almaktadır. Son olarak T2 ve T3 9. sırada yer almaktadır. Ardından B-TOPSIS uygulaması yapılmıştır. Yine aynı karar değişkenleri ve aynı tehlikeler kullanılmıştır. B-TOPSIS’ e göre; ilk sırada T1, T6, T8’in olduğu görülmüştür. T5 ve T9 4. sırada yer almaktadır. T7 6. sırada, T4 ve T10’un 7. sırada yer aldığı görülmüştür. T2 ve T3 ise son sırada yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında bulanık mantık kullanılarak yapılan çok kriterli karar verme yöntemlerinden AHP ve TOPSIS’in 5x5 Matrise göre daha ayrıntılı bir analiz imkanı sunduğu görülmüştür. B-AHP ve B-TOPSIS yöntemlerinin sonuçları benzerlik göstermektedir.

Her üç değerlendirme yönteminde de T6 tehlikesi ilk sırada bulunmaktadır. Klasik L Tipi Matris yöntemi ile elde edilen sonuçlara bakıldığında tehlikelerin skorlanması beş grupta toplandığı için (önemsiz, kabul edilebilir, orta, yüksek, kabul edilemez) risklerin sıralamasında da öbeklenme olmaktadır. Bulanık AHP ve Bulanık TOPSIS gibi yöntemler de ise tehlikelerin skorlanması ağırlık değerleri ile elde edildiği için öbeklenme daha azdır. Dolayısıyla tehlike sıralamaları daha net bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Bektaşoğlu, Mertoğlu ve Tozan’ın da çalışmalarında belirttiği gibi klasik risk değerlendirme yöntemleri değerlendirme kriterlerinin etkisini eşit kabul ettiği için çıkan risk skorları tehlikeleri öncelikleri belirlemede yanıltıcı olabilmektedir. Bu durumda değerlendirme yapılacak kriterlerin çok kriterli karar

verme metotlarıyla ağırlıklandırılması bu sorunu ortadan kaldırarak daha optimal bir problem çözümü sunmaktadır. Tehlike sıralamalarının birbiriyle kıyaslandığı Tablo 19'da görüldüğü gibidir.

Tablo 19. Tehlike Sıralamalarının Karşılaştırılması

L tipi matrise göre tehlike sıralamaları		B- AHP' ye göre tehlike sıralamaları		B- TOPSIS' e göre tehlike sıralamaları	
Sıra	Tehlike no	Sıra	Tehlike no	Sıra	Tehlike no
1	T1	1	T6	1	T1
1	T6	1	T8	1	T6
1	T8	3	T1	1	T8
4	T5	4	T5	4	T5
4	T7	5	T9	4	T9
4	T9	6	T7	6	T7
7	T2	7	T10	7	T4
7	T3	7	T4	7	T10
7	T4	9	T2	9	T2
7	T10	9	T3	9	T3

## 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışmanın örneklem kümesini 10 adet tehlike oluşturduğu için daha büyük bir veri seti alınarak yöntemin tutarlılık oranı incelenebilir. Ayrıca elde edilen verilerin ışığında tehlikeleri bertaraf etmek için verilecek öneriler için de bir B-ÇKKV yöntemi uygulanabilir. Tehlike tanımlamaları yapılırken uzman görüşlerinden faydalanılmıştır. Sonraki yapılacak çalışmalarda tehlike tanımlaması yapılırken de ÇKKV yöntemleri kullanılabilir. Ayrıca tehlikelerin daha iyi tanımlanabilmesi için Hata Ağacı Analizi veya Olay Ağacı Analizi yöntemleri kullanılabilir.

## REFERANSLAR

- [1] Colak, M., Aygurler, C. & Cetin, T. (2018). Madencilik sektöründe iş sağlığı ve güvenliği açısından risk analizi. *PressAcademia Procedia*, 7 (1), 285-289. DOI: 10.17261/Pressacademia.2018.899
- [2] İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu, T.C. Resmi Gazete, 6331, madde 4(c), 20 Haziran 2012
- [3] Gul, M. (2020). A fuzzy-based occupational health and safety risk assessment framework and a case study in an international port authority. *Journal of Marine Engineering and Technology*, 19(4), 161–175.
- [4] Liu, H. T., & Tsai, Y. lin. (2012). A fuzzy risk assessment approach for occupational hazards in the construction industry. *safety science*, 50(4), 1067–1078.
- [5] Zhang, G., & Zou, P. X. (2007). Fuzzy analytical hierarchy process risk assessment approach for joint venture construction projects in china. *Journal of Construction Engineering and Management*, 133(10), 771–779.
- [6] Taylan, O., Bafail, A. O., Abdulaal, R. M. S., & Kabli, M. R. (2014). Construction projects selection and risk assessment by fuzzy AHP and fuzzy TOPSIS methodologies. *Applied Soft Computing Journal*, 17, 105–116.
- [7] Mizrak Özfirat, P. (2014). Bulanik önceliklendirme metodu ve hata türü ve etkileri analizini birleştiren yeni bir risk analizi yöntemi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29(4), 755–768.
- [8] Yilmaz, N., & Şenol, M. B. (2017). İş sağlığı ve güvenliği risk değerlendirme süreci için bulanik çok kriterli

- bir model ve uygulaması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(1), 85–95.
- [9] Hacıbektaşoğlu, S. E., Mertoğlu, B., & Tozan, H. (2022). Bulanık çok kriterli karar verme yöntemleriyle bir risk analizi uygulaması. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 34(3), 403–414.
- [10] Çalık, A. (2021). Bulanık çok kriterli karar verme yöntemleri ile yeşil tedarik zincirindeki risklerin karşılaştırılması. *Journal of Turkish Operations Management*, 5 (2), 822-838.
- [11] Öztürk, B. A. & Başkaya, Z. (2011). Bulanık topsis algoritmasında üçgen bulanık sayılar ile satış elemanlarının değerlendirilmesi. *Journal of Management and Economics Research*, 9 (16), 11-21.
- [12] Chang D.Y.(1996), Applications of the extent analysis method on fuzzy AHP. *European Journal of Operational Research*, 95, 649-655,
- [13] Kaganski, S., majak, j., & karjust, k. (2018). Fuzzy AHP as a tool for prioritization of key performance indicators. 51st CIRP Conference on Manufacturing Systems, Article Procedia CIRP 72, 1227–1232.
- [14] Wang, Y. J., & Lee, H. S. (2007). Generalizing topsis for fuzzy multiple-criteria group decision-making. *computers and mathematics with applications*. 53(11), 1762–1772.
- [15] Chen-Tung Chen (2000). Extensions of the TOPSIS for group decision-making under fuzzy environment *Chen / Fuzzy Sets and Systems* 114, 1–9.
- [16] Fatih Ecer (2006) Bulanık Ortamlarda Grup Kararı Vermeye Yardımcı Bir Yöntem: Fuzzy Topsis ve Bir Uygulama. *İşletme Fakültesi Dergisi*, 7(2), 77-96.
- [17] Çelik, M., & Arslan, S. (2006). Fuzzy analytic hierarchy process and its application to software selection. *Fuzzy sets and systems*, 157(7), 992-1017.
- [18] Kahraman, C., & Öztayşi, B. (2007). Fuzzy analytic hierarchy process and its application to strategic decision making. in *fuzzy decision making in modeling and control* 79-105.
- [19] L. A. Zadeh, (1965), Fuzzy Sets," *Information and Control*, 8(3), 338-353.
- [20] G. J. Klir and B. Yuan, (1995). *Fuzzy sets and fuzzy logic: theory and applications*. upper saddle river, NJ: Prentice Hall.
- [21] Şişman, B. (2017). Hata türü ve etkileri analizinde bulanık AHP ve bulanık vikor yöntemleri ile otomotiv sektöründe risk değerlendirmesi. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 9(18), 234-250.
- [22] Chen, S. J., & Hwang, C. L. (1992). *Fuzzy multiple attribute decision making: methods and applications*. Springer Science & Business Media.
- [23] Li, D. F., Yang, J. B., & Liu, S. T. (2008). A fuzzy TOPSIS method based on alpha level sets with an application to bridge risk assessment. *Expert Systems with Applications*, 34(4), 2978-2984.
- [24] Saaty T.L. (1978). *Modeling Unstructured Decision Problems The Theory of Analytical Hierarchies*, *Mathematics and Computers in Simulation* 20, 147-158.
- [25] Laarhoven V.P.M.J., Pedrycz W. (1983). A Fuzzy Extension of Saaty's Priority Theory, *Fuzzy Sets and Systems*, 1 (11), 229-241.
- [26] Chang D.Y. (1992). *Extent analysis and synthetic decision, optimization techniques and applications*, 1, 342.

## COVID-19 Lockdown Impact to Electricity Consumption and Generation: The Case of Turkey

Burhan BARAN 

*Inonu University, Department of Electrical and Electronics Engineering, Turkey  
burhanbaran@gmail.com*

### Abstract

In order to reduce the negative impact of the coronavirus (COVID-19), which first emerged in Wuhan, China measures such as distance education and curfews were taken by governments to reduce the negative impact on human health. These precautions had an impact on electricity consumption. Turkey was one of the countries adversely affected by COVID-19. Therefore, the objective of this paper analyze the variation of electricity consumption and generation in Turkey depending on the COVID-19 outbreak. For this purpose, residential, industrial, business and total electricity consumption of six provinces was analyzed in order to examine the variation in electricity consumption in Turkey. Considering the ten months of the year, with March when the first case occurred in 2020 compared to 2019, it was observed that residential electricity consumption increased in the six provinces studied. Industrial electricity consumption decreased in March and the following months, but increased in the following months. On the other hand, it was observed that there was a decrease in the business electricity consumption in almost all ten months. In the per capita electricity generation estimation study in Turkey, it was calculated that the electricity generated in 2020 is 5.89% more than the estimated value obtained by the curve fitting method. In addition, according to the study of coverage the electricity consumption and generation per capita for the years 2019 and 2020, it was calculated that generation could not coverage the consumption by 0.22% in 2019 and 0.27% in 2020.

**Keywords:** COVID-19, Electricity Consumption, Electricity Generation, Per Capita Electricity, Residential Electricity

## COVID-19 Karantinasının Elektrik Tüketimi ve Üretimine Etkisi: Türkiye Örneği

### Özet

İlk olarak Çin'in Wuhan kentinde ortaya çıkan koronavirüsün (COVID-19) insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisini azaltmak için hükümetler tarafından uzaktan eğitim ve sokağa çıkma yasakları gibi önlemler alındı. Bu önlemler elektrik tüketimini etkiledi. Türkiye, COVID-19'dan olumsuz etkilenen ülkelerden biri oldu. Bu nedenle, bu makalenin amacı, Türkiye'de elektrik tüketiminin ve üretimini COVID-19 salgınına bağlı olarak değişimini analiz etmektir. Bu amaçla, Türkiye'deki elektrik tüketimindeki değişimi incelemek için altı ilin konut, sanayi, iş yeri ve toplam elektrik tüketimi analiz edilmiştir. 2020 yılında ilk vakanın görüldüğü Mart ayı ile birlikte yılın on ayına bakıldığında 2019 yılına göre incelenen altı ilde konut elektrik tüketiminin arttığı gözlemlenmiştir. Sanayi elektriği tüketimi Mart ve sonraki aylarda azalmıştır, ancak sonraki aylarda artmıştır. Öte yandan, neredeyse on ayın tamamında işyeri elektrik tüketiminde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Türkiye'de kişi başına elektrik üretimi tahmini çalışmasında, 2020 yılında üretilen elektriğin eğri uydurma yöntemiyle elde edilen tahmini değerden %

5,89 daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca 2019 ve 2020 yılları elektrik tüketimini ve kişi başına üretimi karşılama çalışmasına göre 2019 yılında % 0,22, 2020 yılında ise % 0,27 oranında üretimin tüketimi karşılayamadığı hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Covid-19, Elektrik Tüketimi, Elektrik Üretimi, Kişi Başına Düşen Elektrik, Konut Elektrikliği

## 1. INTRODUCTION

The infectious disease known as COVID - 19 caused by the SRA-CoV-2 coronavirus was first detected in Wuhan, China. COVID-19 is an acute respiratory disease. The outbreak significantly affected all aspects of life since its first appearance. Following the first cases, people started to experience unexpected changes in their lives. Health facilities had to work intensely during this period. Country governments had to take social and economic outbreaks to reduce the spread of COVID-19 and its adversities. Some of these outbreaks were distance education in schools, flexible working in the public sector, daytime curfews and closure of workplaces [1-3]. Those who were out of their mandatory work areas had to continue their jobs from home. Most educational institutions transformed education activities into online distance education. Due to these transformations and restrictions on a global scale, electrical energy consumption shifted from places such as industry, business and educational institutions, especially to homes and hospitals. This transition in work and lifestyle has led to a significant change in the level of electricity demand. The slowing down of generation in all sectors or the cessation at some points caused the electricity consumption used in the industry to decrease significantly. These changes have an impact on electricity demand. Turkey has also been one of the countries affected by this outbreak. The first case in Turkey was announced on 11 March 2020. Energy supply is one of the sectors considered critical. Energy demand is closely related to people's activities [4-6]. Due to the continuous increase in per capita electricity consumption in developed countries around the world, the total electricity consumption and the amount of electricity used per capita are increasing every year. Turkey is a country with a dynamic economy and rapid population growth. In parallel with the economic development in Turkey, the energy demand is constantly increasing. For Turkey, increasing the diversity of energy generation is also of great importance in terms of coverage energy consumption due to both economic development and the outbreak. Due to the scarcity of fossil resources, Turkey's dependence level on imported energy is around 70%, and it is estimated that this rate could rise to over 80% by 2030 [7, 8].

Guler et al. (2020) analyzed the direction and strength of the relationship between daily coronavirus cases in Turkey and daily electricity consumption. "Hendry General-to-Specific Modeling" method was used. It was determined that there was a negative relationship between the increase in the number of cases and electricity consumption, and the effect of the changes in the number of cases on electricity consumption emerged after two days [9]. Ozbay et al. (2021) examined electricity consumption data in Turkey during the outbreak period. It was observed that electricity consumption decreased significantly on days of restrictions. NARX and LSTM methods were used to estimate energy consumption [7]. A study was conducted by The Economic Policy Research Foundation of Turkey (TEPAV) (2021) in Turkey to reveal the economic impact, taking into account the effect of COVID-19 on electricity consumption. It was concluded that the electricity consumption in Turkey between 30-31 March 2020 decreased by 12% compared to the previous year [10]. Firik et al. (2021) conducted a study that was investigated to COVID-19 early effects of the outbreak process in Turkey's electricity sector. Compared to the previous year, it had been observed that electricity consumption had decreased on weekdays and consumption hours had also changed. When evaluated according to the consumer group, it was observed that the most serious decrease was experienced in the industry and business group, while residential consumption increased [11]. Delgado et al. (2021) calculated the electricity load trend for Brazil depending on the COVID-19 outbreak. Weekly electricity loads before and after the restrictions were compared. The biggest decrease was calculated as 19% in the southern regions and 3% in the northern regions [12]. Santiago et al. (2021) conducted a study on how restrictions change electricity consumption in Spain. It was calculated that

between March 14 and April 30, electricity consumption decreased by 13.49% compared to the average value of the previous five years. A decrease of 10.62% on weekends and 14.53% on weekdays was calculated [5]. Abu-Rayash et al. (2020) analyzed hourly electricity demand data for the province of Ontario. It was determined that the general electricity demand decreased by 14% in April. After the outbreak, they concluded that the highest demand for electricity occurred early in the week [13]. Edmarh et al. (2020) examined the change of electricity consumption in the days of curfew in Nigeria. According to the results, they found that residential consumption increased by 49% and industrial electricity consumption decreased by 18% [14]. Ghiani et al. (2020), the changes in electrical energy consumption due to the outbreak in Italy were examined. It had been determined that the amount of consumption has decreased by around 37%. Generation from renewable energy sources had been observed to increase from 23% to 40% [15]. Aruga et al. (2020), the changes in the amount of energy consumption in India were examined. The number of tests and case situations were also taken into account in the study. According to the results obtained, it was concluded that household income level was related to electricity consumption [16]. Carvalho et al. (2021) [17], Geraldi et al. (2021) [18] and [19-27] had also studied the impact of the COVID-19 lockdown process on electricity consumption and production.

The purpose of this article is to reveal to what extent the restrictions applied to cope with the COVID-19 outbreak affect Turkey's electricity consumption and generation. In this respect, analyzes were made on electricity consumption and generation data before and after COVID-19. While analyzing, criteria such as the number of consumers, population and the number of days in a year were also taken into consideration. In addition, curve fitting method was used while estimating generation. The main contribution of this study is to reveal how the electricity consumption and generation during the lockdown changes according to the non-lockdown periods. The effect of the COVID-19 outbreak had been investigated with the obtained variation rates. The next part of the study after this stage consists of four sections. The materials used in the study are explained in the second chapter, and the method in the third chapter. In the fourth chapter, the findings obtained in the study are included. Finally, in the fifth chapter, the effects of changes in electricity consumption and generation due to the COVID-19 outbreak in Turkey are presented.

## 2. MATERIALS

The data used in this study were obtained from various publicly available sources. Electricity consumption, electricity generation and consumer number data were taken from the website of Energy Exchange Istanbul (EXIST) and population data were taken from the website of Turkish Statistical Institute (TSI) [28-31].

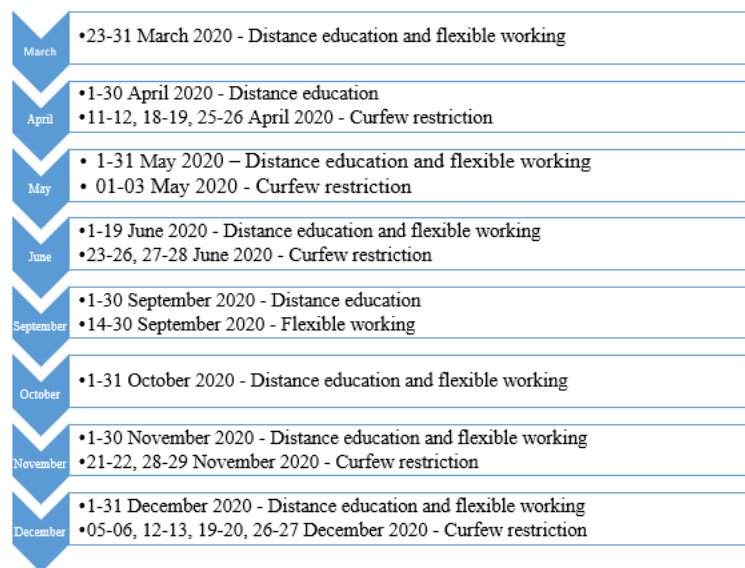


Figure 1. COVID-19 restrictions timeline in Turkey during March to December in 2020 [32].

Figure 1 shows the timeline of the restrictions imposed in 2020 due to COVID-19. The first COVID-19 case in Turkey was announced on March 11, 2020. Since March, restrictions on distance education in schools, flexible working in the public sector and curfew had been imposed. The type of restriction and the number of days varied from month to month. The study was carried out with data belonging to six provinces of Turkey. Each of the selected provinces are leading cities in terms of both population density and industrial and business sectors in their regions. These provinces were Istanbul (Europe), Izmir, Antalya, Malatya, Denizli and Trabzon.

### 3. METHODS

In this study, in order to determine the effect of the COVID-19 lockdown process on electricity in Turkey, consumption and total generation analyzes were made in the total, residential, industrial and business sectors, and graphical tools were used to interpret the analyzes. The curve fitting method was used while estimating the total generation.

#### 3.1 Residential Electricity Consumptions

Residence refers to home, where people live day to day. Residential electricity is different from industrial and business electricity [33]. In Figure 2, residential electricity consumption graphs of six provinces analyzed are given.

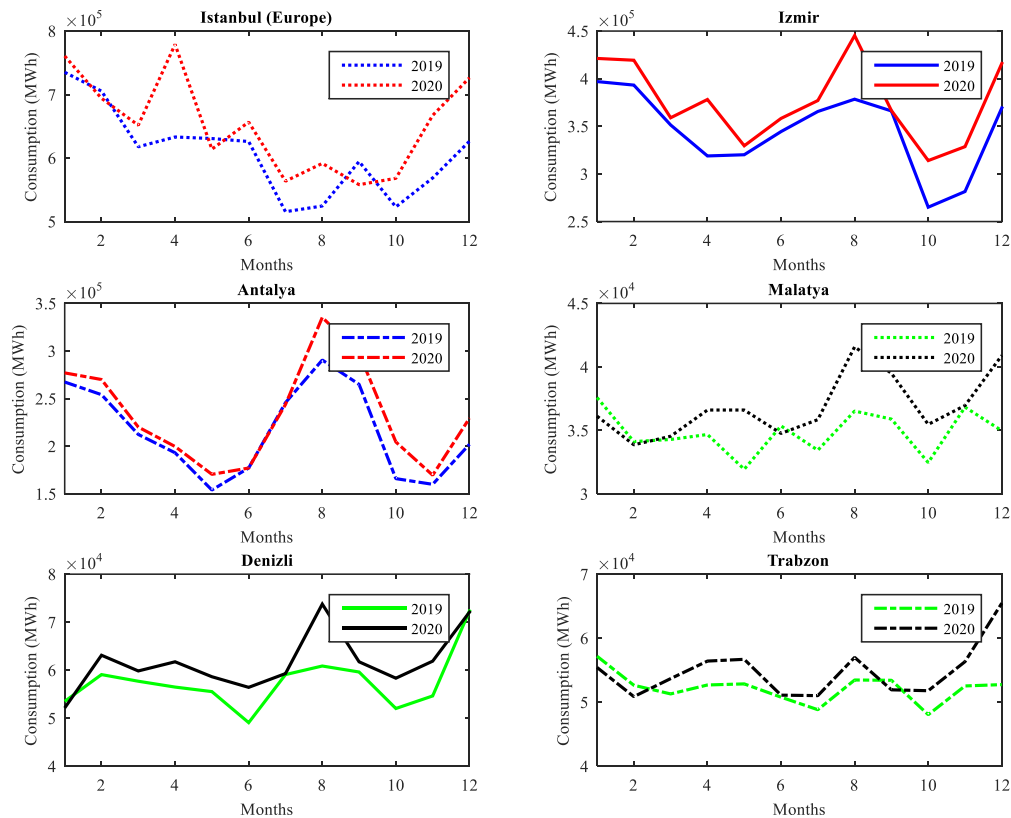


Figure 2. Residential electricity consumption  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

As can be seen from Figure 2, distance education that applied for nine days of March and all days of April increased residential electricity consumption. Increases in May and June can also be seen from the graph.

Although distance education, flexible working and no restrictions in July and August, there has been an increase in residential electricity consumption. It is thought that this is due to the excessive time spent at homes because of closed schools. With the initiation of distance education and flexible working in the public in September, an increase was seen in residential electricity consumption again.

With the start of distance education and flexible working in the public sector in September, again, an increase in residential electricity consumption was observed. The average increase rates of residential electricity consumption in 2020 compared to 2019 were respectively 7.54% (530 161 MWh) for Istanbul (Europe), 9.1% for Izmir (361875 MWh), 8.1% for Antalya (207075 MWh), 6.02% for Malatya (24658 MWh), 7.33% (49065 MWh) for Denizli and 5.05% (31257 MWh) for Trabzon. The increase rates in January and February are respectively 3.48% and - 1.61% for Istanbul, 6.12% and 6.62% for İzmir, 3.58% and 6.26% for Antalya, -3.90% and -0.74% for Malatya, -2.56% and 6.82% for Denizli and -3.07% and - 3.37%.for Trabzon. As can be seen, the increase rates in January and February for all provinces in 2020 are below the average value of that province. This indicates that in the remaining 10 months, residential electricity consumption has increased due to the impact of COVID-19.

### 3.2 Industrial Electricity Consumptions

Industrial consumers use electrical energy to produce a product by processing raw materials in many areas such as manufacturing, construction, agriculture and mining [34].

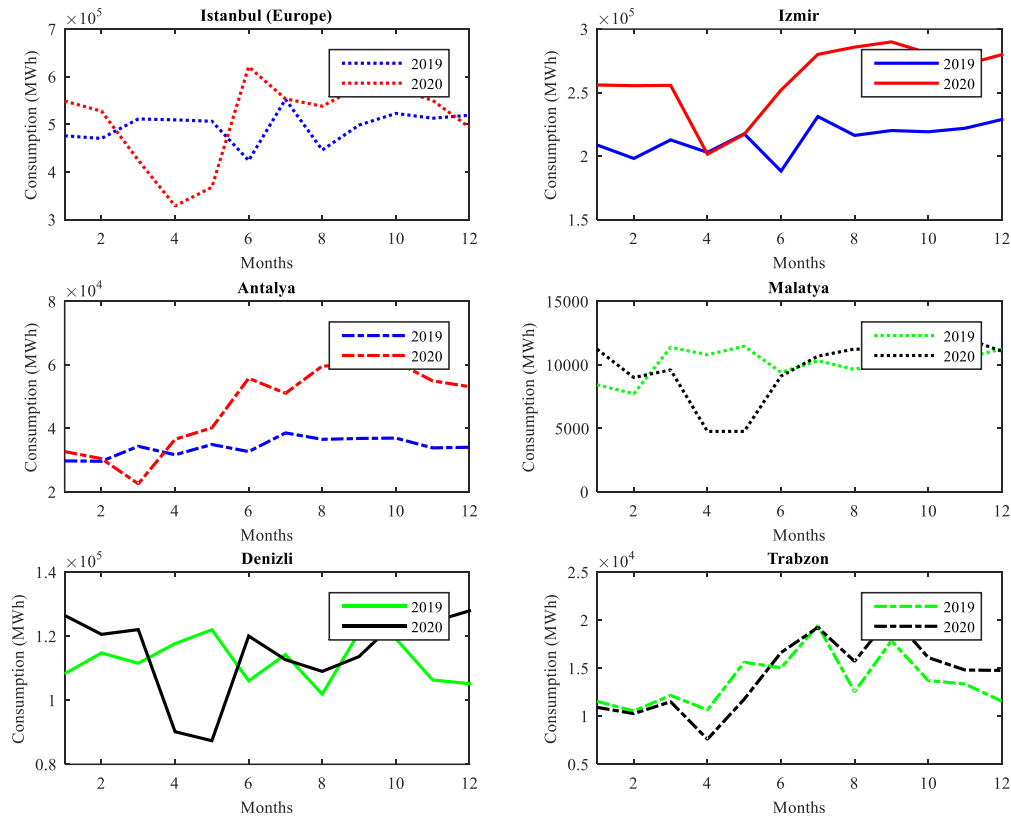


Figure 3. Industrial electricity consumption  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

The industrial electricity consumption values of six different provinces are given in Figure 3. In 2020, the industrial electricity consumption in 2019 for the six provinces studied is as follows: 3.62% (158516 MWh)



increase in Istanbul (Europe), 21.92% (561070 MWh) increase in İzmir, 35.04% (147962 MWh) increase in Antalya, 2.75% (5632 MWh) decrease in Malatya, % 2.94 (30661 MWh) increase in Denizli and 3.24% (5786 MWh) increase for Trabzon.

### 3.3 Business Electricity Consumptions

Business premises are places where business activity takes place. This group has a different tariff than residential and industrial electricity tariffs in Turkey [28].

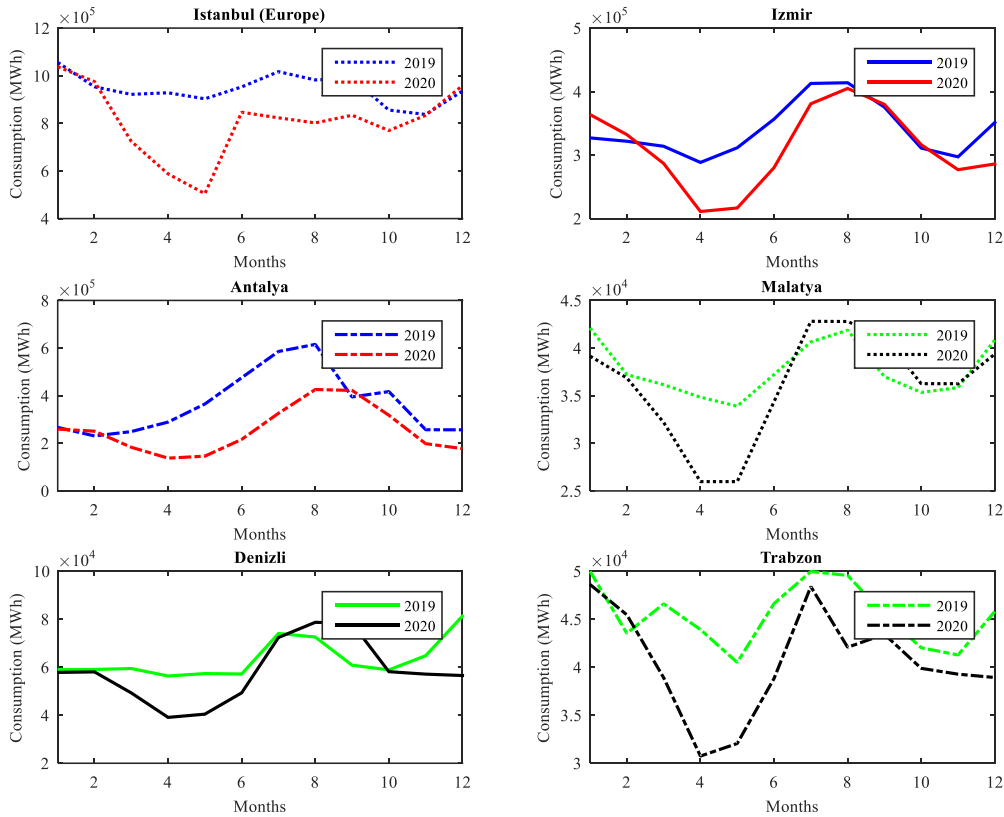


Figure 4. Business Electricity Consumption  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

In Figure 4, it is possible to say that the biggest impact of the COVID-19 outbreak on Turkey's electricity consumption is in business. Business electricity consumption values for 2020 were low in the six provinces studied. In January and February, when there was no outbreak in all six provinces, it is seen that the consumption was almost the same as the 2019 values, but there were decreases in the following months. The average decrease rates of business electricity consumption in 2020 compared to 2019 were respectively 14.50% (1635121 MWh) for Istanbul (Europe), 8.77% (345 275 MWh) for İzmir, 27.75% (1341521 MWh) for Antalya, 4.73% (19896 MWh) for Malatya, 8.60% (65559 MWh) for Denizli and 10.84% (58683 MWh) for Trabzon.

### 3.4 Total Electricity Consumptions

In Figure 5, the total electricity consumption values of the six provinces studied are given.

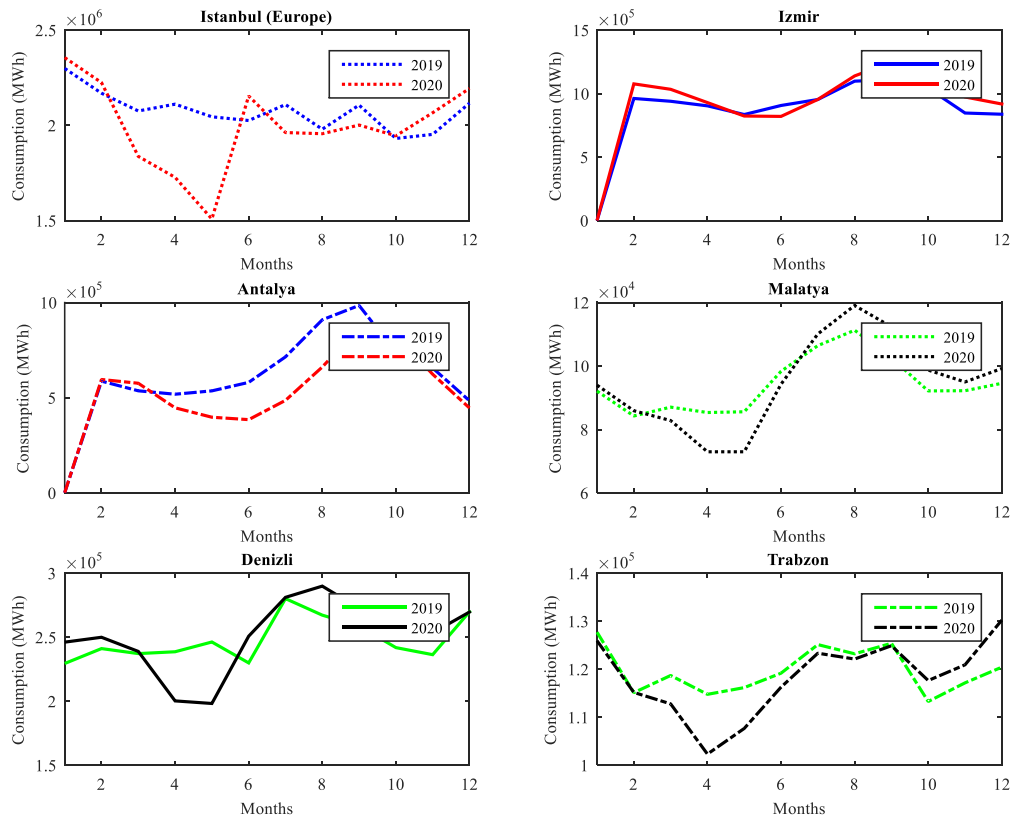


Figure 5. Total Electricity Consumption  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

In the city of Istanbul (Europe), electricity consumption is 24928841.35 MWh in 2019, while this value is 23940480.02 MWh in 2020. A decrease of 3.95% (988361.33 MWh) occurred. In January and February, when the COVID-19 outbreak is not seen, there is an increase of 2.5%. The months in which total electricity consumption decreased were March with 11.48%, April with 18.19%, May with 26.22%, July with 6.96%, August with 1.19%, and September with 4.97%. Due to the outbreak, it is seen that the biggest decrease in electricity use is in the business sector for Istanbul (Europe).

While 10448965.86 MWh of electricity consumption is realized in the province of Izmir in 2019, this value is realized as 11051796.76 MWh in 2020. There was an increase of 5.77% (602830.90 MWh). The reason for this increase is thought to stem from industrial electricity consumption. In 2020, the rate of industrial electricity usage increased by 21.92% compared to 2019. The biggest decrease in total electricity consumption is realized in May with 9.47%.

While 7253153.45 MWh of electricity consumption is realized in Antalya in 2019, this value is realized as 6323616.99 MWh in 2020. A decrease of 12.82% (929536.46 MWh) occur. Except for the months of January and February when the outbreak is not seen, an increase of 12.22% is observed only in September. In the remaining nine months, there is a decrease in total consumption compared to 2019. The biggest decrease is 33.66% in April.

While 1132106.74 MWh electricity consumption is realized in the city of Malatya in 2019, this value is realized as 1137624.17 MWh in 2020. An increase of 0.07% (5517.43 MWh) is observed. In Malatya, industrial and business electricity consumption decreased by 2.75% and 4.73%, respectively, in 2020 compared to 2019, while residential electricity consumption increased by 6.02%. The biggest decrease is 14.48% in April. While 2978398.18 MWh electricity consumption is realized in Denizli in 2019, this value is realized as 3003 846.76 MWh in 2020. An increase of 0.86% (25448.58 MWh) is observed. In Denizli, industry (2.94%) and residential (7.33%) electricity consumption increased, while business (8.60%) electricity consumption decreased compared to 2019. The biggest decrease is 19.49% in May. While 1436659.38 MWh electricity consumption is realized in the province of Trabzon in 2019, this value is realized as 1419696.25 MWh in 2020. There is a decrease of 1.20% (16963.13 MWh). In 2020, electricity consumption rates for residential (5.05%) and industrial (3.24%) increased, while electricity consumption rate decreased to business (10.84%). It is observed that the decrease in total electricity consumption is due to business.

### 3.5 Residential Consumer Number

In this section, the changes in the number of residential consumers are examined in order to interpret the changes in residential electricity consumption from 2019 to 2020 more accurately.

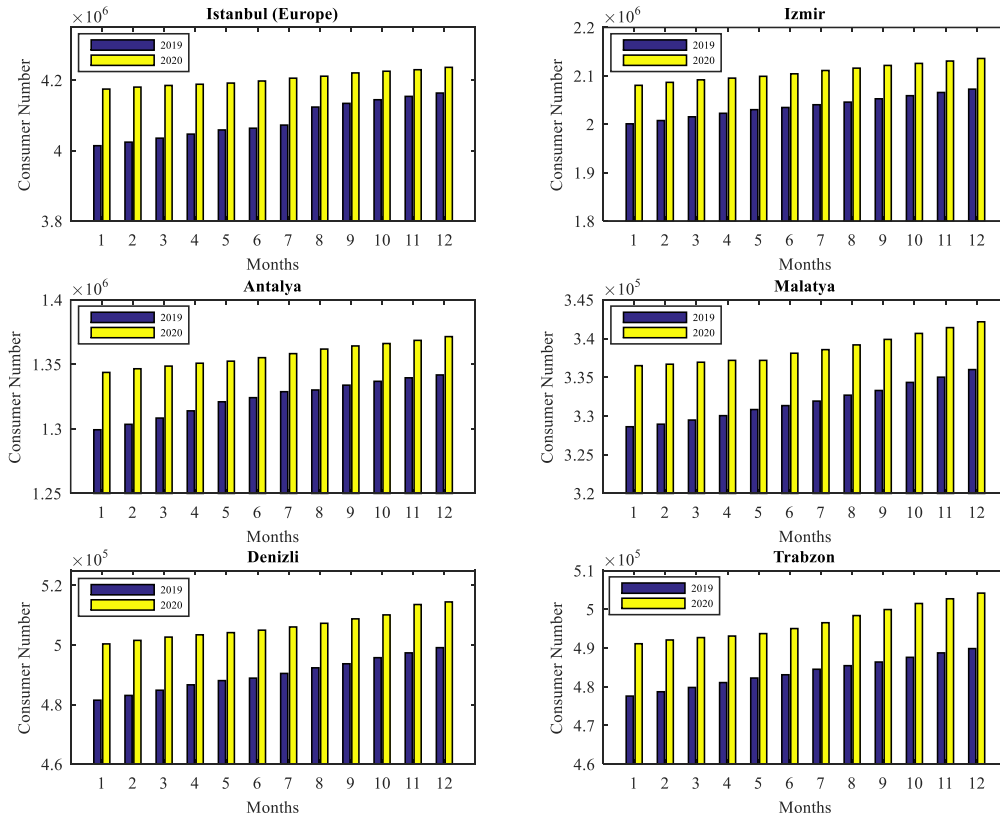


Figure 6. Residential Consumer Number

a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

When Figure 6 is examined, it is seen that the number of residential consumers is constantly increasing in the six provinces where the study is conducted. The number of residential consumers in İstanbul (Europe) increased from 4014125 to 4163743 in 2019. In 2020, it reached 4174978 in January, and rose to 4236699 at the end of the year. While in İzmir province increase from 2000858 to 2072566 in 2019, it increases from

2080481 to 2135939 in 2020. While these values are 1299332 in January 2019 in Antalya, it become 1371484 in December 2020. It increases from 328612 to 342163 in Malatya province, from 481490 to 514478 in Denizli and finally from 477590 to 504182 in Trabzon.

### 3.6 Industrial Consumer Number

In this section, the change in the number of industrial consumers by years has been examined. Changes in the number of consumers enable a more accurate analysis of the change in electricity consumption in the industrial sector.

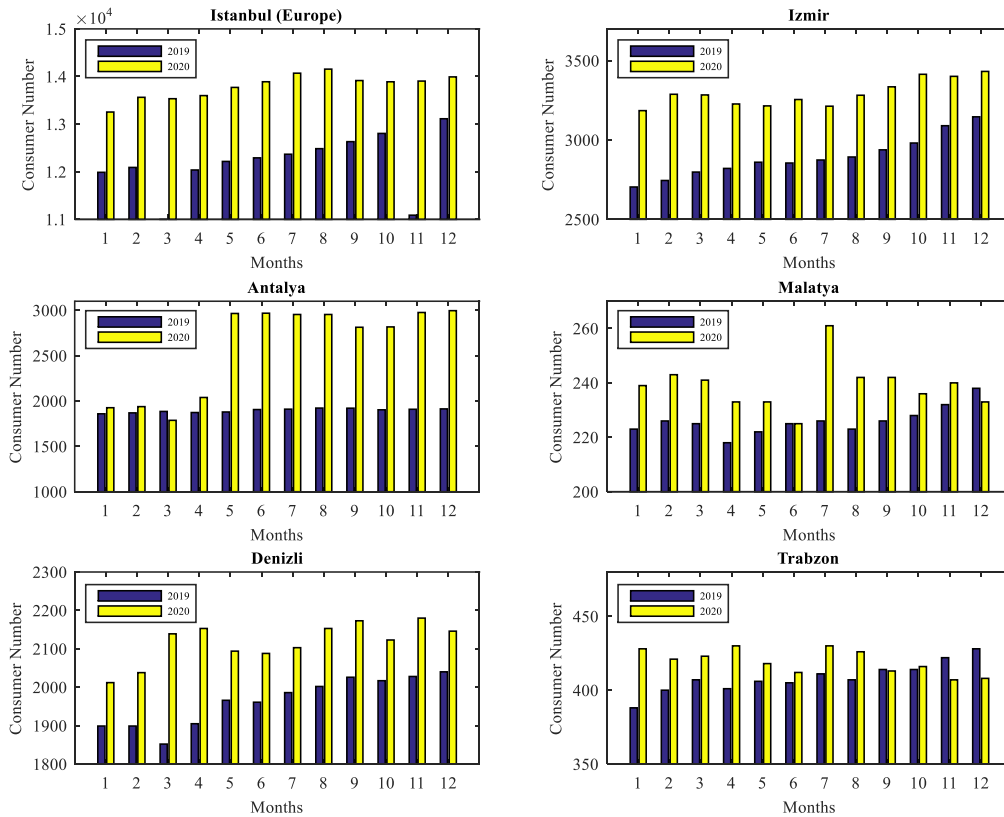


Figure 7. Industrial Consumer Number  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

When Figure 7 is analyzed, it is seen that the number of industrial consumers generally increased in the six provinces where the study is conducted. The decreases occurred in Antalya in March, in Malatya in December and in Trabzon in September, November and December. While the number of industrial consumers increase from 11988 to 13113 in 2019 in Istanbul (Europe), it reaches 13992 from 13254 in 2020. While in İzmir province increase from 2704 to 3146 in 2019, it increases from 3185 to 3432 in 2020. These values increase from 1859 in January 2019 in Antalya to 2996 in December 2020. It increases from 223 to 233 in Malatya, from 1899 to 2146 in Denizli and from 388 to 408 in Trabzon. The highest increase in Istanbul (Europe) is in March with 37.07%. The highest increase in İzmir province is realized in February with 19.78%. While a decrease of 5.20% is experienced in the province of Antalya, the highest increase is realized with 56.61% in December. While the province of Malatya decrease 2.10% in December, the highest increase is seen in July with 15.49%. While the lowest increase in Denizli is in December with 5.20%, the highest increase is in March with 15.50%. Finally, the biggest increase in Trabzon province is realized in January with 10.31%.

### 3.7 Business Consumer Number

In this section, the changes in the number of business consumers in six provinces for the years 2019 and 2020 are analyzed.

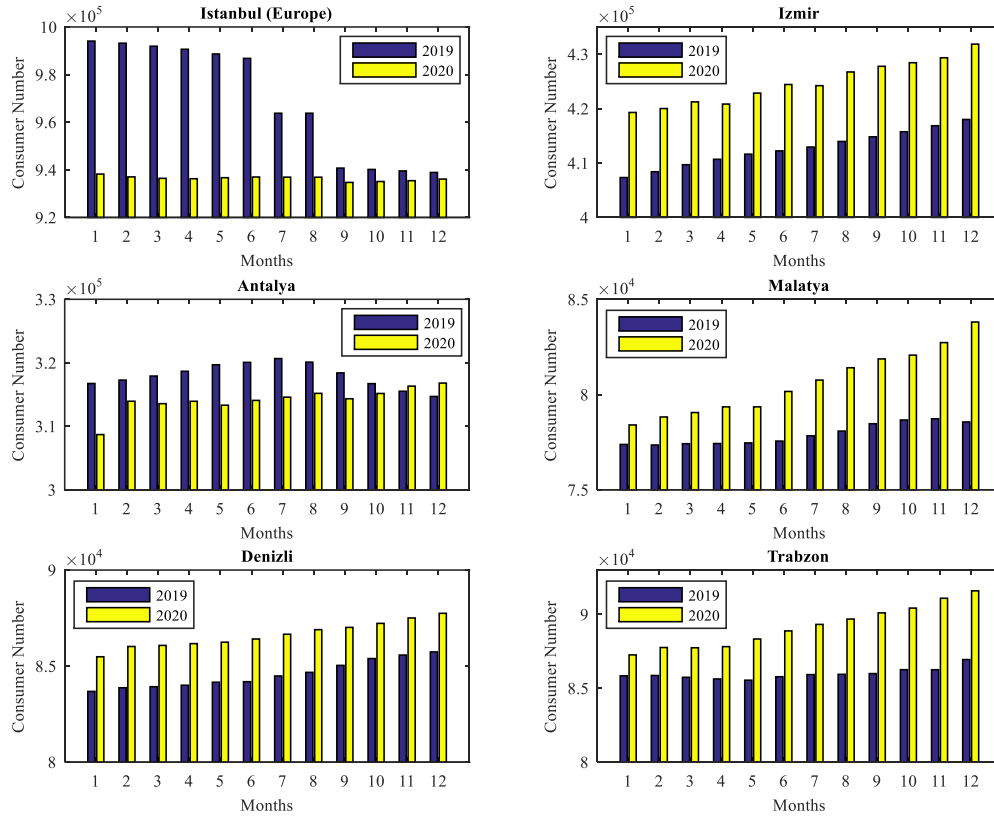


Figure 8. Business Consumer Number  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

When Figure 8 is analyzed, it is seen that the number of business consumers generally increased in four provinces excluding Istanbul and Antalya. A decrease is observed in all months in the province of Istanbul. The average decrease in these twelve months is 3.35%. In the first ten months of Antalya, the number of business consumers decrease. These decreases vary between 0.49% and 2.54%. While the number of business consumers in Istanbul (Europe) decrease from 994066 to 938899 in 2019, it decreases from 938207 to 936113 in 2020. There is a decrease in both years. While in İzmir province increase from 407332 to 417999 in 2019, it increases from 419291 to 431849 in 2020. While these values are 316738 in January 2019 in the province of Antalya, it become 316806 in December 2020. It increases from 77380 to 83807 in Malatya province, from 83682 to 87748 in Denizli and finally from 85839 to 91595 in Trabzon.

### 3.8 Consumption Variation Rates

With the consumption variation study, the aim is to reveal the real consumption variation. It would be misleading to evaluate only the energy consumption values on a yearly basis and to comment on the decrease or increase. Because electricity consumption values can also vary with the number of consumers. In this respect, equation 1 has been obtained to make the correct analysis.

$$Variation_{month} (\%) = \frac{\left[\left(\frac{TEC_{2020-month}}{CN_{2020-month}}\right) - \left(\frac{TEC_{2019-month}}{CN_{2019-month}}\right)\right]}{\left(\frac{TEC_{2019-month}}{CN_{2019-month}}\right)} \times 100 \tag{1}$$

$Variation_{month} (\%)$ , Percentage variation for the relevant month between 2020 and 2029

$TEC_{2020-month}$ , Total energy consumption for the relevant month for 2020, (MWh)

$CN_{2020-month}$ , Consumer number for the relevant month in 2020

$TEC_{2019-month}$ , Total energy consumption for the relevant month for 2019 (MWh)

$CN_{2019-month}$ , Consumer number for the relevant month in 2019

## 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

### 4.1 Residential Consumption Variation Rates

Table 1 is obtained by using the residential consumption data in equation 1.

Table 1. Residential consumption variation values

Months	Residential Variations (%)					
	Istanbul (Europe)	Izmir	Antalya	Malatya	Denizli	Trabzon
January	-0.51	2.06	0.15	-6.15	-6.24	-5.74
February	-5.29	2.60	2.86	-3.02	2.89	-6.00
March	1.72	-1.58	0.55	-1.50	0.03	1.93
April	18.88	14.47	0.59	3.32	5.68	4.47
May	-5.75	-0.44	8.12	12.44	2.21	4.77
June	1.54	0.58	-2.31	-3.64	11.30	-1.80
July	5.86	-0.32	-2.94	5.09	-2.74	1.97
August	10.45	13.75	12.71	11.67	17.62	3.84
September	-8.05	-3.15	9.80	7.90	0.50	-5.42
October	6.53	14.74	20.55	7.24	8.97	4.80
November	15.24	13.18	3.73	-1.54	9.68	4.24
December	13.95	9.30	11.09	14.84	-3.30	20.60

Residential consumption variation rate in the province of Istanbul (Europe) is negative for three months. In other words, electricity consumption has decreased in these months compared to 2019. The highest decrease in electricity consumption is in May with 5.75%. In the months when the increase is observed, the biggest increase is realized in April with 18.88%. While the month in which electricity consumption fell the most in İzmir city is March with 1.58%, the highest increase in consumption is in October and April with 14.74% and 14.47%, respectively.

In Antalya province, electricity consumption decreases only in June and July, while an increase is observed in other months. The biggest increase is in October with 20.55%. In the province of Malatya, there is a five-month decrease and a seven-month increase. The biggest decrease is in January, when the COVID-19 outbreak isn't yet seen in Turkey, with 6.15%. The biggest increase is realized in December with 14.84%.

The province of Denizli has only decreased for three months. An increase is observed in the remaining nine months, the highest increase is in August with 17.62%. In the province of Trabzon, the biggest decrease is in January with 5.74% and the biggest increase is in December with 20.60%.

## 4.2 Industrial Consumption Variation Rates

Table 2 is obtained using industrial consumption data in equation 1.

Table 2. Industrial consumption variation values

Months	Industrial Variations (%)					
	Istanbul	Izmir	Antalya	Malatya	Denizli	Trabzon
January	4.30	4.11	6.04	24.32	10.26	-14.22
February	0.00	7.63	-0.93	8.40	-2.09	-7.46
March	-39.42	2.39	-30.78	-21.23	-5.25	-8.99
April	-42.87	-13.17	5.99	-58.72	-32.21	-33.47
May	-35.54	-11.19	-27.11	-60.41	-32.78	-26.73
June	29.57	17.45	9.52	-3.14	6.32	8.67
July	-11.94	8.38	-14.44	-10.42	-6.90	-5.38
August	6.37	16.48	6.13	7.61	-0.52	19.58
September	5.59	16.04	11.06	-0.90	-12.58	15.01
October	1.24	12.00	11.39	7.05	-0.66	16.83
November	-14.41	11.38	4.10	10.91	8.92	15.02
December	-10.90	12.14	-0.36	0.58	15.61	33.94

When the industrial consumption variations values in Table 2 are examined, the variation in the province of Istanbul (Europe) has been negative for three months since March, when the COVID-19 outbreak first appeared. In other words, electricity consumption has decreased in these months compared to 2019.

The month in which electricity consumption fell the most was April with 42.87%. In the months when the increase is observed, the biggest increase is in June with 29.57%. In Izmir, the month in which electricity consumption fell the most was April with 13.17%, while the highest increase in consumption is June with 17.45%. The biggest decrease in electricity consumption in Antalya is realized in May with 27.11%. In the province of Malatya, it has been observed that electricity consumption has decreased for four months, especially since March, when the COVID-19 outbreak and restrictions began.

The biggest consumption decrease is realized in May with 60.41%. In Denizli province, the biggest electricity consumption decreases are seen in April and May with 32.21% and 32.78%. In the province of Trabzon, the biggest decreases were in April and May with 33.47% and 26.73%, respectively.

As it will be noted, in all provinces, following the onset of the COVID-19 outbreak and the start of the restrictions, it is seen that the consumption of industrial electricity decreased in the following months due to the removal of the restrictions.

### 4.3 Business Consumption Variation Rates

Table 3 is obtained using business consumption data in equation 1.

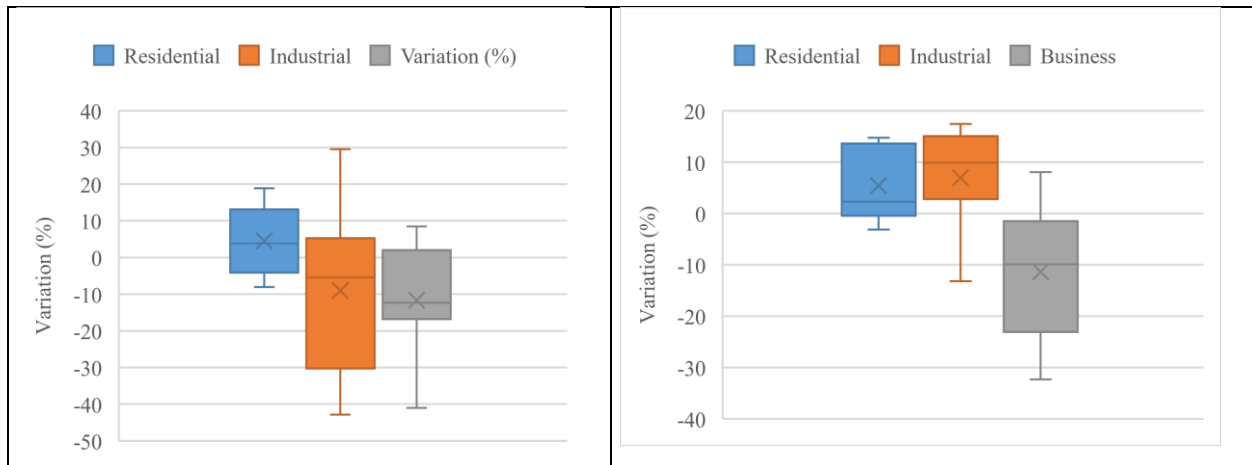
Table 3. Business consumption variation values

Months	Business					
	Variations (%)					
	Istanbul	Izmir	Antalya	Malatya	Denizli	Trabzon
January	4.11	8.07	-0.14	-8.21	-4.01	-4.34
February	8.44	0.39	9.83	-2.82	-4.18	2.16
March	-16.76	-11.13	-25.42	-12.79	-19.16	-18.39
April	-33.03	-28.56	-51.68	-27.26	-32.34	-31.75
May	-41.01	-32.29	-59.21	-25.19	-31.18	-23.34
June	-6.43	-23.68	-53.63	-10.66	-15.94	-19.64
July	-16.75	-10.21	-43.25	1.51	-4.69	-6.82
August	-16.03	-5.10	-29.73	-1.99	5.68	-18.63
September	-15.11	-1.90	8.34	6.44	25.73	-8.89
October	-9.54	-1.33	-23.46	-1.67	-3.33	-9.47
November	-0.01	-9.52	-22.99	-3.75	-13.80	-9.90
December	2.72	-21.19	-31.27	-9.66	-32.03	-19.33

When the business consumption variations values in Table 3 are analyzed, it is seen that business electricity consumption decrease in Istanbul (Europe) in all months except January, February and December. The highest decrease is in May with 41.01%. There is a decrease in all months except January and February in the city of Izmir. The biggest decrease is seen in May with 32.29%. In the province of Antalya, there is a decrease in business electricity consumption in 10 out of 12 months. The biggest decrease is in May with 59.21%. In the province of Malatya, the biggest decrease is realized in April with 27.26%. The biggest decrease in business electricity consumption in Denizli province take place in April with 32.34%. In the province of Trabzon, decreases are observed in eleven months. The biggest decrease is in April with 31.75%. If it is noticed, it is seen that the biggest decreases in business electricity consumption generally occur in April and May. The graphical representation of the values in Table 1, Table 2 and Table 3 is as in Figure 9.

### 4.4 Box-plot Graphs

A boxplot chart is used to show the visual distribution of numerical data and variability. It is a type of chart frequently used in data analysis. It provides a visual summary of the distribution of the data set and the signs of variability [35].





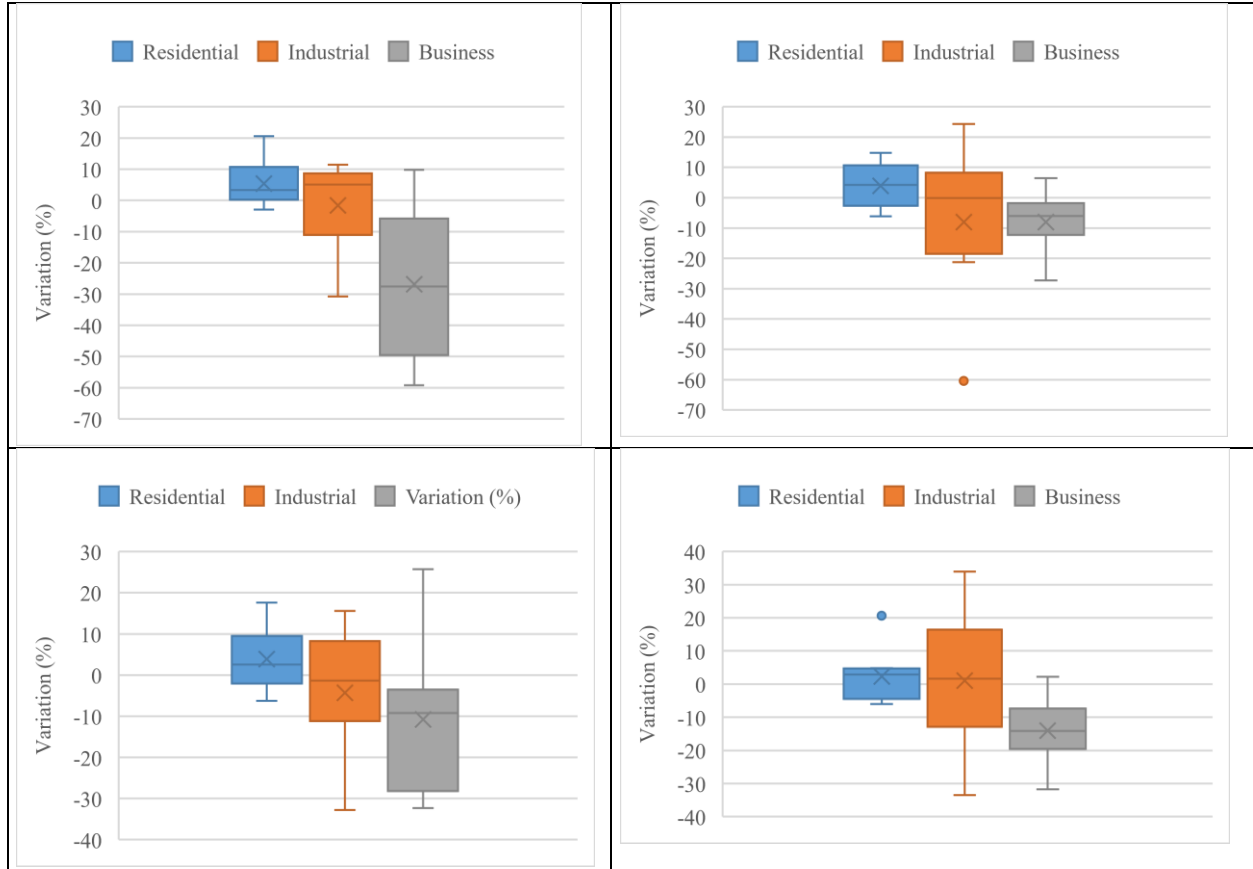


Figure 9. Variation (%) Values (%) from 2019 to 2020 (Boxplot)  
 a) İstanbul (Europe) b) İzmir c) Antalya d) Malatya e) Denizli f) Trabzon

When the boxplot graphs in Figure 9 are examined, it is calculated that the median value for the number of residential buildings in Istanbul is 3.79% and the mean value is 4.55%. In the industrial graph, the median value is -5.45%, the mean value is -9.0%, in the business graph the median value is -12.33%, while the mean value is -11.62%. It has been calculated that the median value for the number of residential buildings in Izmir is 2.33% and the mean value is 5.43%. The median value is 9.88% in the industrial graph, the mean value was 6.97%, in the business graph the median value is -9.87%, while the mean value was -11.37%. It is calculated that the median value in the residential graph in Antalya province is 3.30% and the mean value was 5.41%. The median value is 5.05% in the industrial graph, the mean value is -1.62%, while the median value is -27.58% in the business graph, while the mean value is -26.88%. It is calculated that the median value in the residential graph in Malatya province is 4.21% and the mean value is 3.89%. The median value is -0.16% in the industrial graph, the mean value is -8.0%, while the median value is -5.98% in the business graph, while the mean value is -8.00%.

It is calculated that the median value in the residential graph in Denizli province is 2.55% and the mean value is 3.88%. The median value is -1.38% in the industrial graph, the mean value was -4.32%, while the median value is -9.25% in the business graph, while the mean value is -10.77%. It is calculated that the median value in the residential graph in Trabzon province is 2.91% and the mean value is 2.31%. The median value is 1.65% in the industrial graph, the mean value is 1.07%, in the business graph the median value is -14.14%, while the mean value is -14.03%.

#### 4.5 Daily per Capita Electricity Consumption Analysis

In this section, the analysis of daily per capita electricity consumption in total electricity consumption in Turkey in 2020 compared to 2019 has been made.

Table 4. Annual electricity energy consumption in Turkey [29]

Years	Total Consumption (MWh)
2019	290446923.91
2020	291017232.10

The total electricity consumption values in 2019 and 2020 are given in Table 4. For the daily electricity consumption per capita calculation, the total electricity consumption value, the number of days for that year and the population data of that year should be included in the calculation. These values are shown in Table 5. The population data used in the study were obtained from TSI [31].

Table 5. Days and population numbers for 2019 and 2020 in Turkey

Years	Number of days	Population
2014	365	77695904
2015	365	78741053
2016	366	79814871
2017	365	80810525
2018	365	82003882
2019	365	83154997
2020	366	83614362

Accordingly, equation 2 is obtained for the total daily electricity consumption calculation.

$$PPC_{daily} (Wh) = \frac{TC (Wh)}{TD \times TP} \quad (2)$$

$PPC_{daily}$ , daily per capita electricity consumption (Wh)

$TC$ , total electricity consumption for that year (Wh)

$TD$ , the total number of days for that year

$TP$ , total population for that year

According to the calculation made according to this equation, daily electricity consumption values per person are as in Table 6.

Table 6. Variation values for per capita electricity consumption for 2019 and 2020

Years	Per capita electricity consumption (Wh)	Variation (%)
2019	9569.42	- 0.63
2020	9509.48	

The variation of - 0.63% corresponds to 60.29 Wh per capita electricity consumption. In other words, daily electricity consumption per capita in 2020 has decreased by 60.29 Wh compared to 2019.

#### 4.6 Daily per Capita Electricity Generation Analysis

In this section, the variation analysis of the total electricity generation daily per capita in Turkey in 2020 compared to 2019 has been made.

Table 7. Per capita electricity generation by years [30]

Years	Total Generation (TWh)
2014	247.84
2015	258.42
2016	269.29
2017	289.86
2018	291.17
2019	289.82
2020	290.23

Table 7 shows the total electricity generation values between 2014-2020. For the calculation of daily electricity consumption per capita, total generation, the number of days for that year and the population data of that year should be taken into account. Considering the data in Table 5 and Table 7, the daily total electricity generation calculation is obtained with equation 3.

$$PPG_{daily} (Wh) = \frac{TG (Wh)}{TD \times TP} \quad (3)$$

$PPG_{daily}$ , daily per capita electricity generation (Wh)

$TG$ , total electricity generation for that year (Wh)

$TD$ , the total number of days for that year

$TP$ , total population for that year

Accordingly, the variations in the daily per capita electricity generation amount obtained over the years have been as in figure 10. This graph includes the values until 2019. Because it is aimed to compare the actual amount generated in 2020 with the estimated amount. In order to calculate the estimated value for 2020, curve fitting method is used.

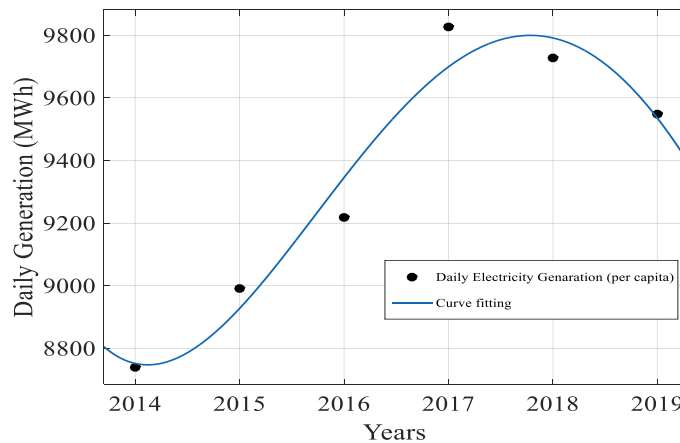


Figure 10. Total electricity generation of Turkey

With the study done in Matlab [36] environment, the polynomial equation in equation 4 has been obtained for the curve fitting for total electricity generation.

$$\text{Generation (Wh)} = 4.605x^4 - 97.291x^3 + 590.05x^2 - 982.78x + 9237.6 \quad (4)$$

The  $x$  values in this equation represent values assigned to years. 1 for 2014, 2 for 2015, 3 for 2016, 4 for 2017, 5 for 2018, 6 for 2019 and 7 for 2020.  $R^2$  value of equation 4 is obtained as 0.9559. Accordingly, while the real electricity generation value per capita in 2020 was 9483.67 Wh, it is estimated as 8956.38 Wh according to the polynomial curve equation obtained here. In other words, it is estimated that the daily electricity generation per capita generated in Turkey in 2020, when the COVID-19 outbreak is experienced, is above the expected. This estimated rate of increase is around 5.89%.

Table 8 is obtained as a result of the calculations made to determine the variation of electricity consumption and generation values per capita by years and the ratio of generation to consumption by years.

Table 8. Per capita consumption and generation and variation amounts for 2019 and 2020

Years	Consumption (Wh)	Generation (Wh)	Insufficiency of generation for consumption (%)
2019	9569.42	9548.61	- 0.22
2020	9509.48	9483.67	- 0.27
Variation (%)	- 0.63	- 0.68	

As can be seen from Table 8, the per capita consumption in 2020 has decreased by 0.63% (59.94 Wh) compared to 2019. When the generation per capita is compared, per capita generation in 2020 decreased by 0.68% (64.94 Wh) compared to 2019. At the point where per capita generation coverage per capita consumption, it is seen that the generation in 2019 could not coverage the consumption and this ratio is 0.22% (20.81 Wh). In 2020, as in 2019, per capita generation could not coverage per capita consumption. The failure rate is 0.27% (25.81 Wh), higher than in 2019.

When the studies in the literature are examined, studies had been conducted to analyze the variations in electricity consumption and generation during the COVID-19 outbreak both in Turkey and worldwide. In this study, unlike other studies, the variations in both total and residential, industrial and business sectors were analyzed, and real variation rates were obtained by taking into account not only the variations in the data but also the consumer, population and number of days. By using the generation data of previous years, the generation variation due to the outbreak was estimated by comparing the estimated generation for 2020 with the actual generation amount with the curve fitting method. In the studies mentioned in the section of the literature review and carried out using different methods, TEPAV (2021) had reached the conclusion that the electricity consumption in Turkey between 30-31 March 2020 decreased by 12% compared to the previous year. Also,

In the study conducted by Firik et al. (2021), it was concluded that electricity consumption decreased on weekdays compared to the previous year, when evaluated according to the consumer group, the most serious decrease was experienced in the industrial and business group, and residential consumption increased. According to the data obtained in this study, it was calculated that per capita electricity consumption decreased by 0.63% compared to the previous year. When the consumer group was evaluated, it was concluded that the decrease in electricity consumption is in the industrial and business sectors and the increase is in the residential sector. It is thought that this presented study will contribute to the literature with the technical analyzes and evaluations it contains and will be beneficial to the readers.

## 5. CONCLUSIONS

In this study, variations in residential, industrial, business and total electrical energy consumption and electricity generation in Turkey due to the COVID-19 global outbreak had been comprehensively analyzed. Consumption analysis was carried out for six provinces. Variation rates were obtained by dividing annual consumption data for each sector by the number of days and the total number of consumers. In addition, daily electricity consumption values per capita for each year were also obtained. According to the values obtained, it was clearly seen that the biggest decreases in the residential, industrial and business sectors were in the business area. Daily electricity consumption per capita decreased 0.63% (60.29 Wh) in 2020 compared to 2019. Per capita electrical energy generation values in Turkey in 2019 and 2020 were also calculated. Using the generation data for the years 2014-2019 and applying curve fitting method, the daily electricity generation value per person for 2020 had been estimated. By comparing this estimated value with the actual value, the effect on electricity generation in 2020, when COVID-19 was effective, was revealed. When the per capita generation amounts were compared, it had been determined that the per capita generation in 2020 decreased by 0.68% (64.94 Wh) compared to 2019. Finally, the ratio of per capita electricity generation values obtained for both 2019 and 2020 to coverage the electricity consumption in the same years was obtained. According to the values obtained, it was seen that the generation could not coverage the consumption by 0.22% (20.81 Wh) in 2019 and 0.27% (25.81 Wh) in 2020. In studies conducted in other countries, Delgado et al. [12] reported the decrease in total electricity load in Brazil as 19%, Santiago et al. [5] reported the decrease in electricity consumption in Spain as 13.49% and Abu-Rayash et al. [13] reported the decrease in electricity consumption in Ontario as 14%. In this study, the calculated change values in total electricity consumption were calculated as 3.95% decrease for Istanbul (Europe), 5.77% increase for Izmir, 12.82% decrease for Antalya, 5.77% increase for Malatya, 0.86% increase for Denizli and 1.20% decrease for Trabzon. In the provinces where the increase occurred, there was an increase in electricity consumption due to the interruption of industrial activities and the people spending time at home. This study determined the variations in electricity consumption and generation caused by the outbreak, and it is thought that it will guide government officials in terms of what kind of outbreaks can be taken in case of similar restrictions that may occur in the future.

## REFERENCES

- [1] Sausen, A.T.Z.R., Campos, M.d., Sausen, P.S., Binelo, M.O., Binelo, M.F.B., Silva, J.M.L.V.d., Santos, M.d. 2021. Classification of the social distance during the COVID-19 pandemic from electricity consumption using artificial intelligence, *Int J Energy Res.*, 1–11. <https://doi.org/10.1002/er.6418>.
- [2] Gulati, P., Kumar, A., Bhardwaj, R. 2021. Impact of Covid19 on electricity load in Haryana (India), *International Journal of Energy Research*, *Int J Energy Res.* 45:3397–3409, <https://doi.org/10.1002/er.6008>.
- [3] Bulut, M. 2020. Analysis of the Covid-19 Impact on Electricity Consumption and Production, *Sakarya University Journal of Computer and Information Sciences*, 3:(3). DOI: 10.35377/saucis.03.03.817595.
- [4] Edomah, N., Ndulue, G. 2020. Energy transition in a lockdown: An analysis of the impact of COVID-19 on changes in electricity demand in Lagos Nigeria, *Global Transitions*, 2: 127-137, <https://doi.org/10.1016/j.glt.2020.07.002>.
- [5] Santiago, I., Munoz, A.M., Jiménez, P.Q., Torres, F.G., Redondo, M.J.G. 2021. Electricity demand during pandemic times: The case of the COVID-19 in Spain, *Energy Policy*, 148-A, 111964. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111964>.
- [6] Zhong, H., Tan, Z., He, Y., Xie, L., Kang, C. 2020. Implications of COVID-19 for the Electricity Industry: A Comprehensive Review, *CSEE J. Power Energy Syst.*, 6(3). DOI: 10.17775/CSEEJPES.2020.02500.

- [7] Özbay, H., Dalcalı, A. 2021. Effects of COVID-19 on electric energy consumption in Turkey and ANN-based short-term forecasting, *Turk J Elec Eng & Comp Sci*, 29:78 – 97, doi:10.3906/elk-2006-29.
- [8] Baran, B. 2020. Coverage Ratio of Residential Electricity Demand of Turkey with Wastewater Treatment Plant Hydroelectric Production, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 8(1), 139-145, <https://doi.org/10.21541/apjes.503355>.
- [9] Güler, İ., Aydınbaş, Y.E. 2020. The Economic Effect of Covid-19 Process on Turkey: The Relationship Between Number of Coronavirus Cases and Electricity Consumption, *TYB AKADEMİ*, 30:11-32.
- [10] The Economic Policy Research Foundation of Turkey (TEPAV). 2021. COVID-19'un Ekonomiye Etkisinin Elektrik Tüketimi İle Takibi, <https://www.tepav.org.tr/tr/yayin/s/1493>, Accessed date: 15 January 2021.
- [11] Firik, B., Irmak, E. 2021. Early Period Impacts of the Covid-19 Pandemic on Turkish Electricity Profile, *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 9 (1): 040-056. <https://doi.org/10.29109/gujsc.840151>.
- [12] Delgado, D. B.d.M., Lima, K.M.d., Cancela, M.d.C., Siqueira, C.A.d.S., Carvalho, M., Souza, D.L.B.d. 2021. Trend analyses of electricity load changes in Brazil due to COVID-19 shutdowns, *Electr. Power Syst. Res.*, 193, 107009. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2020.107009>.
- [13] Rayash, A.A., Dincer, I. 2020. Analysis of the electricity demand trends amidst the COVID-19 coronavirus pandemic, *Energy Research & Social Science*, 68, 101682, <https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101682>.
- [14] Edomah, N., Ndulue, G. 2020. Energy transition in a lockdown: An analysis of the impact of COVID19 on changes in electricity demand in Lagos Nigeria, *Glob. Transitions*, 2, 127–137. doi: 10.1016/j.glt.2020.07.002.
- [15] Ghiani, E., Galici, M., Mureddu, M., Pilo, F. 2020. Impact on electricity consumption and market pricing of energy and ancillary services during pandemic of COVID-19 in Italy, *Energies*, 13. doi: 10.3390/en13133357.
- [16] Aruga, K., Islam, Md. M., Jannat, A. 2020. Effects of COVID-19 on Indian Energy Consumption, *Sustainability*, MDPI, 12(14), 1-15. <https://doi.org/10.3390/su12145616>.
- [17] Carvalho, M., Delgado, D.B.d.M., Lima, K.M.d., Cancela, M.d.C., Siqueira, C.A.d., Souza, D.L.B.d. 2021. Effects of the COVID-19 pandemic on the Brazilian electricity consumption patterns, *Int J Energy Res.*, 45(2), 3358–3364, <https://doi.org/10.1002/er.5877>
- [18] Geraldi, M.S., Bavaresco, M.V., Triana, M.A., Melo, A.P., Lamberts, R. 2021. Addressing the impact of COVID-19 lockdown on energy use in municipal buildings: A case study in Florianópolis, Brazil, *Sustain Cities Soc*, 69, 102823, <https://doi.org/10.1016/j.scs.2021.102823>.
- [19] Carcedo, J.M., García, J.P. 2019. Time of day effects of temperature and daylight on short term electricity load, *Energy*, 174, 169-183, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.158>.
- [20] Haliloğlu, E.Y., Tutu, B.E. 2018. Short-term electricity power demand forecasting for Turkey. *Journal of Yaşar University* 13(51), 243-255.
- [21] Kim, T.Y., Cho, S.B. 2019. Predicting residential energy consumption using CNN-LSTM neural networks. *Energy*, 182, 72-81. doi: 10.1016/j.energy.2019.05.230.
- [22] Liasi, S.G., Shahbazian, A., Bina, M.T. 2020. COVID-19 Pandemic; Challenges and Opportunities in Power Systems. *IEEE Smartgrid*.

- [23] Williamson, M., Zaman, A. 2020. COVID-19 crisis reinforces the importance of the sustainable energy transition, Online Available from URL: <https://www.unescap.org/blog/covid-19-crisis-reinforces-importance-sustainable-energy-transition>.
- [24] Norouzi, N., Fani, M. 2020. The impacts of the novel corona virus on the oil and electricity demand in Iran and China, *Journal of Energy Management and Technology (JEMT)*, 4, 36-48, DOI: 10.22109/JEMT.2020.222593.1232.
- [25] Keles, C., Yigit, Y. 2019. Implementation of Demand Side Load Management by Domestic Load Shedding Algorithm for Conventional Electricity Meters, 2019 International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP), Turkey, 1-4, doi: 10.1109/IDAP.2019.8875941.
- [26] Baran, B., Mamis, M.S., Alagoz, B.B. 2016. Utilization of energy from waste plants for microgrids, *2016 4th International Istanbul Smart Grid Congress and Fair (ICSG)*, Istanbul, Turkey, 1-5, doi: 10.1109/SGCF.2016.7492431.
- [27] Baran, B. 2019. Aşırı Öğrenme Makineleri ile Rüzgar Hızına Bağlı Enerji Tahmini: Malatya Örneği, 1. Ulusal Mühendislik ve Teknoloji Kongresi (UMTK), 56-62.
- [28] Energy Exchange Istanbul (EXIST). 2021. Residential, Industrial, Business and Total Consumer Numbers, <https://seffaflik.epias.com.tr/transparency/tuketim/tuketici-bilgisi/tuketici-sayisi.xhtml>, Access date: 2 February 2021.
- [29] Energy Exchange Istanbul (EXIST). 2021. Monthly Residential, Industrial, Business and Total Electricity Consumption Data of Provinces, <https://seffaflik.epias.com.tr/transparency/tuketim/gerceklesen-tuketim/yuzdesel-tuketim-bilgileri.xhtml>, Accessed date: 3 February 2021.
- [30] Energy Exchange Istanbul (EXIST). 2021. Electricity generation data by month, <https://seffaflik.epias.com.tr/transparency/uretim/gerceklesen-uretim/gercek-zamanli-uretim.xhtml>, Accessed date: 4 February 2021.
- [31] Turkish Statistical Institute (TSI). 2021. Population data by years, Turkey, 2021. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=95&locale=tr>, Accessed date: 14 February 2021.
- [32] COVID-19 Timetable. 2021. [https://tr.wikipedia.org/wiki/T%C3%BCrkiye%27de\\_COVID-19\\_pandemisi\\_zaman\\_%C3%A7izelgesi](https://tr.wikipedia.org/wiki/T%C3%BCrkiye%27de_COVID-19_pandemisi_zaman_%C3%A7izelgesi), Accessed date: 10 February 2021.
- [33] Residential Electricity. 2021. <https://www.electricchoice.com/residential-electricity/>, Accessed date: 08 April 2021.
- [34] Electricity Customer. 2021. <https://www.epa.gov/energy/electricity-customers>, Accessed date: 08 April 2021.
- [35] Box-plot Graph. 2021. <https://yalin-dunya.com/2020/06/19/kutu-grafigi-boxplot/>, Accessed date: 3 March 2021.
- [36] Matrix Laboratory (MATLAB), Curve Fitting, 2021.

## Robust Direct Power Flow Control of Voltage Source Converters

Akin Uslu<sup>1\*</sup> , Emrah Irmak<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Department of Electrical and Electronics Engineering, Alanya Alaaddin Keykubat University, Antalya, Turkey

\*akin.uslu@alanya.edu.tr

### Abstract

In this study, a disturbance observer-based power control system is developed for voltage source converters (VSC) to achieve smooth power delivery to the grid. Firstly, modelling of grid connected converter which is used for power delivery in terms of frequency and current dynamics is executed under consideration of modelling errors and uncertainties. This disturbance effects are mainly consist of frequency and amplitude variations, output impedance aging, large dc-link voltage ripple. A nonlinear observer is integrated into the controller in order to reject model uncertainty and disturbances of the system. Due to the objective of the proposed controller is power regulation, there is no need voltage and current compensator. Simulation comparisons are carried out to verify the robustness of the proposed controller. Also the effectiveness of the proposed approach is tested under different grid scenarios (e.g., weak grid, dc-link variation, frequency deviation)

**Keywords:** Direct power control (DPC), Grid disturbance, Model errors, Parametric uncertainty

## Gerilim Kaynaklı Dönüştürücülerin Gürbüz Doğrudan Güç Akış Kontrolü

### Özet

Bu çalışmada, gerilim kaynaklı dönüştürücüler için bozucu etki gözlemleyicisi tabanlı bir güç kontrol sistemi geliştirilmiştir. İlk olarak, güç dağıtımı için kullanılan şebeke bağlantılı dönüştürücülerin frekan ve akım dinamikleri modelleme hatası ve belirsizlikleri göz önüne alınılarak modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu bozucu etkiler çoğunlukla frekans ve genlik dalgalanmaları, çıkış empedansındaki eskime ve dc hat gerilim dalgalanmalarından oluşur. Sistemin model belirsizlikleri ve bozucu etkilerini engellemek amacıyla bir doğrusal olmayan gözlemleyici denetleyiciye entegre edilmiştir. Önerilen denetleyicinin amacı güç dengesini sağlamak olduğu için gerilim ve akım denetleyicileri ihtiyaç duyulmaz. Önerilen denetleyicinin gürbüzlüğü simülasyon çalışmaları ile doğrulanmıştır. Ayrıca, önerilen denetleyicinin verimliliği Çeşitli şebeke senaryoları (zayıf şebeke, dc hat dalgalanmaları, frekans değişimi) altında test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğrudan güç kontrolü (DGC), Şebeke bozucu etkisi, Model hataları, parametrik belirsizlikler



## 1. INTRODUCTION

Although DC/ac pulse width modulated (PWM) voltage source converters (VSC) are widely used in industrial applications, they face some difficulties during grid integration. Uninterruptible power supplies require high power factor, the low current harmonics for public utility, and motor drives for railway traction need bidirectional energy flow, and steady dc input voltage [1]-[5]. Besides, the renewable energy connected VSC, wind turbine system and photovoltaics are faced fluctuating dc-link voltage in changing atmospheric conditions like wind or sunlight irradiation; the uncertainties of grid power parameters (frequency, amplitude, phase) effect the stability of the operation of VSC.

Several nonlinear control approaches have been proposed for VSC to obtain satisfactory transient performance and against to the unmodelling dynamics, such as model predictive control (MPC) [6,7], lyapunov based control [8], proportional resonant based control [9], proportional integral (PI) control [10] and direct power control (DPC) [11,12].

Among these techniques, DPC can be considered as a suitable candidate for three phase VSC, due to it's the instantaneous power theory basis [13]. The DPC approach directly uses instantaneous active and reactive power components as control states instead of current and voltage variables commonly used in the voltage-oriented control (VOC) [14]. Two key factors play important roles in the performance of DPC approach: one is obtaining precise values of the instantaneous active and reactive power; the other is the accurate field orientation for grid voltage or virtual flux vector position [15,16]. Compared with the vector current control, the DPC scheme has fast dynamic power regulation response in some extreme conditions. To improve performance of the DPC, advanced strategies have been proposed such as model predictive DPC (MP-DPC) [17], fuzzy logic based DPC [18] and deadbeat DPC [19].

However, some drawbacks of DPC scheme in grid voltage parametric variations. One of them is the frequency dynamics are not modelled in the DPC, which makes it difficult to compensate the power angle between the VSC and the grid [20]. Another limitation is phase locked loop (PLL) that deteriorates the stability and the control response of VSC in weak grid conditions [21]. The the dc-link voltage variation can affect the stability of the VSC in the DPC [22] as well. The droop control for power flow with two paralalled operated VSC have been videly used. It still has limitations to deal with parametric variations of grid voltage and requires additional control loops for current and voltage regulator [23].

In this paper, a composit power control strategy based on the nonlinear disturbance observer (NDO) approach is constructed for VSC to transmit active and reactive power to the utility. The NDO is an complementary key tool for base controller that can observe and estimate the uncertainties independently of the controller [24],[25]. In recent years, the NDO-based methodology demonstrates its robustness performances in several industrial applications, such as power electronics [26], control of PMSM [27], and the variable-speed generators [28].

In this study, first step consists of power-based modelling of VSC system including both frequency and voltage dynamics. The Second step is NDO which is integrated into the control law design to achive robust regulation for active and reactive power against to unmodelling dynamics such as impedance variation and power factor angle, coupling effects due to grid frequency. Also, proposed scheme takes into account some dynamic distubances such as DC-link ripple and grid voltage variations.

Compact structure of the proposed approach simplifies the digital implemetation of the controller. Because the controlled states are active and reactive powers, there is no need to use voltage or current regulation. Proposed controller scheme provides seperated structure between desired tracking error dynamics and disturbance rejection. The effectiveness of the proposed approach is investigated by theoretical analysis and verified through simulation studies with the help of simulations in Matlab.

## 2. SYSTEM STRUCTURE AND CONTROL DESIGN

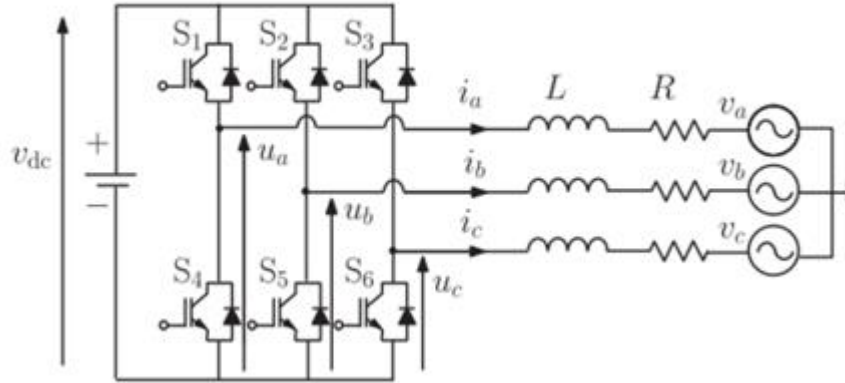


Figure 1. Three phase grid connected voltage source converter

Figure 1 shows schematic of the electrical connection of the three-phase two-level grid-connected voltage source converter (VSC). DC input voltage is tied to the converter via C capacitor which keeps the DC –link voltage constant. L and R are the equivalent inductor and resistance of the grid filter, respectively.

The dynamic model of the grid filter current in the d–q coordinates can be derived with the help Kirchoff voltage law as follows:

$$\begin{cases} L \frac{di_d}{dt} = u_{cd} - Ri_d + \omega Li_q - u_{gd} \\ L \frac{di_q}{dt} = u_{cq} - Ri_q - \omega Li_d - u_{gq} \end{cases} \quad (1)$$

where  $u_{cd}$  and  $u_{cq}$  are the control functions,  $u_{gd}$  and  $u_{gq}$  are the grid voltages,  $i_d$  and  $i_q$  are the converter filter currents, and  $\omega$  represents the nominal angular frequency.

According to basics of the instantaneous power theory, the active power P and reactive power Q are given as follows:

$$\begin{cases} P = \frac{1}{2}(u_{gd}i_d + u_{gq}i_q) \\ Q = \frac{1}{2}(u_{gq}i_d - u_{gd}i_q) \end{cases} \quad (2)$$

Then, the differential values of active and reactive powers are derived as:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \left[ \frac{du_{gd}}{dt} i_d + \frac{di_d}{dt} u_{gd} + \frac{du_{gq}}{dt} i_q + \frac{di_q}{dt} u_{gq} \right] \\ \frac{dQ}{dt} &= \left[ \frac{du_{gq}}{dt} i_d + \frac{di_d}{dt} u_{gq} - \frac{du_{gd}}{dt} i_q - \frac{di_q}{dt} u_{gd} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Assuming components of grid voltage in d–q rotating frame are constant, dynamics of (3) active and reactive powers can be reformulated as:

$$\begin{cases} \dot{P} = -\frac{R}{L}P - \omega Q - \frac{u_g^2}{2L} + \frac{u_{cd}u_g}{2L} \\ \dot{Q} = -\frac{R}{L}Q + \omega P - \frac{u_{cq}u_g}{2L} \end{cases} \quad (4)$$

(4) Can be considered as two part, which are dynamic and steady state component as follows:

$$\begin{cases} \dot{P} = \frac{u_{cd}u_g}{2L} + f_d \\ \dot{Q} = -\frac{u_{cq}u_g}{2L} + f_q \end{cases} \quad (5)$$

The dynamic part of the equation (5) can be compensated with controller, whereas steady state components additionally include lumped uncertain terms  $f_d$  and  $f_q$  caused by impedance variations from nominal values and coupling effects due to frequency changing. Lumped uncertainties are small and bounded which are given as:

$$\begin{cases} f_d = -\frac{R}{L}P - \omega Q - \frac{u_g^2}{2L} \\ f_q = -\frac{R}{L}Q + \omega P \end{cases} \quad (6)$$

With the approximation of the uncertain terms given in (6) and the dynamics of power (3) are converted to linear dynamics in (5) with the uncertain terms. This will simplify the controller design and also observer to estimate the uncertain terms for (5), which will be detailed in next section.

## 2.1 Controller Design

The control objective is to construct a control law that forces the reactive power  $Q$  and active power  $P$  tracking error which is defined in (7), converge to zero as  $t \rightarrow \infty$

$$e_q = Q_{ref} - Q \quad e_p = P_{ref} - P, \quad (7)$$

Where,  $P_{ref}$  and  $Q_{ref}$  represents active and reactive power reference, respectively. Assuming all the parameters of the VSC system are nominal value and disturbance parameters  $f_d$  and  $f_q$  are known.  $P_{ref}$  is obtained through the outer voltage control loop and  $Q_{ref}$  is generally set as 0. Here, a simple closed loop error equation is governed by,

$$\dot{e}_q = -K_q e_q, \quad \dot{e}_p = -K_p e_p \quad (8)$$

Where  $K_p > 0$  and  $K_q > 0$  are the positive real feedback gains to ensure the asymptotic stability of (8). Putting together (5) and (8) gives

$$\dot{P}_{ref} - \frac{u_{cd}u_g}{2L} - f_d = -K_p e_p \quad (9)$$

$$\dot{Q}_{ref} + \frac{u_{cq}u_g}{2L} - f_q = -K_q e_q \quad (10)$$

With the assumption that grid voltage  $u_g$  is measurable and disturbance  $f_d$  and  $f_q$  are available, the control law for the the active and reactive powers can be derived as:

$$u_{cd} = \frac{2L}{u_g} [\dot{P}_{ref} - f_d + K_p e_p] \quad (11)$$

$$u_{cq} = -\frac{2L}{u_g} [\dot{Q}_{ref} - f_q + K_p e_q] \quad (12)$$

Specifically, the desired transient performance determines the control gain  $K_p$  and  $K_q$ . From a practical perspective, it is not possible to sense  $f_d$  and  $f_q$  disturbance; the only available signal is grid voltage  $u_g$ . By implementing control law with the estimation of disturbance  $\hat{f}_d$  and  $\hat{f}_q$  instead of  $f_d$  and  $f_q$  solves this issue, yielding:

$$u_{cd} = \frac{2L}{u_g} [\dot{P}_{ref} - \hat{f}_d + K_p e_p] \quad (13)$$

$$u_{cq} = \frac{2L}{u_g} [\dot{P}_{ref} - \hat{f}_q + K_q e_p] \quad (14)$$

## 2.2 Observer Design

With the assumption that disturbance is bounded and its bound is constrained with  $\dot{f}_d = 0$ ,  $\dot{f}_q = 0$  and considering active and reactive power are measurable, an observer can be derived as follows [25]:

$$\dot{\hat{f}}_d = -l_d \hat{f}_d + l_d (\dot{P} - \frac{u_{cd} u_g}{2L}) \quad (15)$$

$$\dot{\hat{f}}_q = -l_q \hat{f}_q + l_q (\dot{P} - \frac{u_{cd} u_g}{2L}) \quad (16)$$

Where  $l_d$  and  $l_q$  are observer gains. Following, (5) and (11) estimation error of disturbance  $\tilde{f}_d = \hat{f}_d - f_d$  and  $\tilde{f}_q = \hat{f}_q - f_q$  are governed by

$$\dot{\tilde{f}}_d = -l_d \tilde{f}_d \quad (17)$$

$$\dot{\tilde{f}}_q = -l_q \tilde{f}_q \quad (18)$$

It is obvious that observer error dynamics in (17,18) can be made stable by selecting the gain parameters  $l_d > 0$  and  $l_q > 0$ . It is clear the observer estimation error converges to zero with

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{f}_d = 0 \quad (19)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{f}_q = 0 \quad (20)$$

When choosing observer gain for practical application, there are some concern to take into attention. According to (11), fast estimation response can be obtained with high observer gain [ $l_d, l_q$ ]. In addition, it causes large measurement noises. Thus, a trade off between a fast estimation response and measurement noises reduction is needed to prevent large the state fluctuations. The other concern about the related DO is that in digital implementation the derivative of the state that can not be processed because it is not available. Such a drawback can be circumvented by reformulating the proposed DO as follows:

$$\begin{cases} \dot{z}_d = -l_d z_d - l_d [\frac{u_{cd} u_g}{2L} + l_d z_d] \\ \dot{z}_q = -l_q z_q - l_q [\frac{u_{cq} u_g}{2L} + l_q z_q] \end{cases} \quad (21)$$

where  $z$  is an auxiliary variable which is used to get rid of time derivation of the state. Selecting  $z(0) = -p(x(0))$ , the estimation can be preserved in the condition that there is no disturbances.

### 3. STABILITY AND STEADY STATE PERFORMANCE ANALYSIS

#### 3.1 Stability Analysis

Considering the VSC supplying power to the grid with the dynamic equation (5), and the NDO-based direct power control function (11) and (12), if the disturbance terms are bounded, then the closed-loop system stability is guaranteed in the sense of boundedness, for all  $t \geq 0$ .

proof. Considering the Lyapunov stability function:

$$V(t) = \frac{1}{2}(e_p^2 + e_q^2) \quad (22)$$

Deviation of  $V(t)$  along (8) gives:

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= \dot{e}_p e_p + \dot{e}_q e_q \\ &= e_p \left( \dot{P}_{ref} - \frac{u_{cd} u_g}{2L} - f_d \right) + e_q \left( \dot{Q}_{ref} + \frac{u_{cq} u_g}{2L} - f_q \right) \end{aligned} \quad (23)$$

With the NDO-based DPC laws (13) and (14), and along with (21),

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= e_p (-K_P e_p + \hat{f}_d - f_d) + e_q (-K_Q e_q + \hat{f}_q - f_q) \\ &= -K_P e_p^2 - K_Q e_q^2 - e_p \tilde{f}_d - e_q \tilde{f}_q \end{aligned} \quad (24)$$

if the lumped uncertainty terms  $f_d$  and  $f_q$  are bounded and observer parameter  $l_d$  and  $l_q$  are large enough, then estimation errors  $\tilde{f}_d$  and  $\tilde{f}_q$  can be considered as bounded. With the help of Young's inequality, (23) can be reformulated as,

$$\dot{V}(t) \leq -K_P e_p^2 - K_Q e_q^2 + \frac{1}{2}(e_p^2 + e_q^2) + \frac{1}{2}(\tilde{f}_d^2 + \tilde{f}_q^2) \quad (25)$$

$$\dot{V}(t) = -\left(K_P - \frac{1}{2}\right)e_p^2 - \left(K_Q - \frac{1}{2}\right)e_q^2 + \frac{1}{2}(\tilde{f}_d^2 + \tilde{f}_q^2) \quad (26)$$

$$\dot{V}(t) \leq -\sigma_1 V(t) + \sigma_2 \quad (27)$$

Where,  $\sigma_1 = \min\{2K_P - 1, 2K_Q - 1\} > 0$ ,  $\sigma_2 > 0$  is top bound for  $V(t)$ . Then evaluating (25)-(27) gives:

$$V(t) \leq V(0)e^{-\sigma_1 t} + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}(1 - e^{-\sigma_1 t}) \quad (28)$$

The bounds of  $e_p$  and  $e_q$  can be tuned through the control feedback gains  $K_p$ ,  $K_q$ . Estimation accuracy of disturbance terms  $\hat{f}_d$  and  $\hat{f}_q$  depend on observer gains  $l_d$  and  $l_q$  which make error tracking convergent to zero.

#### 3.2 Performance Analysis

When the observed terms  $\hat{f}_d$  and  $\hat{f}_q$  are substituted in (11) and (12) and to replace  $f_d$  and  $f_q$ , control error dynamics in (8) can be rewritten as:

$$\dot{e}_p = -K_P e_p - \tilde{f}_d \quad (29)$$

$$\dot{e}_q = -K_Q e_q - \tilde{f}_q \quad (30)$$

Substituting (17) and (18) into (29) and (30), control error dynamics in frequency domain can be described as,

$$s e_p(s) = -K_P e_p(s) - f_d(s) \left[ \frac{s}{s + l_d} \right] \quad (31)$$

$$s e_q(s) = -K_Q e_q(s) - f_q(s) \left[ \frac{s}{s + l_q} \right] \quad (32)$$

Where  $e_p(s)$ ,  $e_q(s)$ ,  $f_d(s)$  and  $f_q(s)$  are laplace transform of  $e_p$ ,  $e_q$ ,  $f_d$  and  $f_q$ . Then,

$$e_p(s) = -f_d(s) \left[ \frac{s}{(s+K_P)(s + l_d)} \right] \quad (33)$$

$$e_q(s) = -f_q(s) \left[ \frac{s}{(s+K_Q)(s + l_q)} \right] \quad (34)$$

It is assumed that disturbance values  $f_d(s)$  and  $f_q(s)$  are bounded.

$$\lim_{s \rightarrow 0} s \cdot f_d(s) < 0 \quad (35)$$

$$\lim_{s \rightarrow 0} s \cdot f_q(s) < 0 \quad (36)$$

by applying the final value theorem to (33) and (34), there are;

$$\lim_{t \rightarrow 0} e_p(s) = -\lim_{s \rightarrow 0} f_d(s) \left[ \frac{s}{(s+K_P)(s + l_d)} \right] = 0 \quad (37)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} e_q(s) = -\lim_{s \rightarrow 0} f_q(s) \left[ \frac{s}{(s+K_Q)(s + l_q)} \right] = 0 \quad (38)$$

From (37), (38) it can be seen that the average values of tracking errors for active and reactive power converge to zero as time goes infinity. This means stable power delivery to the grid is obtained.

#### 4. SIMULATION STUDIES

Some simulation studies were conducted to observe the performance of the proposed controller. The block diagram for simulate the proposed controller is represented in Fig. 2. The experimental parameters of the grid-connected system can be listed as: Filter inductor is  $L = 8$  mH, dc-link voltage  $V_{dc}$  300 V, grid frequency 50 Hz, and maximum value of grid voltage is 110 Vrms, filter resistance  $R=1$   $\Omega$ . The sampling frequency for the controller is tuned to 10 kHz. The three-phase voltage references are generated by the proposed controller scheme must be converted into modulating signals  $d_a$ ,  $d_b$ , and  $d_c$  for PWM carrier wave. PWM modulation was conducted for modulating signals to produce the gating signal for the three-phase inverter. The switching frequency for the PWM is selected as 10 khz. Simulations were carried out on Matlab.

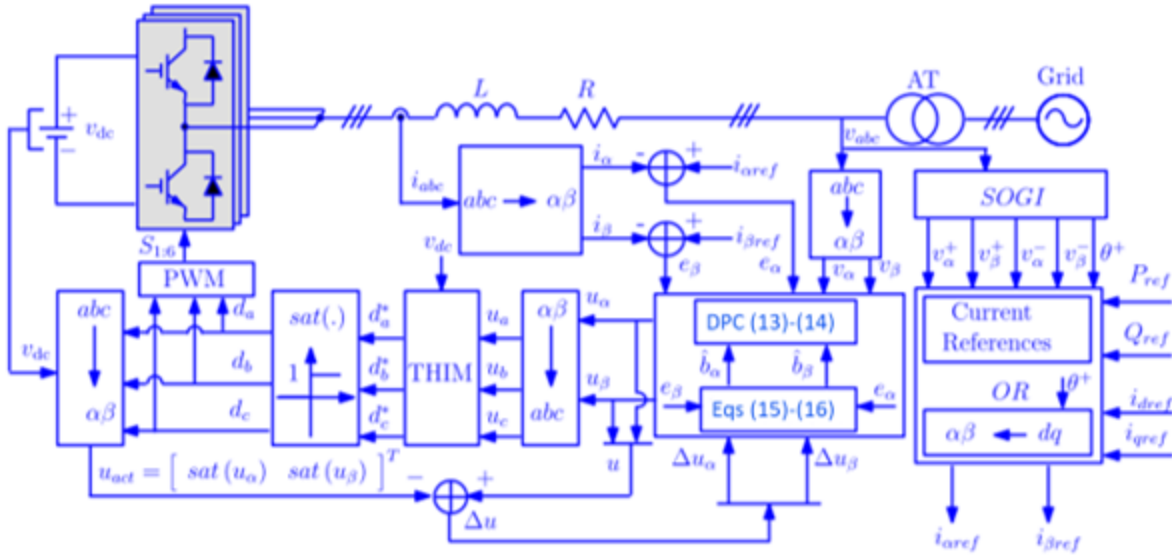
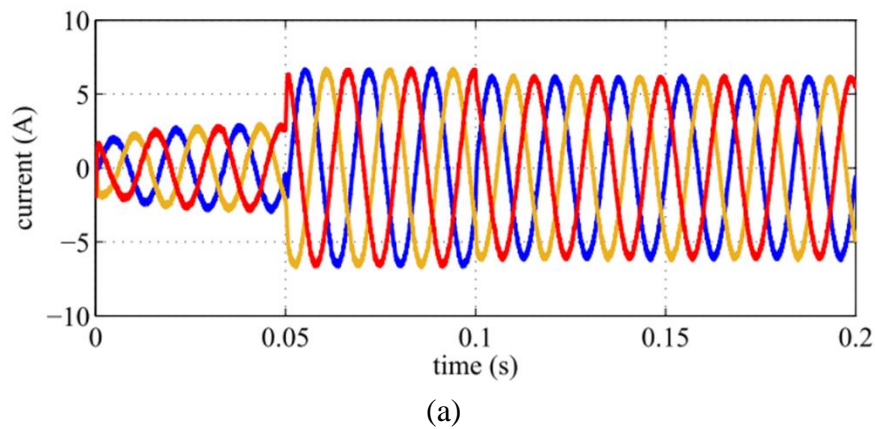


Figure 2. Proposed control system for VSC

To obtain the desired tracking error dynamics, parameter constant for feedback gain are selected as  $K_p = K_q = 10$ . Basically, the control gain  $K_p$  and  $K_q$  determines the closed loop response in the dq reference frame. By making use of (29)–(30), it is clear that the time constant of the closed-loop system,  $1/K_p$  and  $1/K_q$  are on the order of 1 ms. The observer feedback parameters  $l_d$  and  $l_q$  is calculated according to (17),(18). In order to obtain a better estimation of disturbance terms  $f_p$  and  $f_q$ , the bandwidth of the observer filter should be bigger than time constant of desired step response  $1/K_p$ , and  $1/K_q$ . Under bandwidth limitation, the observer parameters are chosen as  $l_d = 25$  and  $l_q = 25$ . To estimate the components of the grid voltage (e.g., phase and amplitude), second-order generalized integrator (SOGI) phase-locked-loop is integrated in the control loop.

#### 4.1 Dynamic Reponse of Proposed Control

Fig. 3 shows the grid currents and the active and reactive powers of inverter when a reference power step is changed suddenly. The active power is increased from 0.75 kW to 1.5 kW, whereas the reactive power reference steps is set from 0 to 0.5 kVAr and from 0.5 kVAr to 0. As it can be seen, the active and reactive powers have a fast transient response. Also, a small fluctuation is observed.



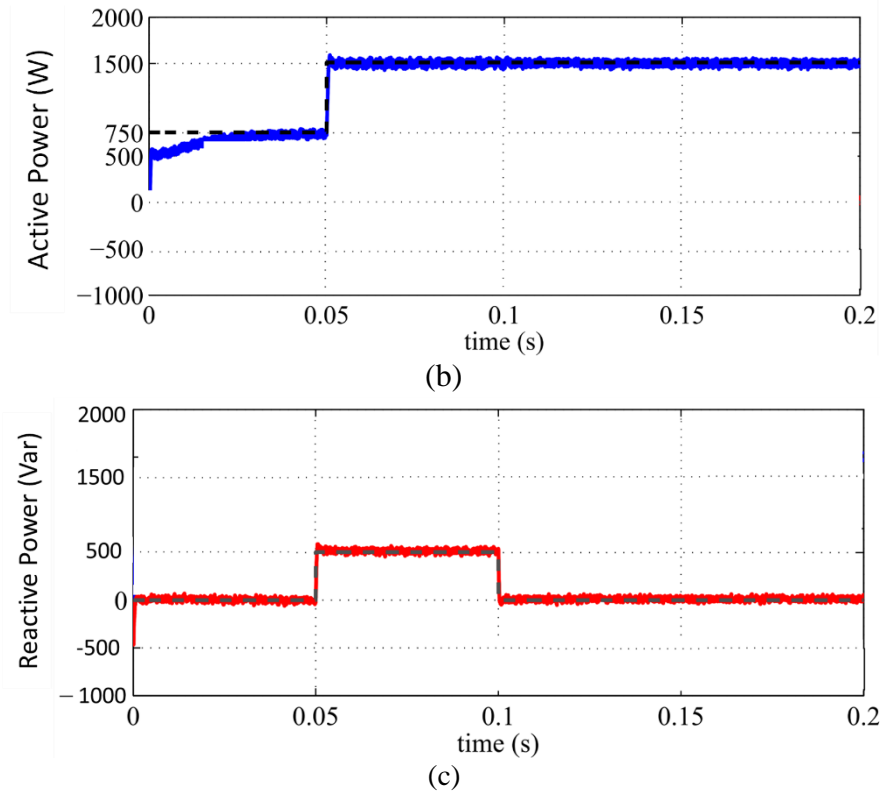
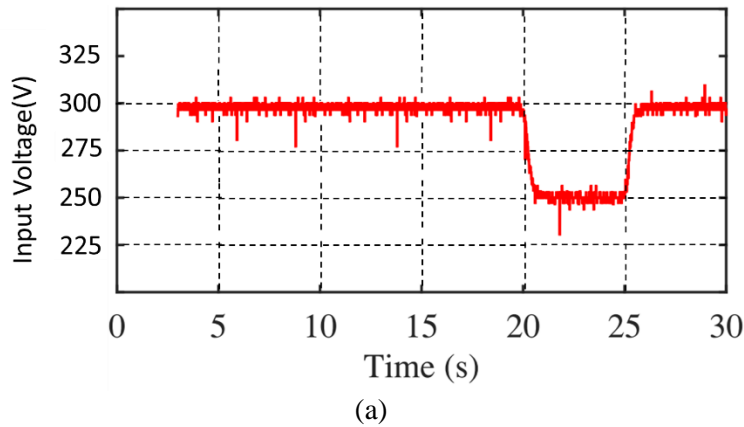


Figure 3. Step change of power  
 (a) three phase currents (b) active power (c) reactive power

#### 4.2 Performance Analysis with Impedance Uncertainties and Input Voltage Disturbances

In this case of simulation, input voltage magnitude of inverter is deliberately changed by keeping the voltage and frequency of grid in default value. The simulation takes 30 sn. At time  $t = 5$  s. reference value of active power is set  $P_{ref} = 100$  W, and reactive power is  $Q_{ref} = -50$  Var. 10 sn later, active power is decreased to 50 W, and reactive power is increased to  $-25$  Var. Finally input voltage is reduced from 300 to 250 V at  $t = 20$  sn and returns to 300 V 5 sn later.





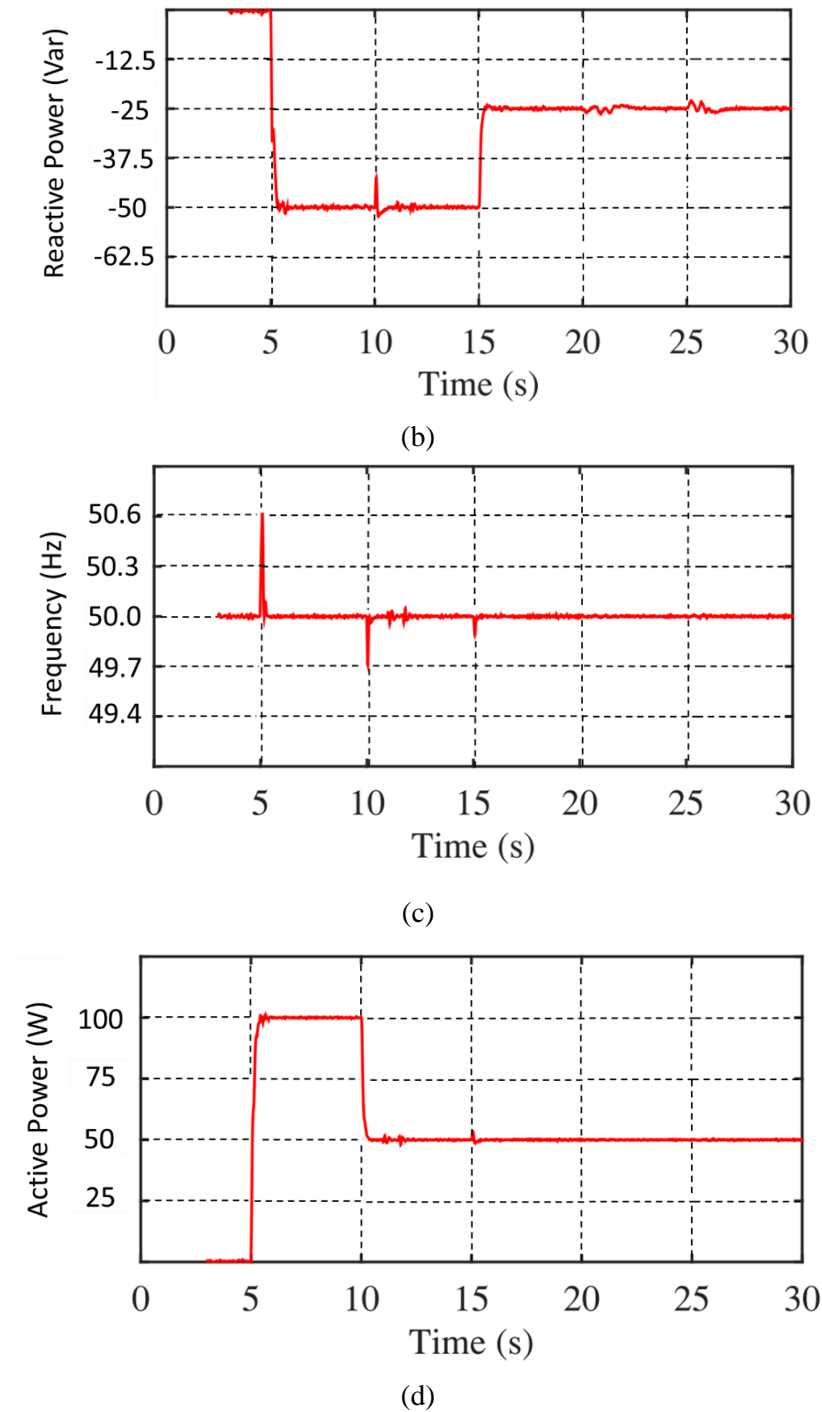
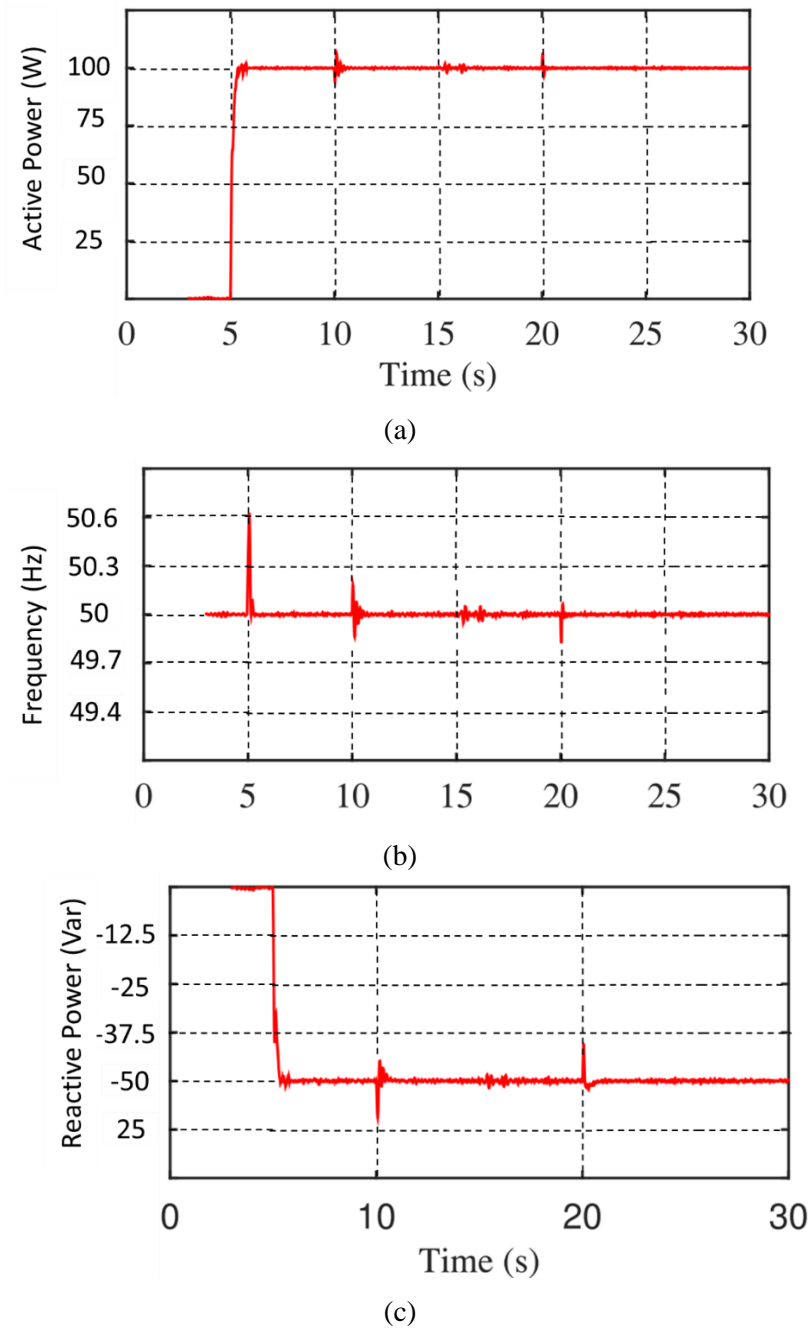


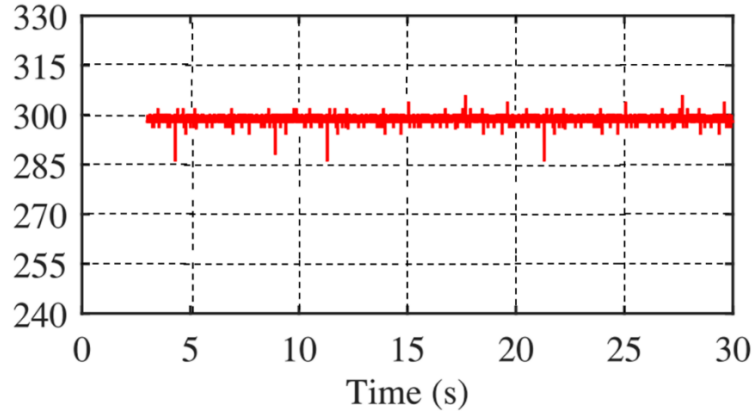
Figure 4. Dc-link input voltage variation  
 (a) input voltage (b) reactive power (c) frequency (d) active power

The esimulation result are shown in Fig. 4. After 5sn later, real power and reactive power are settle down at the reference values  $P = 100 \text{ W}$  and  $Q = -50 \text{ Var}$  respectively. Transient response takes 0.5 sn with a small overshoot. As shown in Fig. 4b, the variation real power causes a positive and negative frequency bounce ant time  $t = 5 \text{ s}$  and  $t = 15\text{s}$  respectively. Then inverter frequency reaches its nominal value quickly.

### 4.3 Robustness Analysis of Proposed Control

Robustness of the proposed controller is studied with addition of virtual resistance which is shown in Fig. 5. Default references for active and reactive powers is not changed until  $t=5\text{sn}$  ( $P_{ref}, Q_{ref}$ )=(100W,-50Var). A virtual resistance is added at  $t=10\text{sn}$  and then returned to the nominal value to emulate uncertainty of output impedance. It is observed that reactive power has big bounce for about %25 of its nominal value at  $t=10\text{sn}$  and  $t=20\text{sn}$ . Then, it converges to the set reference value within 0.5 sn. As shown in Fig. 5, resistance variation of the system causes small spikes on the real power and grid frequency.





(d)

Figure 5. Grid impedance variation

(a) input voltage (b) reactive power (c) frequency (d) active power

the variation of grid impedance is observed with virtually added inductor in Fig 5. Robustness are almost same with the case of resistance variation. We can say that sytem responsonse to disturbance effect of resistance and inductor variation are similar.

## 5. CONCLUSION

In this study, a novel NDO strategy based on DPC scheme was built for voltage source converter to improve the disturbance rejection and robustness against the perturbations while achieving satisfactory dynamic performance. The detailed power model of the VSC is developed. Proposed method provides a unified control approach with the closed loop response and attenuation of disturbance which are considered as lumped disturbance. Control gains of NDO-DPC can be designed separately for the desired closed loop response and disturbance rejection. In addition, computational and PWM delays have been considered as lumped uncertainty while construction of proposed control system. Compared with the DPC-NDO and classical DPC, the proposed NDO-DPC has faster dynamic response and could reach the given references with zero tracking error under parametric variations. In order to select the control gains of the proposed NDO-DPC based on desired transient response specifications, an analytical parameter tuning method has been developed. Finally, the proposed control approach was verified by the comparative simulation and experimental results with Matlab.

## REFERANSLAR

- [1] Z. Zheng, Z. Gao, C. Gu, L. Xu, K. Wang, and Y. Li, "Stability and voltage balance control of a modular converter with multiwinding highfrequency transformer," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, no. 8, pp. 4183–4194, Aug. 2014.
- [2] M. Kabalo, D. Paire, B. Blunier, D. Bouquain, M. G. Simoes, and A. Miraoui, "Experimental evaluation of four-phase floating interleaved boost converter design and control for fule cell applications," *IET Power Electron.*, vol. 6, no. 2, pp. 215–216, Feb. 2013
- [3] M. Prodanovic and T. C. Green, "Control and filter design of three-phase inverters for high power quality grid connection," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 18, no. 1, pp. 373–380, Jan. 2003

- [4] T. F. Zhao, G. Y. Wang, S. Bhattacharya, and A. Q. Huang, "Voltage and power balance control for a cascaded H-bridge converter-based solid-state transformer," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, no. 4, pp. 1523–1532, Apr. 2013.
- [5] M. Rivera, V. Yaramasu, J. Rodriguez, and B. Wu, "Model predictive current control of two-level four-leg inverters—Part II: Experimental implementation and validation," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 28, no. 7, pp. 3469–3478, Jul. 2013.
- [6] J. Hu, J. Zhu, and D. G. Dorrell, "Model predictive control of gridconnected inverters for PV systems with flexible power regulation and switching frequency reduction," *IEEE Trans. Ind Appl.*, vol. 51, no. 1, pp. 587–594, Jan./Feb. 2015.
- [7] V. Yaramasu, B. Wu, S. Alepuz, and S. Kouro, "Predictive control for low-voltage ride-through enhancement of three-level-boost and NPC converter-based PMSG wind turbine," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 61, no. 12, pp. 6832–6843, Dec. 2014.
- [8] Kato, T., Inoue, K., Ueda, M.: 'Lyapunov-based digital control of a grid-connected inverter with an LCL filter', *IEEE J. Emerging Sel. Top. Power Electron.*, 2014, 2, (4), pp. 942–948.
- [9] Castilla, M., Miret, J., Camacho, A., et al.: 'Reduction of current harmonic distortion in three-phase grid-connected photovoltaic inverters via resonant current control', *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 2013, 60, (4), pp. 1464–1472.
- [10] M. Brenna, F. Foiadelli, and D. Zaninelli, "New stability analysis for tuning PI controller of power converters in railway application," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 58, no. 2, pp. 533–543, Feb. 2011.
- [11] Y. Zhang and C. Qu, "Model predictive direct power control of PWM rectifiers under unbalanced network conditions," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 62, no. 7, pp. 4011–4022, Jul. 2015.
- [12] P. Antoniewicz and M. P. Kazmierkowski, "Virtual-flux-based predictive direct power control of AC/DC converters with online inductance estimation," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 55, no. 12, pp. 4381–4390, Dec. 2008.
- [13] H. Akagi, Y. Kanazawa, and A. Nabae, "Instantaneous reactive power compensators comprising switching devices without energy storage," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. IA-20, no. 3, pp. 625–630, May/Jun. 1984.
- [14] B. S. Chen and G. Joos, "Direct power control of active filters with averaged switching frequency regulation," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 23, no. 6, pp. 2729–2737, Jun. 2008.
- [15] M. Malinowski, M. P. Kazmierkowski, S. Hansen, F. Blaabjerg, and G. D. Marquez, "Virtual-flux-based direct power control of three-phase PWM rectifiers," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 37, no. 4, pp. 1019–1027, Jul./Aug. 2001.
- [16] R. Portillo, S. Vazquez, J. I. Leon, M. M. Prats, and L. G. Franquelo, "Model based adaptive direct power control for three-level NPC converters," *IEEE Trans. Ind. Informat.*, vol. 9, no. 2, pp. 1148–1156, May 2013.
- [17] M. Preindl, E. Schartz, and P. Thogersen, "Switching frequency reduction using model predictive direct current control for high-power voltage source inverters," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 58, no. 7, pp. 2826–2835, Jul. 2011.

- [18] A. Bouafia, F. Krim, and J. P. Gaubert, "Fuzzy-logic-based switching state selection for direct power control of three-phase PWM rectifier," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 56, no. 6, pp. 1984–1992, Jun. 2009.
- [19] Bouafia, J. P. Gaubert, and F. Krim, "Predictive direct power control of three-phase pulsewidth modulation (PWM) rectifier using space vector modulation (SVM)," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 25, no. 1, pp. 228–236, Jan. 2010.
- [20] P. Cortes, J. Rodriguez, P. Antoniewicz, and M. Kazmierkowski, "Direct power control of an AFE using predictive control," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 23, no. 5, pp. 2516–2523, Sep. 2008.
- [21] Q.-C. Zhong, P.-L. Nguyen, Z. Ma, and W. Sheng, "Self-synchronized synchronverters: Inverters without a dedicated synchronization unit," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, no. 2, pp. 617–630, Feb. 2014.
- [22] M. Monfared, M. Sanatkar, and S. Golestan, "Direct active and reactive power control of single-phase grid-tie converters," *IET Power Electron.*, vol. 5, no. 8, p. 1544, Sep. 2012.
- [23] J. Kim, J. M. Guerrero, P. Rodriguez, R. Teodorescu, and K. Nam, "Mode adaptive droop control with virtual output impedances for an inverter-based flexible AC microgrid," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 26, no. 3, pp. 689–701, Mar. 2011.
- [24] M. A. Hassan, T. Li, C. Duan, S. Chi, and E. P. Li, "Stabilization of DC-DC buck power converter feeding a mixed load using passivity-based control with nonlinear disturbance observer," in *Proc. IEEE Conf. Energy Internet Energy Syst. Integr. (EI2)*, Nov. 2017, pp. 1–6.
- [25] M. A. Hassan, E.-P. Li, X. Li, T. Li, C. Duan, and S. Chi, "Adaptive passivity-based control of DC-DC buck power converter with constant power load in DC microgrid systems," *IEEE J. Emerg. Sel. Topics Power Electron.*, vol. 7, no. 3, pp. 2029–2040, Sep. 2019.
- [26] L. Shengquan, L. Juan, T. Yongwei, S. Yanqiu, and C. Wei, "Model-based model predictive control for a direct-driven permanent magnet synchronous generator with internal and external disturbances," *Trans. Inst. Meas. Control*, vol. 42, no. 3, pp. 586–597, Feb. 2020.
- [27] S. Li, M. Cao, J. Li, J. Cao, and Z. Lin, "Sensorless-based active disturbance rejection control for a wind energy conversion system with permanent magnet synchronous generator," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 122663–122674, 2019.
- [28] R. Errouissi, M. Ouhrouche, W.-H. Chen, and A. M. Trzynadlowski, "Robust cascaded nonlinear predictive control of a permanent magnet synchronous motor with antiwindup compensator," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 59, no. 8, pp. 3078–3088, Aug. 2012.

## Modelling and Optimization of Oxalic Acid Removal by Layered Double Hydroxide

Sema Şentürk<sup>1</sup> , Halil Gamsızkan<sup>2</sup> , Mehmet Koray Gök<sup>1,3</sup> , Yavuz Selim Aşçı<sup>4</sup> , Aslı Gök<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul/Türkiye.

<sup>2</sup>Department of Physics, Eskişehir Technical University, Eskişehir/Türkiye.

<sup>3</sup>Environmental and Earth Sciences Application and Research Center, Istanbul University-Cerrahpasa, Istanbul/Türkiye.

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Istanbul University, Istanbul/Türkiye.

\*aslig@iuc.edu.tr

### Abstract

The main purpose of this study is the investigation of the optimization of the conditions of oxalic acid (OxA) adsorption using layered double hydroxide (LDH), modeling the adsorption with both an artificial neural network (ANN) and the response surface methodology (RSM). Mg-Al LDH, which was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) techniques and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), was synthesized via the co-precipitation method. The equilibrium time and kinetic model data required to realize the adsorption process design were examined. The process time, initial acid concentration, temperature, and adsorbent dosage as the independent variables were chosen while measuring the percentage of OxA removal. Modeling these results with both ANN and RSM techniques resulted in an ANN model showing a slightly better coefficient of determination than the RSM model. The models obtained in this study yielded consistent results for the optimum conditions of the process.

**Keywords:** Adsorption, Layered double hydroxide, Oxalic acid, Artificial neural network, Response surface methodology

### Çift Tabakalı Hidroksit ile Oksalik Asit Uzaklaştırılmasının Modellenmesi ve Optimizasyonu

#### Özet

Bu çalışmanın temel amacı, oksalik asit (OxA) adsorpsiyon koşullarının çift tabakalı hidroksit (LDH) kullanılarak optimizasyonunun araştırılması, adsorpsiyonun hem tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) hem de yapay sinir ağı (YSA) ile modellenmesidir. Mg-Al LDH, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş olup, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleriyle karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon proses tasarımının gerçekleştirilmesi için gerekli olan denge süresi ve kinetik model verileri incelenmiştir. OxA uzaklaştırma yüzdesi ölçülürken bağımsız değişkenler olarak proses süresi, başlangıç asit konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban dozajı seçilmiştir. Bu sonuçların hem RSM hem de YSA teknikleriyle modellenmesi, RSM modelinden biraz daha iyi bir belirleme katsayısı gösteren bir YSA modeliyle sonuçlanmıştır. Modeller prosesin optimal koşulları için tutarlı sonuçlar vermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Çift tabakalı hidroksit, Oksalik asit, Yapay sinir ağı, tepki yüzeyi metodolojisi

## 1. INTRODUCTION

Oxalic acid (OxA), which ranks first among dicarboxylic acids, is commonly found in soil and water [1, 2]. It is also called ethanedioic acid and is abundantly found in many plants, such as spinach, rhubarb and lettuce [1, 3]. The industrial use of OxA as an agent or ligand includes the corncobs being simultaneously sweetened and fermented to produce ethanol, the depolymerization of lignocellulose to produce xylose from beechwood, and the adsorption of numerous heavy metals to increase the brightness and hardness of paper industry products. [2,4-5]. In addition, it is also used for photocatalytic activation [6, 7] and in the metalworking industry as a rust remover and a precipitating agent [8]. Apart from these, OxA is the exhaust by-product of automobiles. It can also contaminate the environment as a pollutant from all the processes mentioned above [9]. Considering the short-term side effects of OxA intake in humans and animals, it is very harmful due to the insoluble calcium salt that forms when combined with calcium and causes urinary stone formation. Stomach pain, vomiting, and coma may develop over time due to OxA buildup in the body. [10]. Many researchers seek more effective, cheaper and environmentally friendly methods to remove OxA from aqueous solutions. There are several methods to remove carboxylic acids from water. Calcium precipitation is the most common technique. However, it comes with the drawback of producing a lot of waste calcium and providing low yields. [11, 12]. Therefore, the researchers turned to find alternative separation methods. One of these methods is liquid extraction, which is advantageous regarding energy consumption. Kirsch and Maurer analyzed the liquid-liquid balance data of the aqueous solution of OxA using different organic solvents [13]. The other is the reactive extraction method, which has higher separation yields in aqueous solutions than physical extraction [14]. The third one is the membrane separation method, in which Manzak and Inal [8] examined the separation of OxA by Emulsion Type Liquid Membrane. Despite the fact that there are numerous ways to remove carboxylic acids from aqueous solutions [11], the adsorption methods are frequently preferred because of their low cost and ease of use [16, 17]. Jain et al. [18] used flayash, an adsorbent obtained as a waste product from thermal power plants, to remove OxA. Similarly, Singh et al. [19] examined the adsorption kinetics using an activated carbon-fly ash mixture to separate OxA.

Looking at studies on OxA removal in the literature, there is always a search for new materials to provide more economical and environmentally friendly separation adsorption properties and methods. In this regard, materials in the waste group, such as eggshells and commercial products such as A21 amberlist and activated carbon are used, as well as clay minerals such as hematite, montmorillonite, feldspar are also widely preferred [16,17,20-23]. Another type of adsorbent alternative to these materials is layered double hydroxide (LDH). It is an inorganic material, and the general formula for its chemical compositions is  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$   $A^{n-}$  is an n-valent anion,  $M^{II}$  and  $M^{III}$  are divalent and trivalent metal cations, respectively. LDH, an anionic clay, is a useful, environmentally friendly adsorbent due to its ion exchange capacity [24-25]. Gök et al. [26] used this adsorbent to remove malic acid from an aqueous solution and investigated the kinetics. Hosseini and Akbari [27] used ZnO-Mg/Al LDH as an adsorbent-photocatalyst to remove the dye pollutants, modeled by RSM and ANN. Similarly, Yasin et al. [28] used tartrate-Mg-Al LDH to remove lead ions by optimization with a hybrid ANN-genetic algorithm.

One of the most important reasons LDH has used such an active adsorbent in the literature is that it is a host-guest material. Because of this, we evaluated LDH adsorption for the first time in this study to remove OxA from aqueous solutions. By analyzing the effects of temperature, process time, initial acid concentration, and adsorbent dose on the adsorption process, as well as by modeling the data using the response surface approach and an ANN, the process was analyzed and optimized. The response surface methodology (RSM) is a statistical approach for process optimization where multiple independent input factors influence a dependent output variable. The response is the output variable. When forecasting an outcome, RSM, as an improved systematic method to experimentation, concurrently takes into account every aspect of the process. One of its key benefits is that it just requires a small number of experimental runs to identify the ideal experimental settings. A mathematical model known as an artificial neural

network (ANN) simulates how biological neural networks work while processing information. Input and output layers are typically joined by one or more hidden layers; the number of those layers depends on the nature of the experiment. A neural network's ability to perform some internal calculations while using a set of input values to determine output is its key characteristic. Using these models, we deduce optimal reaction points and comment on the importance of the independent process variables.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Materials

The following items were acquired from Sigma (USA): OxA, sodium hydroxide, Magnesium chloride hexahydrate ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), and Aluminum chloride hexahydrate ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Without additional purification, all compounds were used.

### 2.2 Synthesis and Characterization of Mg-Al-LDH

#### 2.2.1 Synthesis

The chloride form of Mg-Al LDH adsorbent ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3:1$  mmol) was synthesized by standard co-precipitation method under a nitrogen environment at ambient temperature. [26]. Briefly, 10 mL of decarbonated water was used to dissolve the magnesium and aluminum salts. The salt solution was then promptly poured into a 40 mL solution of 6 mmol NaOH while constantly agitated for 10 minutes. After aging for one hour under a nitrogen atmosphere, the resultant slurry was centrifuged twice for 5 minutes at  $4500 \text{ min}^{-1}$  rpm and against at  $6000 \text{ min}^{-1}$  rpm for 10 min one time, washing with water before each centrifugation process. The precipitate was lyophilized at 0.01 mbar pressure at  $-55 \pm 1^\circ\text{C}$  (Lyoquest, Telstar, Spain).

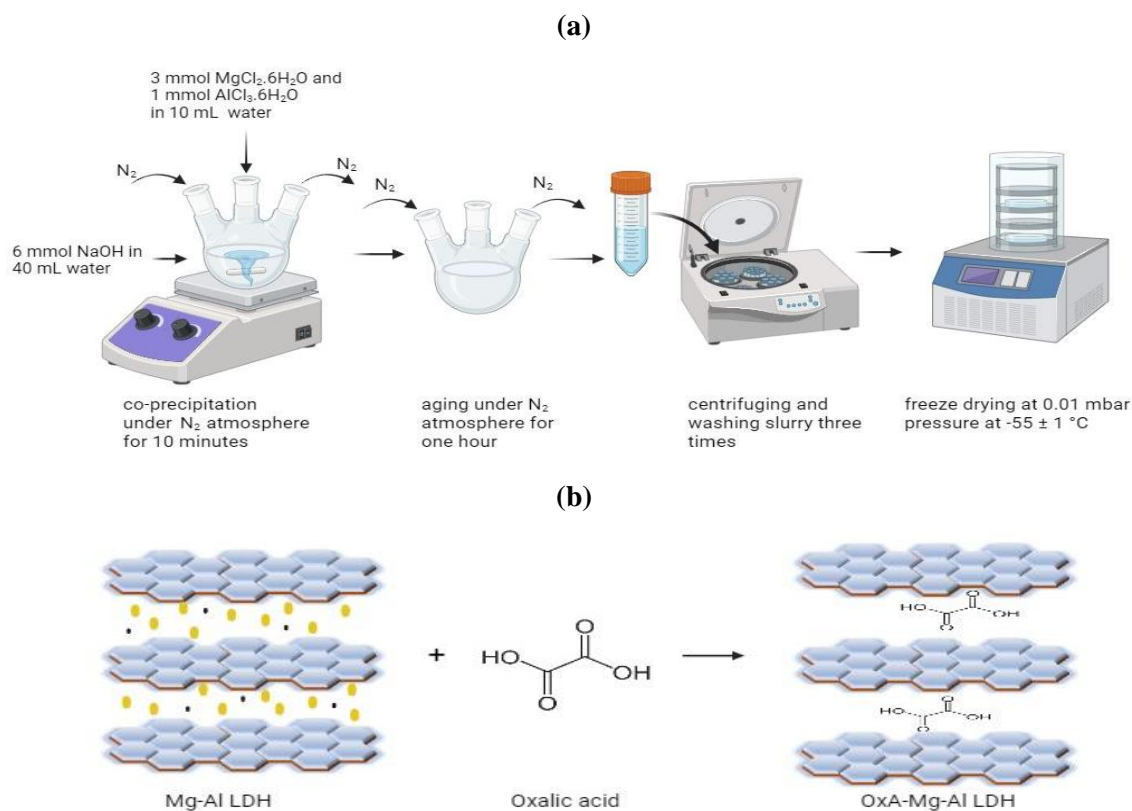


Figure 1. Schematic diagram of (a) synthesis of Mg-Al LDH adsorbent and (b) intercalation of oxalic acid into Mg-Al LDH



### 2.2.2 Characterization

OxA, Mg-Al LDH and OxA-Mg-Al LDH were characterized with FTIR technique (Cary 630, Agilent; USA). Their FTIR spectra were taken using KBR disks (sample: KBR; 1:200 w/w) over 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ , and X-Ray Powder Diffractometer with Cu K radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$ ) was used to analyze their crystalline structures (Rigaku D/Max-2200/PC; Japan) at 30 mA and 40 kV ( $1^\circ/\text{min}$ ;  $2 = 5^\circ - 30^\circ$ ). ICP-MS analyze was used to determine the weight % ratio of Mg and Al (Thermo Scientific Element X-SERIES 2 (USA)).

### 2.3 Adsorption Experiments and Experimental Design

Our purpose for applying experimental design is to determine the optimum process point, which can be a minimum or a maximum, depending on the desired response. The optimum point reduces the time and the cost of the process and is used by process engineers to design an economical process [29]. With the trial version of Design-Expert 11, the experimental design for this investigation was carried out. Central Composite Design (CCD) was selected for the adsorption studies. A general quadratic equation, denoted as Eq. 1, was employed as the study's model.

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1)$$

A simplified equation form can define the process values after a detailed ANOVA analysis of the experimental data [30]. A total of 54 experimental points to apply both ANN and RSM methodologies were investigated. Time ( $X_1$ ), starting acid concentration ( $X_2$ ), adsorbent quantity ( $X_3$ ), and temperature ( $X_4$ ) were chosen as the independent variables for the experimental design. The recovery percentage of OxA was the dependent output (Y).  $\alpha$  value is the distance between the experimental point and the design center point, which was chosen as 1. Coded variables with their corresponding levels are given in Table 1.

Stock acid solutions were prepared with distilled water according to the experimental design points. First, 5 mL of acid solution was combined with the adsorbent. The flask was then covered with a glass tap, set into a thermostat-controlled water bath, and shaken continuously at 120 rpm (Nüve Shaker ST30). After the necessary amount of time had passed for adsorption, LDH was removed from the acid solution using a 0.20 m RC Syringe filter, and the sample was centrifuged for 10 minutes at 9000 rpm. Acid-base titration measured the OxA concentration (Schott Titroline Easy module 2; Germany).

Table 1. Experimental design coded variables

Coded Factor Level	-1	0	1
Time (min) ( $X_1$ )	2	6	10
Initial Acid Concentration (% w/w) ( $X_2$ )	3	5	7
Adsorbent amount (g) ( $X_3$ )	0.05	0.25	0.45
Temperature (K)( $X_4$ )	298	308	318

The Recovery (R) formula is as follows,

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

where the initial and final acid concentrations are  $C_0$  and  $C_e$  (mg/L), respectively.  $Q_e$  (mg/g) was calculated according to the formula below, where  $V$  (L) is the volume of the solution used, and  $m$  is the adsorbent amount as g.

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (3)$$

For the equilibrium experiments, solutions of OxA at 3, 4, 5, 6, 7 and 8 (w/w %) concentrations were prepared with distilled water. These acid solutions were treated at 298, 308, and 318 K with 0.1 g LDH in

a temperature-controlled shaker water bath (Nüve Shaker ST30) until the equilibrium concentration was reached. For the kinetic experiments, 5% OxA solution was mixed with 0.1 g of LDH for up to 10 min at 298 K. The final acid concentration was determined by volumetric titration. All experiments were repeated three times ( $n=3$ ).

## 2.4 Artificial Neural Network Modeling

Modeling the  $N$ -dimensional response surface using a feed-forward ANN has also been performed. A neural network is a mathematical construct loosely inspired by biological neural networks in animal brains. An ANN in the context of this study consists of interconnected “neurons”; each neuron sums its weighted input values, adds a scalar called bias, uses the result as the argument of a so-called transfer function and passes along this function value to the neurons it’s connected. Therefore, the output of an individual neuron is determined as:

$$y = f(b + \sum_i W_i x_i) \quad (4)$$

where  $x_i$  are input values,  $W_i$  are connection weights,  $b$  the bias term and  $f$  the transfer function. In an ANN, neurons are organized in layers, and they are only connected to the neurons at an adjacent layer. A layer of neurons that are only connected to another layer is called a hidden layer (Figure 2). The user defines characteristic parameters of an ANN such as the network topology and the activation functions. A neural network is trained with a set of input-output data. The training procedure aims to adjust connection weights and biases, so the network produces outputs closest to the ones corresponding to a given set of inputs. A well-designed and trained ANN can generalize and yield good results for inputs other than the values it’s trained with.

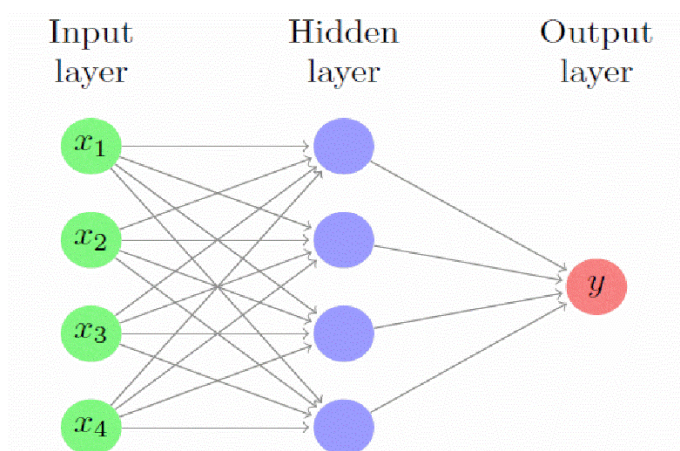


Figure 2. Topology of the ANN model used in this study.  $x_i$  are the input features, while  $y$  is the target variable.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis of Mg-Al LDH for OxA adsorption was carried out by the co-precipitation method. Salts-enriched species precipitate in this method based on the pH of the slurry. [31]. The pH of the slurry was kept at 8.3 to obtain the Al-enriched layered content of LDH. The molecular formula of Mg-Al LDH is  $[\text{Mg}_{0.65}\text{Al}_{0.35}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.35} \cdot 0.58\text{H}_2\text{O}$ , and the atomic ratio (Mg/Al) is 1.88.

### 3.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

The FTIR spectra of the OxA, Mg-Al LDH and OxA-Mg-Al LDH are given in Figure 3. The broadband due to the OH stretching vibrations of COOH groups at  $3300\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$  region (max at  $3432\text{ cm}^{-1}$ ), the sharp absorption band related to the stretching vibrations of C=O bonds in COOH groups at max.  $1696$

$\text{cm}^{-1}$  and the sharp absorption band related to the OH deformation vibrations of COOH groups at the  $1380\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  region (max.  $1256\text{ cm}^{-1}$ ) were seen in the FTIR spectrum of OxA.

The broadband due to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of hydroxyl groups in the LDH layers (Mg-Al-OH) and at  $3350\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  region (max at  $3548\text{ cm}^{-1}$ ) was seen in FTIR spectra of Mg-Al LDH. Moreover, the weak broadband due to the deformation bending vibrations of water between these layers max at  $1630\text{ cm}^{-1}$  was also seen. However, a small sharp band is caused by the asymmetric stretching vibration of the  $\text{CO}_3^{2-}$ , which occurs in a minor quantity during the synthesis of LDH under a nitrogen atmosphere to prevent excess carbonate contamination (at max.  $1360\text{ cm}^{-1}$ ).

FTIR analysis was used to study the overall changes in the structure of Mg-Al LDH caused by OxA adsorption. As seen in FTIR spectra of OxA-Mg-Al LDH, the broadband due to the stretching vibrations of OH groups has shifted to the max at  $3448\text{ cm}^{-1}$ . Moreover, the absorption bands or shoulders that appeared at approximately  $1710\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$  region (max at  $1697\text{ cm}^{-1}$  and  $1638\text{ cm}^{-1}$ ) were attributed to stretching vibrations of C=O bonds and deformation bending vibrations of the water molecule. The weak absorption bands that appeared at approximately  $1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  region (max at  $1407$ ,  $1375$  and  $1328\text{ cm}^{-1}$ ) were related to a combination band that stretched vibrations of C=O bonds and deformation vibrations of OH groups [32].

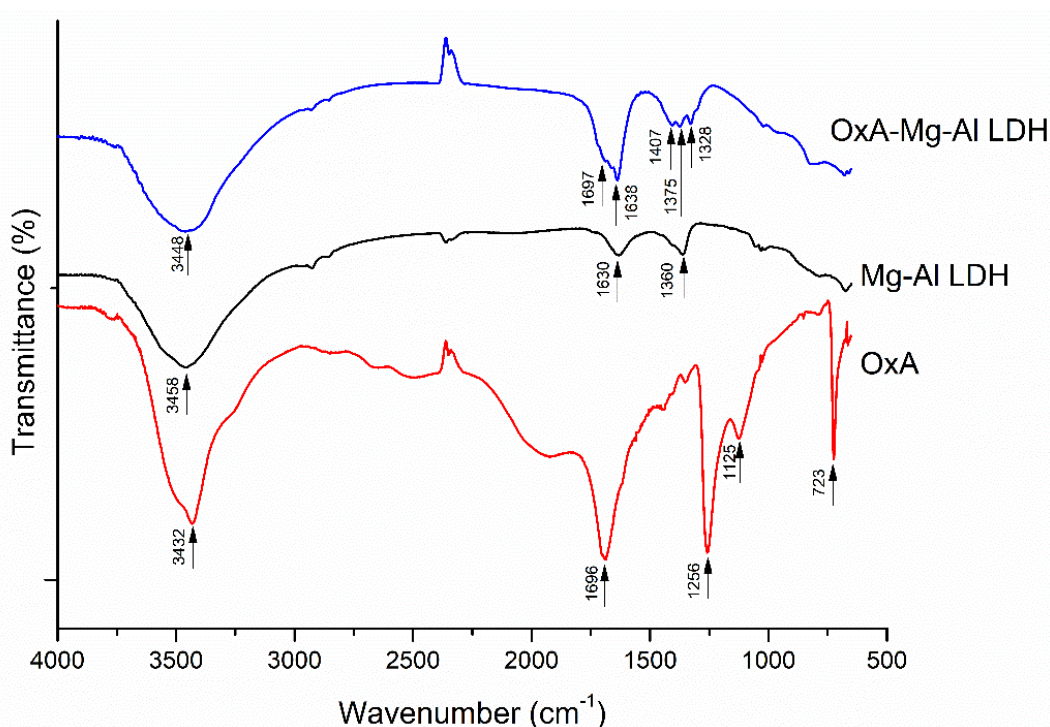


Figure 3. FTIR spectra of Mg-Al LDH and OxA-Mg-Al LDH

### 3.2 XRD

Powder XRD (PXRD) patterns of Mg-Al LDH and OxA-Mg-Al LDH were compared to study the OxA adsorption onto Mg-Al LDH. Figure 3 shows the results for Mg-Al LDH and OxA-Mg-Al LDH. In the PXRD pattern of Mg-Al LDH, the main strong peak (003) around  $2\theta=11.3^\circ$  corresponding to  $d=0.7778\text{ nm}$  gives information about the basal spacings of two consecutive brucite-like hydroxide layers. According to this, in the PXRD pattern of OxA-Mg-Al LDH, the main strong peak in Mg-Al LDH shifted to around  $2\theta=8.8^\circ$  corresponding to  $d=1.003\text{ nm}$  by the reduction of the intensity of d003 in LDH. The basal spacing of LDH expands from  $0.7778$  to  $1.003\text{ nm}$  after the adsorption of OxA onto LDH, resulting from ion exchange between chloride (partially carbonate) ions and OxA in interlayer spaces (Figure 1.(b)).

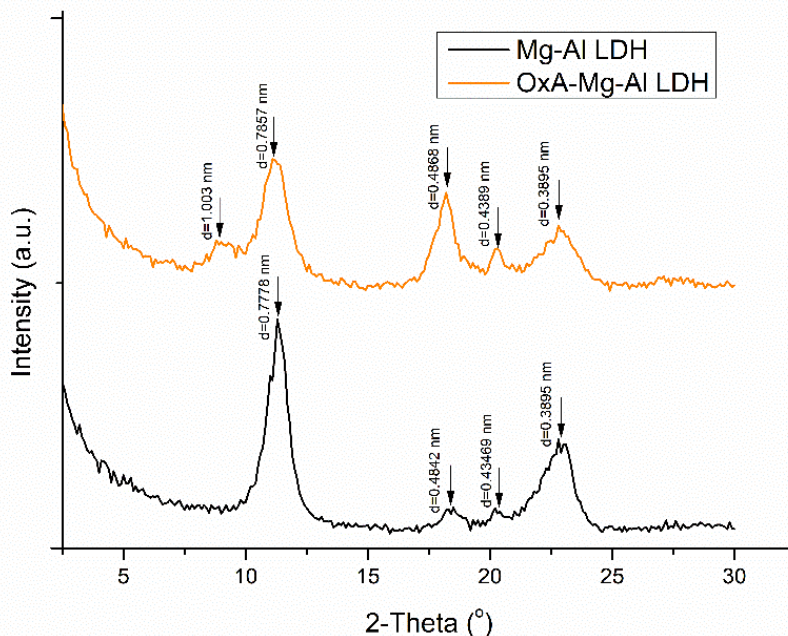


Figure 4. PXRD patterns of Mg-Al LDH and OxA-Mg-Al LDH

### 3.3 Equilibrium and Kinetic Adsorption Models

Experimental studies were conducted to determine the equilibrium time of the adsorption process and kinetic model. For this purpose, the compatibility of the adsorption kinetics with the Elovich equation, the Lagergren rate equation and the Pseudo-second-order models were investigated. The equations of these three models are given in Table 2 [33-35]. Once evaluated, the results obtained with these three model equations were highly compatible. However, when the theoretical and experimental results were compared, it was found that the best equation that models the adsorption kinetics of OxA on LDH was the Lagergren rate equation, also known as the false first order. The obtained R2 values and the equation parameter values are shown in Table 2.

Table 2. Kinetic parameters for the adsorption of OxA by LDH

Elovich Equation	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	4.36	0,78	0.9901
Lagergren rate equation	$Q_e$	$K_1$	$R^2$
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_0 - \frac{k_1}{2.303} t$	7.53	0.16	0.9991
Pseudo second order	$Q_e$	$K_2$	$R^2$
$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$	76.41	0.027	0.9897

Adsorption isotherms assist us in understanding adsorption mechanisms and developing innovative industrial processes. The isotherms of Langmuir, Freundlich, and Temkin were explored using acid-starting solutions at various temperatures. The linearized equations (Table 3) are used to examine the adaptation of the isotherms [36]. It was observed that high compliance was achieved for all isotherms. However, it can be said that the Langmuir isotherm provides the best fit between the adsorption isotherms. The obtained values of R2 and isotherms are given in Table 3.

Table 3. Isotherm constants adsorption of OxA onto LDH

	T / K	Q <sub>0</sub> /mg·g <sup>-1</sup>	K <sub>L</sub> /g·L <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir Isotherm</b> $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	298	573	9.54	0.9992
	308	681	12.33	0.9987
	318	742	15.12	0.9983
	T / K	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Freundlich Isotherm</b> $\log Q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e$	298	1.97	0.41	0.9929
	308	1.31	0.68	0.9790
	318	0.95	0.97	0.9951
	T / K	B <sub>1</sub>	K <sub>T</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Temkin Isotherm</b> $Q_e = B_1 \ln(K_T) + B_1 \ln(C_e)$	298	15.87	0.71	0.9974
	308	17.15	0.93	0.9895
	318	20.25	1.25	0.9916

The thermodynamic properties of an adsorption process can change under the influence of many parameters. Although it is very difficult to analyze them, some parameters can be used for some basic interpretations. The most important ones are standard free energy ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and entropy ( $\Delta S^\circ$ ).  $\Delta G^\circ$  is determined by using the following equation;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \tag{5}$$

Where R is the universal gas constant, T is temperature, and K is the Langmuir constant. Van't Hoff equation is utilized to determine the values of ( $\Delta H^\circ$ ) and ( $\Delta S^\circ$ ):

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{6}$$

$\Delta H$  and  $\Delta S$  were calculated from the slope and the intercept of the line in the graph of ln (K) versus 1/T, respectively. Comments that can be made through these parameters are; The positive or negative value of  $\Delta G^\circ$  indicates the spontaneous realization of the adsorption without an external effect. Adsorption occurs negatively for negative values. Negative values of  $\Delta H^\circ$  adsorption are indicative of the fact that the adsorption is physical and exothermic. The results obtained from our studies are presented in Table 4.

Table 4. Thermodynamic parameters for the adsorption of OxA by LDH

T / K	( $\Delta G^\circ$ ) (kJ . mol <sup>-1</sup> )	( $\Delta H^\circ$ ) (J . mol <sup>-1</sup> )	( $\Delta S^\circ$ ) (J . mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
<b>298</b>	-6.85	- 17.72	59.28
<b>308</b>	-9.97		
<b>318</b>	-13.64		

Overall, when comparing our findings to those of earlier research, Dilek et al. employed Amberlyst A21 as an adsorbent to oxalic acid. Recovery of acid value is 27 % for 5% acid concentration. Ozcan et al., performed an adsorption with multiwalled carbon nanotubes this investigation results were similar to previous study. Our outcomes shows that LDH is an effective and environmentally friendly adsorbent for oxalic acid adsorption.

### 3.4 RSM Modeling and Optimization

In order to evaluate the effect of each factor on the response, one-way analysis of variance (ANOVA) was applied to experimental data and the results are given in Table 5. The model F value is found to be 53.28, which means that the model is significant. If  $p < 0.05$  indicates significance, the relevant model terms are determined to be  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_1^2$ ,  $X_3^2$  and  $X_4^2$ . The final equation in terms of the coded factors is given below;

$$Y = +45.21 + 4.61 X_1 - 2.65 X_2 + 22.12 X_3 - 6.56 X_1^2 - 11.45 X_3^2 + 8.38 X_4^2 \quad (7)$$

ANOVA gives a lack of fit value of 22.55, which is significant. Although a significant lack of fit values are undesirable, it is usually the result of replicate run results of independent variables as very close or exactly the same [37,38]. The predicted regression coefficient ( $R^2$ ) was 0.9064, and the adjusted  $R^2$  value calculated with Design-Expert software was 0.9325. The fact that both coefficients are close to each other indicates the suitability of this model.  $R^2$  value was also 0.9503. Adequate precision (AP) terms stand for the signal-to-noise ratio. It should be greater than 4 for an adequate signal, calculated as 22.494. Therefore, this model can be used to navigate the design space.

Table 5. ANOVA test for OxA Adsorption

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	P-Value
Model	20736.58	14	1481.18	53.28	<0.0001
$X_1$	765.65	1	765.65	27.54	<0.0001
$X_2$	313.21	1	313.21	11.27	0.0018
$X_3$	17662.03	1	17622.03	633.87	<0.0001
$X_4$	88.60	1	88.60	3.19	0.0820
$X_1X_2$	45.34	1	45.34	1.63	0.2091
$X_1X_3$	46.29	1	46.29	1.67	0.2045
$X_1X_4$	16.33	1	16.33	0.59	0.4480
$X_2X_3$	32.49	1	32.49	1.17	0.2863
$X_2X_4$	29.93	1	29.93	1.08	0.3058
$X_3X_4$	5.94	1	5.94	0.21	0.6464
$X_1^2$	221.07	1	221.07	7.95	0.0075
$X_2^2$	0.59	1	0.59	0.0021	0.8852
$X_3^2$	673.82	1	673.82	24.24	<0.0001
$X_4^2$	361.47	1	361.47	13	0.0009
Residual	1084.23	39	27.80		
Lack Of Fit	960.67	10	96.07	22.55	<0.0001
Pure Error	123.57	29	4.26		
Cor Total	21820.82	53			
Sd = 5.27 $R^2 = 0.9503$ $R^2_{(Adj)} = 0.9325$ $R^2_{(Pred)} = 0.9064$ %CV = 13.67      AP = 22.494					

The quadratic model's 3D surface graphs were drawn by holding two parameters constant for each time (Figure 5). As seen from Figures 4a, 4b and 4d, the most effective parameter of the model is the amount of adsorbent. Figure 5a shows the effect of the amount of adsorbent and the initial acid concentration on removing OxA from water. In order to observe only the change in the adsorbent amount, the other parameters were fixed ( $X_1 = 6$  min;  $X_2 = 3\%$ ;  $X_4 = 308K$ ). Thus, while the amount of adsorbent increases from 0.05g to 0.45g, the removal percentage (%) also increases from 15.2% to 57.4%.

Although the initial acid concentration has a lesser effect than the amount of adsorbent, it reduces the removal with increasing concentration. For example, when the parameters are fixed to  $X_3=0.45\text{g}$ ,  $X_1=6$  min,  $X_4=308\text{K}$ , while initial acid concentration increases from 3% to 7%, the removal percentage decreases from %57.4 to %53. This effect could also be observed in Figures 4c and 4e. Figures 4c and 4f show that the removal percentage increases with time. For example, when the parameters were fixed to  $X_2=5\%$ ,  $X_3=0.25$  g,  $X_4=298\text{K}$ , the removal percentage increases with increasing time (10 min) from 44.7% to 52.4%. Finally, as seen in Figures 4e and 4f, the effect of temperature on the adsorption process reduces the removal percentage. For example, when the parameters were fixed to  $X_1=6$  minutes,  $X_2=5\%$ ,  $X_3=0.45$  g, the removal percentage decreases with rising temperature (from 298 K to 318 K) from 66.26% to 62.2%.

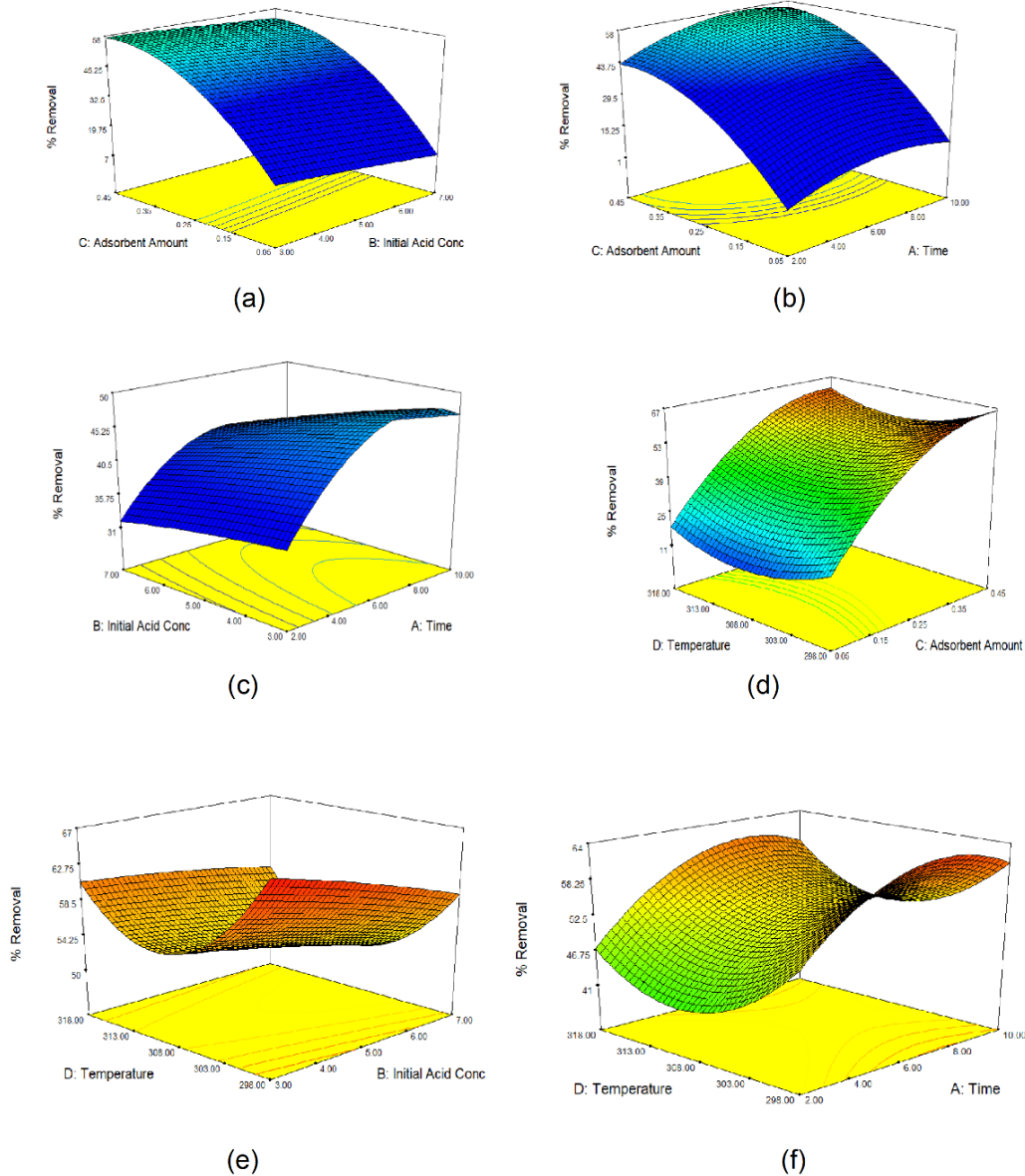


Figure 5. Response surface of removal (%) of OxA from water as a function of (a) adsorbent amount (g) and initial acid concentration (w/w %); (b) adsorbent amount (g) and time (min); (c) initial acid concentration (w/w %) and time (min); (d) temperature ( $^{\circ}\text{K}$ ) and adsorbent amount (g); (e) temperature ( $^{\circ}\text{K}$ ) and initial acid concentration (w/w %); (f) temperature ( $^{\circ}\text{K}$ ) and time (min).

### 3.5 Artificial Neural Network Modeling

Practical applications of RSM and ANN methods include determining the response's best value, determining enhanced or ideal process settings, and identifying process weaknesses. If the process variables are complicated, it is crucial to construct and adapt intricate experimental protocols utilizing the design of experiments (DOE) method in conjunction with various modeling and optimization tools like RSM and ANN in order to obtain accurate data. For this purpose, after RSM, we applied ANN to the experimental data. ANN libraries provided by the scikit-learn package were used. The input features we used with our model are the reaction time, initial acid concentration, adsorbent amount and temperature. Our target variable was percent removal. We measured ANN regression performance with two commonly used statistics. First is the mean squared error (MSE), defined as:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} (y_{i,pred} - y_{i,data})^2 \quad (8)$$

where  $y$  is the target variable in a sample of  $N$  measurements. Second performance statistic we used is the coefficient of determination ( $R^2$ ), defined as:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (y_{i,pred} - y_{i,data})^2}{\sum_{i=1}^{i=N} (y_{i,pred} - \bar{y}_{data})^2} \quad (9)$$

where  $\bar{y}_{data}$  is the mean of target variable data:

$$\bar{y}_{data} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} y_{i,data} \quad (10)$$

We trained the ANN with 80% of available experimental data chosen randomly, and the remaining data were used as the test sample. Training data was used to train the ANN, while test data was used to assess that the model was not overfit. The ANN itself must start training with a set of initial weight and bias values and as is the common practice these values were chosen randomly. Since ANN model performance is sensitive to feature ranges, feature scaling is an important part of ANN data preprocessing. We tested two feature scaling algorithms; the “standard” and the “min-max” algorithms. The standard algorithm scales the input features, so their distributions have zero mean and unit variance. On the other hand, min-max scaler scales the features, so their values lie in a user-defined range. Our performance results for different scaling choices can be seen in Table 6. Although the observed performances are similar, the standard scaler shows slightly better performance, so we utilized this normalization method in this study.

Table 6. Comparison of the effects of different normalizations method on model performance with an ANN having a topology of 4:4:1.

Scaler	Train set		Test set	
	MSE	$R^2$	MSE	$R^2$
Standard	2.08	0.996	16.74	0.966
Min-max [0, 1]	2.65	0.994	16.92	0.965
Min-max [-1, 1]	2.10	0.996	16.96	0.965

For the model topology, we used a single hidden layer network. We tested the modeling performance of models with different numbers of hidden layer neurons. The results are shown in Table 7 for comparison. Here we observe that topologies with 3 and 4 hidden layer neurons yield the best regression performance. This should be expected considering the size of our dataset. Considering the model performance on both training and test datasets, also the number of free parameters each topology requires, we chose 4:4:1 as the optimal topology for this study.



Table 7. Comparison of model performance versus network topology

ANN topology	Train set		Test set	
	MSE	$R^2$	MSE	$R^2$
4:2:1	16.74	0.965	29.82	0.939
4:3:1	8.65	0.982	21.73	0.955
4:4:1	2.08	0.996	16.74	0.966
4:5:1	1.45	0.997	20.51	0.958
4:6:1	2.06	0.996	16.21	0.967

About the transfer functions, we considered three options: ReLU, logistic and tanh. Among these, logistic and tanh are sigmoid type (s-shaped) nonlinear functions where the logistic function is defined as  $f(x) = 1/(1 + e^{-x})$ . ReLU is a “nonlinearized” identity function with a rather simple form:  $ReLU(x) = \max(0, x)$ . Model performances for different transfer functions are shown in Table 8. In this study, we chose the logistic function as the transfer function as it yielded the best performance.

Table 8. Comparison of the effect of transfer function on model performance with an ANN having a topology of 4:4:1.

Transfer function:	Train set		Test set	
	MSE	$R^2$	MSE	$R^2$
tanh	6.17	0.987	36.79	0.925
logistic	2.08	0.996	16.74	0.966
ReLU	27.54	0.942	133.01	0.727

### 3.5.1 ANN Modeling Results

As shown in Table 8, the performance metrics show that we have an ANN model with good predictive power. The data-prediction agreement can also be seen in Figure 6, which shows both the train and the test data.

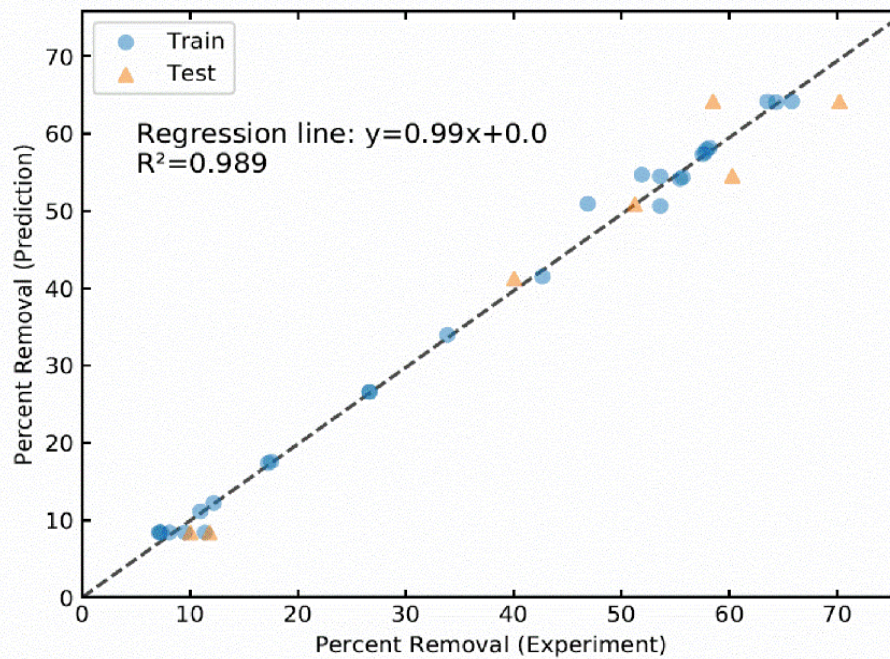


Figure 6. Data points vs. model prediction for train and test samples. The data-prediction agreement is confirmed by the regression line, which has a null intercept and close to unity slope. The coefficient of determination value shown is calculated using all available data.

We used our ANN model to do a grid search in the parameter space for the optimal reaction point. The optimal point we found was 3% initial acid concentration with 0.45g adsorbent at 45 °C temperature for 10 minutes, with the removal of 64.4%. In general, this prediction is in good agreement with both our experimental results and the RSM results shown in section 3.4. Both methods predict quite close maximum removal values. They also predict the same value for the most important independent variable, the adsorbent amount. We observe small differences in the model predictions for the remaining variables, yet none deviates significantly from neither the other model nor the experimental data. ANN models allow one to estimate the extent to which an input feature affects the model predictions. This is called the importance of a feature. We studied the relative feature importances by ranking the input features according to their relative importances as calculated using the following expression [39]:

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} [ (|W_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}| ]}{\sum_{l=1}^{N_i} \{ \sum_{m=1}^{m=N_h} [ (|W_{lm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_i} |W_{km}^{ih}|) \times |W_{mn}^{ho}| ] \}} \quad (11)$$

which gives the relative importance of the  $j^{th}$  input feature. In this expression,  $N_i$  and  $N_h$  are the number of neurons in the input and hidden layers, respectively.  $W_{jm}^{ih}$  terms are the weights for the connection between the  $j^{th}$  (input layer) and  $m^{th}$  (hidden layer) neurons, while  $W_{mn}^{ho}$  weights are for the connections between the hidden and output layers. Note that  $I_j$  values are in the interval  $[0, 1)$  and should add up to unity. Relative importance results show that the adsorbent amount is the most important feature for the model results ( $I=0.52$ ), reaction time being the next ( $I=0.20$ ), temperature and concentration being the least (both about  $I=0.14$ ). These results are also consistent with the RSM results shown in section 3.4.

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, the removal of OxA from an aqueous solution using LDH, optimizing the conditions and determining the kinetic model and modeling with both RSM and ANN are introduced for the first time. According to the obtained results, the adsorption mechanism showed good agreement with Langmuir isotherm with monolayer homogenous adsorption mechanism. Also, the kinetic studies showed that the adsorption of OxA with LDH follows the Lagergren kinetic model. The RSM model optimum process conditions were predicted as 8.17 min, 4.63% initial acid concentration 0.45 g adsorbent at 298 K with 67.75 % OxA removal. The ANN model predicted the optimum process conditions as 10 min, 3% initial acid concentration 0.45 g adsorbent at 318 K with 64% OxA removal. Comparing both the ANN and RSM results, the values of  $R^2$  and MSE and the model predictions exhibited that the two models yielded consistent results with reasonable accuracy. Both models show that the adsorbent amount is the most important independent variable for the % OxA removal.

#### REFERENCES

- [1] Skwarek E. (2015) Thermal analysis of hydroxyapatite with adsorbed oxalic acid. J Therm Anal Calorim 122: 33-45. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4692-z>.
- [2] Jung YH, Kim KH (2015) Acidic pretreatment, Pretreatment of Biomass, in: A. Pandey, P. Binod, S. Negi, C. Larroche (Eds), Elsevier, 27-50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800080-9.00003-7>.
- [3] Sun J, Bostick BC, Mailloux BJ, Ross JM, Chillrud SN (2016) Effect of oxalic acid treatment on sediment arsenic concentrations and lability under reducing conditions. J Hazard Mater 311: 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.060>.
- [4] Lee JW, Rodrigues RC, Jeffries TW (2009) Simultaneous saccharification and ethanol fermentation of oxalic acid pretreated corncob assessed with response surface methodology, Bioresour Technol 100:6307-6311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.088>.

- [5] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E (2003) Adsorption of heavy metals on Nanomontmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res* 37:1619-1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9).
- [6] Adamu H, Anderson JA (2015) Insights into competitive adsorption between nitrate and oxalic acid over TiO<sub>2</sub> and consequences for photocatalytic remediation, *Proceedings of the World Congress on New Technologies (NewTech 2015)*, Barcelona, Spain, p. 17.
- [7] Wu J, Wang J, Li H, Li Y, Du Y, Yang Y, Jia X (2017) Surface activation of MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanosheets by oxalic acid for enhanced photocatalysis. *Appl Surf Sci* 403:314-325. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.170>.
- [8] Manzak A, Inal M (2014) The 2014 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM14) August, Busan, pp 24–28.
- [9] Crahan KK, Hegg D, Covert DS, Jonsson H (2004) An exploration of aqueous oxalic acid production in the coastal marine atmosphere. *Atmos Environ* 38:3757-3764. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.04.009>.
- [10] Oke OL (1969) Oxalic acid in plants and in nutrition. *World Rev Nutr Diet* 10:262-303. <https://doi.org/10.1159/000387569>.
- [11] Baylan N, Çehreli S (2020) Experimental and modeling study for the removal of formic acid through bulk ionic liquid membrane using response surface methodology. *Chem Eng Commun* 207:1426-1439. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1656076>
- [12] Liu F, Peng C, Wilson BP, Lundström M (2019) Oxalic acid recovery from high iron oxalate waste solution by a combination of ultrasound-assisted conversion and cooling crystallization. *ACS Sustainable Chem Eng* 20:17372-17378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04351>
- [13] Kirsch T, Maurer G (1996) Distribution of oxalic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine. *Ind Eng Chem Res* 35:1722-1735. <https://doi.org/10.1021/ie9505827>.
- [14] Uslu H, Baykal E, Gök A, Kırbaşlar Şİ, Santos D (2020) Study on Oxalic Acid Extraction by Tripropylamine: Equilibrium and Computational COSMO-SAC Analysis. *J Chem Eng Data*, 65:4347-4353. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01150>.
- [15] Hasret E, Kırbaşlar Şİ, Uslu H (2019) Comparison of extractability of oxalic acid from dilute aqueous solutions using dioctylamine and trioctylphosphine oxide. *J Chem Eng Data* 64:1275–1280. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01155>.
- [16] Sarı SK, Özmen D (2018) Design of optimum response surface experiments for the adsorption of acetic, butyric, and oxalic acids on Amberlyst A21. *J Disper Sci Technol* 39:305-309. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1316208>.
- [17] Özcan Ö, İnci İ, Aşçı YS, Bayazit ŞS (2017) Oxalic acid removal from wastewater using multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and equilibrium analysis. *J Disper Sci Technol* 38:65–69. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1141688>.
- [18] Jain KK, Vishwa GP, Singh N (1979) Application of flyash instead of activated carbon for oxalic acid removal. *J Chem Technol Biotechnol* 29:36-38. <https://doi.org/10.1002/jctb.503290107>.

- [19] Singh T, Sharma V, Chandrawat U, Rani A (2005) Studies on adsorption of oxalic acid on pure activated carbon, power plant flyash and their mixed blends-A kinetic approach. *Indian Journal of Environmental Protection* 25:839-847.
- [20] Ikram M, Rehman AU, Ali S, Bakhtiar SUH, Alam S (2016) The adsorptive potential of chicken egg shells for the removal of oxalic acid from wastewater. *Journal of Biomedical Engineering and Informatics* 2:118-130. <https://doi.org/10.5430/jbei.v2n2p118>.
- [21] Preocanin T, Majic Z, Kovačević D, Kallay N (2007) Adsorption of oxalic acid onto hematite: Application of surface potential measurements. *Adsorption Science & Technology* 25:429-437. <https://doi.org/10.1260/026361707783908300>
- [22] Zhang X, Zhang L, Zou X, Han F, Yan Z, Li Z, Hu S (2018) Semi-quantitative analysis of microbial production of oxalic acid by montmorillonite sorption and ATR-IR. *Applied Clay Science* 162:518-523. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.006>.
- [23] Xue X, Wang W, Fan H, Xu Z, Pedruzzi I, Lil P, Yu J (2019) Adsorption behavior of oxalic acid at water–feldspar interface: experiments and molecular simulation. *Adsorption* 25:1191–1204. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00111-8>.
- [24] Li C, Wei M, Evans DG, Duan X (2014) Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents. *Small* 10:4469–4486. <https://doi.org/10.1002/smll.201401464>.
- [25] Vreysen S, Maes A (2008) Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. *Appl Clay Sci* 38:237–249. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.02.010>.
- [26] Gök A, Gök MK, Aşçı YS, Lalikoğlu M (2014) Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for separation of malic acid on layered double hydroxide (LDH). *Fluid Ph Equilibria* 372: 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.023>.
- [27] Hosseini SA, Akbari M (2016) ZnO/Mg-Al Layered double hydroxides as a photocatalytic bleaching of methylene orange - A Black box modeling by artificial neural network. *Bull Chem React Eng Catal* 11:299-315. <http://doi.org/10.9767/bcrec.11.3.570.299-315>
- [28] Yasin Y, Ahmad FBH, Moghaddam MG, Khajeh M (2014) Application of a hybrid artificial neural network–genetic algorithm approach to optimize the lead ions removal from aqueous solutions using intercalated tartrate-Mg–Al layered double hydroxides. *Environ Nanotechnol Monit Manag* 2: 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.03.001>.
- [29] Kalavathy H, Regupathi MI, Pillai MG, Miranda LR (2009) Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). *Colloids Surf B* 70:35–45. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.12.007>.
- [30] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 76:965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.

- [31] Seron A, Delorme F (2008) Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *J Phys Chem Solids* 69:1088-1090. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.054>.
- [32] Chao YF, Chen PC, Wang SL (2008) Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density. *Appl Clay Sci* 40:193-200. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.003>
- [33] Ho Y, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34:451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [34] Azizian S (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interface Sci* 276:47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- [35] Aharoni C, Tompkins FC (1970) Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. *Adv Catal* 21:1-49. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60563-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60563-5).
- [36] Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 156:2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [37] Bashir MJK, Aziz HA, Yusoff MS, Adlan MN (2010) Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin. *Desalination* 254:154-161. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.002>.
- [38] Muhamad MH, Abdullah SRS, Mohamad AB, Rahman RA, Kadhum AAH (2013) Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of COD, NH<sub>3</sub>-N and 2,4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). *J Environ Manage* 121:179-190. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.016>.
- [39] Garson GD (1991) Interpreting neural-network connection weights. *AI Expert* 6:47-51.