

NÖHÜ MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ NOHU JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES

ISSN: 2564-6605

Cilt: 13 Sayı: 3 2024
Volume: 13 Issue: 3 2024



www.ohu.edu.tr/muhendislikfakultesi
www.ohu.edu.tr/facultyofengineering

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/ngumuh>
<https://dergipark.org.tr/en/pub/ngumuh>



Dergi Sahibi/Journal Owner

Prof. Dr. Murat Barut

**Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı, Türkiye/
Niğde Ömer Halisdemir University, Dean of Engineering Faculty, Türkiye**

Baş Editör/Editor-in-Chief

Prof. Dr. Mustafa Sarıdemir

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*

Yardımcı Editörler/Associate Editors

Prof. Dr. Mustafa Korkaç

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*

Doç. Dr./Assoc. Prof. Dr. Firdevs Uysal

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*

Doç. Dr./Assoc. Prof. Dr. Ahmet Şakir Dokuz,

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*



Yayın Danışma Kurulu/Editorial Advisory Board

Prof. Dr. Adnan Görür

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*

Prof. Dr. Metin Yıldırım

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*

Prof. Dr. Murat Gökçek

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Türkiye/*Niğde Ömer Halisdemir University, Türkiye*

Prof. Dr. Fahrettin Öztürk

Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Türkiye/*Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Türkiye*

Prof. Dr. Muhammad Imran Asghar

Hubei Üniversitesi, Çin/*Hubei University University of Hubei, China*

Prof. Dr. Ceyhun Karpuz

Pamukkale Üniversitesi, Türkiye/*Pamukkale University, Türkiye*

Prof. Dr. Cengiz Duran Atış

Erciyes Üniversitesi, Türkiye/*Erciyes University, Türkiye*

Prof. Dr. Okan Karahan

Erciyes Üniversitesi, Türkiye/*Erciyes University, Türkiye*

Prof. Dr. Mustafa Alçı

Erciyes Üniversitesi, Türkiye/*Erciyes University, Türkiye*

Prof. Dr. Kenan Danışman

Erciyes Üniversitesi, Türkiye/*Erciyes University, Türkiye*

Prof. Dr. Kezban Candoğan

Ankara Üniversitesi, Türkiye/*Ankara University, Türkiye*

Prof. Dr. Mustafa İlbaş

Gazi Üniversitesi, Türkiye/*Gazi University, Türkiye*

Prof. Dr. Yonca Yüceer

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye/*Çanakkale Onsekiz Mart University, Türkiye*

Prof. Dr. Farid Abed

Sharjah Amerikan Üniversitesi, B.A.E./*Sharjah American University, U.A.E.*

Prof. Dr. Ghassan Abu-Lebdeh

Sharjah Amerikan Üniversitesi, B.A.E./*Sharjah American University, U.A.E.*

Prof. Dr. Serter Atabay

Sharjah Amerikan Üniversitesi, B.A.E./*Sharjah American University, U.A.E.*

Doç. Dr. Kazi Fattah

Sharjah Amerikan Üniversitesi, B.A.E./*Sharjah American University, U.A.E.*

Prof. Dr. Süreyya Meriç Pagano

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Türkiye/*Tekirdağ Namık Kemal University, Türkiye*

Prof. Dr. Filipe Figueiredo

Aveiro Üniversitesi, Portekiz/*Aveiro University, Portugal*



Editör Kurulu/ Editorial Board

Prof. Dr. Mustafa Sarıdemir (Baş Editör/Editor-in-Chief)	İnşaat Mühendisliği Civil Engineering
Prof. Dr. Mustafa Korkaç (Yardımcı Editör/Co-Editor)	Jeoloji Mühendisliği Geological Engineering
Doç. Dr. Firdevs Uysal (Yardımcı Editör/Co-Editor)	İnşaat Mühendisliği Civil Engineering
Doç. Dr. Ahmet Şakir Dokuz (Yardımcı Editör/Co-Editor)	Bilgisayar Mühendisliği Computer Engineering
Prof. Dr. Fehiman Çiner	Çevre Mühendisliği Environmental Engineering
Prof. Dr. Hakan Erdem	İnşaat Mühendisliği Civil Engineering
Prof. Dr. Zeliha Yıldırım	Gıda Mühendisliği Food Engineering
Prof. Dr. Sencer Buzrul	Gıda Mühendisliği Food Engineering
Prof. Dr. Emel Kızılkaya Aydoğan	Endüstri Mühendisliği Industrial engineering
Prof. Dr. Hasan Tangüler	Gıda Mühendisliği Food Engineering
Prof. Dr. Maciej Dutkiewicz	İnşaat Mühendisliği Civil Engineering
Prof. Dr. Bora Timurkutluk	Makine Mühendisliği Mechanical Engineering
Prof. Dr. Ali Özgün Ok	Geomatik Mühendisliği Geomatics Engineering
Prof. Dr. Yasin Kabalcı	Elektrik-Elektronik Mühendisliği Electrical Electronics Engineering
Prof. Dr. Kutalmış Gümüş	Harita Mühendisliği Geomatics Engineering
Prof. Dr. Aydın Yeşildirek	Mekatronik Mühendisliği Mechatronics Engineering
Prof. Dr. Arzum Büyükkelik	Endüstri Mühendisliği Industrial Engineering
Doç. Dr. Serkan Çayırılı	Maden Mühendisliği Mining Engineering
Doç. Dr. Rahim Hassanzadeh	Makine Mühendisliği Mechanical Engineering
Doç. Dr. Hatice İnan	Çevre Mühendisliği Environmental Engineering
Doç. Dr. Andaç Batur Çolak	Makine Mühendisliği Mechanical Engineering
Doç. Dr. Casen Panaitescu	Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Perolium and Natural Gas Engineering
Dr. Öğr. Üyesi Ehsan Noroozinejad	İnşaat Mühendisliği Civil Engineering
Dr. Öğr. Üyesi Hatice Sinem Şaş Çaycı	Üretim Mühendisliği Manufacturing Engineering



Mizanpaj Editörleri/Composition Layout Editors

Arş. Gör. Kıvanç Karacan	Mekatronik Mühendisliği <i>Mechatronics Engineering</i>
Arş. Gör. Metehan Bulut	İnşaat Mühendisliği <i>Civil Engineering</i>
Arş. Gör. Emre Uçar	Makine Mühendisliği <i>Mechanical Engineering</i>
Arş. Gör. Kübra Nur Gül	Elektrik-Elektronik Mühendisliği <i>Electrical Electronics Engineering</i>
Arş. Gör. Ayşe Erdoğan	Bilgisayar Mühendisliği <i>Computer Engineering</i>
Arş. Gör. Kemal Ulusoy	Çevre Mühendisliği <i>Environmental Engineering</i>

İngilizce Dil Editörleri/English Language Editors

Doç. Dr. Fatih Çelik	İnşaat Mühendisliği <i>Civil Engineering</i>
Doç. Dr. Hande Baltacıoğlu	Gıda Mühendisliği <i>Food Engineering</i>
Dr. Öğr. Üyesi Ömer Genç	Makine Mühendisliği <i>Mechanical Engineering</i>
Dr. Öğr. Üyesi Recep Yıldız	Elektrik-Elektronik Mühendisliği <i>Electrical Electronics Engineering</i>

Türkçe Dil Editörleri/Turkish Language Editors

Doç. Dr. Hasan Erhan Yücel	İnşaat Mühendisliği <i>Civil Engineering</i>
Dr. Öğr. Üyesi Hamdi Muratçobanoğlu	Çevre Mühendisliği <i>Environmental Engineering</i>



Yazışma Adresi

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi Yayın Koordinatörlüğü, 51240 Niğde/Türkiye

Correspondence Address

Niğde Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences Publishing Coordinatorship, 51240 Niğde/Türkiye

E-posta/E-mail: mbdergisi@ohu.edu.tr

İnternet sayfası/Web page: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ngumuh>

Dergi Bilgisi

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi (NÖHÜ) Mühendislik Bilimleri Dergisi, NÖHÜ Mühendislik Fakültesi tarafından 2012 yılından beri Türkçe veya İngilizce olarak yazılmış Orijinal Araştırma Makaleleri ve Derleme Makaleleri yayınlayan hakemli bir dergidir. Dergi, hiçbir aşamada yayın ücreti talep etmemektedir ve DergiPark sistemi üzerinden ücretsiz erişimli bir dergidir.

Publication information

Niğde Ömer Halisdemir University (NOHU) Journal of Engineering Sciences is a peer-reviewed journal that has published Original Research Articles and Review Articles written in Turkish or English since 2012 by NOHU Faculty of Engineering. The journal does not require any publication fee at any stage and is a free access journal from the DergiPark system.

Özetlenme, Dizinlenme/Abstracting, Indexing



Erişilebilirlik /Accessibility



İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Research Article /Araştırma Makalesi

Detection of early stage Alzheimer's disease in gradient-based MR images using deep learning methods

Derin öğrenme yöntemleri kullanılarak gradyan tabanlı MR görüntülerinde erken safha Alzheimer hastalığının tespiti

Mehmet Emre Sertkaya, Meryem Durmuş, Burhan Ergen

750-759

Research Article /Araştırma Makalesi

Surface coating of micronized calcite (CaCO₃) with stearic acid via an attritor mill

Mekanik kuru kaplama yoluyla mikronize kalsitin (CaCO₃) stearik asit ile yüzey modifikasyonu

Ahmad Farid Ehsan, Öner Yusuf Toraman

760-765

Araştırma Makalesi/Research Article

Hiperspektral görüntülerde Relief-F algoritması ile band seçimi

Band selection with Relief-F algorithm in hyperspectral images

Mehmet Yılmaz, Ümit Haluk Atasever

766-775

Research Article /Araştırma Makalesi

The effect of Clark-Y airfoil vortex generators on tapered NACA 0020 wing

Clark-Y uçak kanadı profiline sahip girdap üreteçlerinin konik NACA 0020 kanat üzerindeki etkisi

Mehmet Seyhan, Aleyna Çolak, Mustafa Sarıoğlu

776-784

Araştırma Makalesi/Research Article

Görüntü işleme yöntemi ile geri esnemenin otomatik ölçümü: Deneysel bir yaklaşım

Automatic measurement of springback using image processing method: An experimental approach

Süleyman Kılıç, Mehmet Fatih Demirdögen

785-791

Araştırma Makalesi/Research Article

Dolgu desenlerinin ve oranlarının ergiyik biriktirme modellemede PLA malzemesinin mekanik performansına olan etkisi

The effect of filling patterns and ratios on the mechanical performance of PLA materials in fused deposition modeling

Esad Kaya, İsmail Bayar, Ali Fuat Akpınar

792-798

Research Article /Araştırma Makalesi

Rapid preconcentration and determination of Co (II) ions in aqueous medium using ultrasound assisted cloud point extraction method

Ultrason destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle sulu ortamda bulunan Co (II) iyonlarının hızlı önderiştirilmesi ve tayini

Yavuz Sürme, Gizem Kahve Yıldırım, Mustafa Uçan, İbrahim Narin

799-805



Research Article / Araştırma Makalesi

Enhancing wave function collapse algorithm for procedural map generation problem

Prosedürel harita oluşturma problemi için dalga fonksiyonu yığılma algoritmasının geliştirilmesi

Osman Büyüksar, Doğan Yıldız, Sercan Demirci

806-814

Research Article / Araştırma Makalesi

Conversion of chicory to valuable chemical LA and by-products with LABSA and BSA

Hindibanın LABSA ve BSA katalizörleri ile değerli kimyasal LA ve yan ürünlere dönüştürülmesi

Özge Biçer, Nihal Üremek Cengiz

815-825

Research Article / Araştırma Makalesi

Fabrication of CZTS thin film on flexible Cu-foil substrate by two-stage process

İki aşamalı yöntem ile CZTS ince filmlerinin esnek Cu-foilyo altlık üzerine büyütülmesi

Mehmet Ali Olğar, Recep Zan

826-834

Araştırma Makalesi / Research Article

Vidalı kazıkların çekme ve basınç kuvveti altında davranışının incelenmesi

Investigation of the behaviour of screw piles under uplift and compressive forces

Talha Sarıcı, Mustafa Özcan

835-843

Research Article / Araştırma Makalesi

Determination of total phenolic, flavonoid and monomeric anthocyanin contents and antioxidant properties of 15 different fruit vinegars produced by traditional method

Geleneksel yöntemle üretilen 15 farklı meyve sirkesinin toplam fenolik, flavonoid ve monomerik antosiyanin içerikleri ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi

Melih Güzel

844-851

Araştırma Makalesi / Research Article

Termosifon ısı borusu performansının iş akışkanına hibrit nano parçacık katkısıyla değişiminin incelenmesi

Investigation of the change of thermosyphon heat pipe performance with hybrid nano particle addition to the work fluid

Erman Çelik, Filiz Özgen, Umut Deniz

852-860

Araştırma Makalesi / Research Article

KNT ilaveli PET/Cam elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin eğilme özelliklerinin araştırılması

Investigation of the effect of CNTs on the flexural properties of PET/Glass fiber integrated thermoplastic composites

Özgür Demircan, Sarah Sufyan, Ahmed Mohamed Basem

861-872



Araştırma Makalesi/Research Article

Jeodezik ölçülerle Banaz Fayı'nın güncel tektonik deformasyonu, Akşehir-Simav Fay Sistemi, Batı Anadolu
Current tectonic deformation of Banaz Fault with geodetic measurements, Akşehir Simav Fault System, Western Anatolia

**İbrahim Tiryakioğlu, Çağlar Özkaymak, Halil İbrahim Solak, Mehmet Öztürk,
Burak Erdem Akyar, Eda Esmâ Eyübagil, Ece Bengünaz Çakanşimşek**

873-881

Research Article /Araştırma Makalesi

Drought monitoring in Burdur Lake using Sentinel-2 images
Sentinel-2 görüntüleri kullanılarak Burdur Gölü'nde kuraklık izleme

Ümit Haluk Atasever, Hussein Hadi Abbas

882-891

Araştırma Makalesi/Research Article

Çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının adım büyüklüğü, unutmâ faktörü ve filtre derecesine göre detaylı başarımlar analizi
The detailed performance analysis of online censoring-based CLMK algorithms with step size, forgetting factor, and filter order

Buket Çolak Güvenç, Engin Cemal Mengüç

892-904

Research Article /Araştırma Makalesi

FPGA implementation of deep learning model utilizing different normalization algorithms for COVID-19 diagnosis
COVID-19 teşhisi için farklı normalizasyon algoritmaları kullanılan derin öğrenme modelinin FPGA gerçekleştirilmesi

Merve Zirekgür, Barış Karakaya

905-916

Araştırma Makalesi/Research Article

Farklı oranlarda nano silika ilavesinin çimento esaslı harçların dayanım ve durabilite özelliklerine etkisi
Influence of nano silica addition at different ratios on strength and durability properties of cement-based mortars

Didem Oktay

917-924

Araştırma Makalesi/Research Article

Hidrojen oluşum reaksiyonu için p-tipi Cr₂O₃ fotokatodun fotokatalitik performansının incelenmesi
Investigation of photocatalytic performance of p-type Cr₂O₃ photocathode for hydrogen evolution reaction

Ender Fakı, Fatih Tezcan, Gülfeza Kardeş

925-931

Araştırma Makalesi/Research Article

Yapay zekâ destekli nanoakışkan modellemesi: Termal iletkenlik ve viskozite için stabiliteye bağlı korelasyon geliştirilmesi
Artificial intelligence-assisted nanofluid modeling: Developing stability-based correlation for thermal conductivity and viscosity

Fevzi Şahin

932-938



Araştırma Makalesi/Research Article

Isı geri kazanımının sağlandığı sıcak su kutulu bir soğutucunun eko tasarımı

The eco-design of a refrigerator with heat recovery and a hot water tank

Elif Merve Bahar, Mustafa Aktaş

939-947

Araştırma Makalesi/Research Article

Elektrikli araçların hibrit enerji depolama sistemleri için akciğer performansına dayalı optimizasyon algoritması temelli kontrolör geliştirilmesi

Development of controller based on lungs performance optimization algorithm for hybrid energy storage systems of electric vehicles

Aydın Boyar, Yasin Kabalcı, Ersan Kabalcı

948-955

Research Article/Araştırma Makalesi

Charge/Discharge simulation models of LiFePO₄ cells in MATLAB/Simulink

MATLAB/Simulink'te LiFePO₄ hücrelerinin Şarj/Deşarj simülasyon modelleri

Mehmet Akif Kılınc, Okan Bingöl, Ali Şentürk, Remzi İnan

956-968

Research Article/Araştırma Makalesi

Computational fluid dynamics simulation of Reynolds stress frequencies in the FDA nozzle

FDA nozulundaki Reynolds gerilme frekanslarının hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonu

Mesude Avcı

969-974

Araştırma Makalesi/Research Article

Kalay katkısının Ba₂Ca₃Cu_{6-x}Sn_xO_y süperiletken seramiğin manyetik kaldırma ve manyetik sertlik performansına etkisi

Effect of tin dopant to magnetic levitation and magnetic stiffness performance of Ba₂Ca₃Cu_{6-x}Sn_xO_y superconducting ceramics

Şahin Ünlüer

975-984

Araştırma Makalesi/Research Article

Nanoakışkanların elektriksel iletkenlik ve stabiliteilerinin yapay sinir ağları ile modellenmesi: Kütleli oran ve sıcaklığa bağlı korelasyon türetilmesi

Modeling electrical conductivity and stability of nanofluids using artificial neural network: Derivation of correlation dependent on mass ratio and temperature

Ömer Genç

985-992

Araştırma Makalesi/Research Article

İnternet erişiminde yüksek hızlı veri transferi için GPON fiber dönüşüm teknolojileri ve uygulamaları üzerine bir araştırma

A research on GPON fiber conversion technologies and applications for high speed data transfer in internet access

Harun Ünüvar, Asuman Savaşçıhabeş

993-1001



Araştırma Makalesi/Research Article

MR GRL boyasının Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri kullanarak giderimi

Removal of MR GRL dye using Fenton and Photo-Fenton methods

Sayiter Yıldız, Gamze Topal Canbaz

1002-1008

Research Article/Araştırma Makalesi

Effect of natural perlite on mechanical properties of light-weight aggregate composites by alkali-silica reaction

Ham perlitin hafif agregalı kompozitlerin alkali-silika reaksiyonu ile mekanik özellikleri üzerine etkisi

H. Alperen Bulut

1009-1019

Research Article/Araştırma Makalesi

Evaluation of pyrolysis products from pine cones as additives for bituminous binders

Çam kozalaklarından elde edilen piroliz ürünlerinin bitümlü bağlayıcı katkı maddesi olarak değerlendirilmesi

İbrahim Aslan, Yüksel Taşdemir

1020-1026

Research Article/Araştırma Makalesi

Investigation of the effect of oxygen flow modulation on ITO film properties to improve the performance of SHJ solar cells

SHJ güneş hücrelerinin performansını artırmak için oksijen akış modülasyonunun ITO film özellikleri üzerine etkisinin araştırılması

Emre Kartal, Furkan Güçlüer, Elif Damgacı, Ali Ogün Sarp, Ayşe Seyhan, Yüksel Kaplan

1027-1033

Araştırma Makalesi/Research Article

3B taşınmaz değerlemeye yönelik veri standardı eklentisi geliştirilmesi

Development of data standard extension for 3D property valuation

Doğuş Güler

1034-1046

Derleme Makalesi/Review Article

Gilaburu (*Viburnum opulus L.*) meyvesi: Önemi, bileşimi ve gıda endüstrisinde kullanım potansiyeli

*Gilaburu (*Viburnum opulus L.*) fruit: Significance, composition, and potential use in the food industry*

Şeyda Yanardağ Karabulut, Gülce Bedis Kaynarca

1047-1055

Derleme Makalesi/Review Article

Gıda endüstrisinde immobilize enzim uygulamaları

Application of immobilized enzymes in the food industry

Beyza Türköz, Ayşe Özçelik, Erkan Karacabey

1056-1073



Detection of early stage Alzheimer's disease in gradient-based MR images using deep learning methods

Derin öğrenme yöntemleri kullanılarak gradyan tabanlı MR görüntülerinde erken safha Alzheimer hastalığının tespiti

Mehmet Emre Sertkaya^{1,*} , Meryem Durmuş² , Burhan Ergen³ 

^{1,2} Samsun University, Center for Distance Education, 55000, Samsun, Türkiye

³ Fırat University, Computer Engineering Department, 23119, Elazığ, Türkiye

Abstract

Alzheimer's Disease (AD), a form of dementia prevalent in older age, is a neurodegenerative condition impacting brain nerve cells. Early-stage AD symptoms are often subtle, complicating timely diagnosis. Early detection allows for intervention, slowing disease progression and facilitating appropriate treatments. Deep learning methods, particularly gradient-based images, prove promising for early Alzheimer's detection in Magnetic Resonance (MR) imaging. Gradient-based images, highlighting details in low-intensity images and enhancing contrast, play a vital role in determining structures' location, shape, and size, notably in techniques like Magnetic Resonance Imaging (MRI). This study aims to boost model performance in early AD detection by applying the Gradient filter before training deep learning models on diverse-angle and constant-density brain MRI images. The dataset comprises three categories representing early-stage AD, including images of Mild cognitive impairment and healthy individuals. Original and gradient-filtered image subsets were inputted into deep learning models. Results indicate superior performance of gradient-based images, with the Densenet201 deep learning model achieving the highest accuracy at 98.63%.

Keywords: Alzheimer's disease, Deep learning techniques, Gradient filter, Magnetic resonance images, Mild cognitive impairment.

1 Introduction

Alzheimer's Disease (AD) is a progressive disease that causes the loss of brain cells, the exact cause of which is still unknown. AD results in permanent damage to memory cells and leads to dementia. AD, the most common form of dementia, causes cognitive and behavioral problems. It is an irreversible degenerative disease that leads to physical and mental decline over time [1]. The amount of protein accumulation in the nerve cells in the brain increases over

Öz

Alzheimer Hastalığı (AD), genellikle yaşlılık döneminde görülen bir demans türüdür. AD, beynin sinir hücrelerine yavaşça zarar veren bir nörodejeneratif hastalıktır. Erken evre AD belirtileri genellikle hafif ve tipik olmayan olduğundan teşhisi zorlaştırır. Ancak erken teşhis, hastalığın ilerlemesini yavaşlatma ve uygun tedavi seçenekleri sunma açısından müdahaleyi mümkün kılar. Derin öğrenme yöntemleri, özellikle Manyetik Rezonans (MR) görüntülerinde ince detayları tespit etmek için kullanılabilir. Bu yöntemler, özellikle Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) gibi görüntüleme tekniklerinde, çeşitli yapıların konumunu, şeklini ve boyutunu belirlemede gradyan tabanlı görüntülerin önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Bu çalışma, farklı açılardaki ve sabit yoğunluktaki beyin MR görüntülerini eğitmek için Derin Öğrenme modellerine önce Gradient filtresi uygulayarak Alzheimer hastalığının erken tespiti konusundaki modellerin performansını artırmayı amaçlamaktadır. Erken aşama AD'yi temsil eden üç farklı kategoriden oluşan görüntü veri seti, hafif bilişsel bozukluğa sahip bireylerin ve sağlıklı bireylerin görüntülerini içermektedir. Orijinal ve gradyan filtrelenmiş görüntü alt kümeleri, derin öğrenme modellerine giriş olarak kullanılmıştır. Çalışma sonuçları, gradyan tabanlı görüntülerin derin öğrenme modellerinde orijinal görüntülerden daha iyi bir performans sergilediğini göstermektedir. Densenet201 derin öğrenme modeli %98,63'lük en yüksek doğruluk oranını elde etmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alzheimer hastalığı, Derin öğrenme Teknikleri, Gradyan filtre, Manyetik rezonans görüntüleri, Hafif bilişsel bozukluk.

time. Due to the protein buildup in nerve cells, the connections between nerve cells in the brain gradually break down. This condition damages nerve cells and leads to cell death over time [2].

Mild cognitive impairment (MCI), which negatively affects social activities, is an early stage that precedes AD. MCI is also known as a transitional stage between cognitive decline or memory loss associated with aging and early dementia [3]. Early diagnosis of AD is critical to take

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: emre.sertkaya@samsun.edu.tr (M. E. Sertkaya)

Geliş / Recieved: 14.11.2023 Kabul / Accepted: 15.03.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1390830

preventative measures that can slow the progression of the disease. Technological advancements in the field have had a positive impact on the healthcare industry [4]. These advancements have reduced the workload for patients and their families. Aging is a natural process of human life. The improvement in healthcare and social well-being has positively affected both the lifespan and quality of life. Dementia, which has a high incidence of aging, has become an important burden in society due to its negative impact on the social lives of both patients and their relatives [5].

The course of the disease can be significantly influenced by treatment initiated at the MCI stage. Therefore, early diagnosis of AD is of great importance [6, 7]. However, despite recent advances in AD research, the complexity of brain structure and functions makes early diagnosis of this disease challenging [6]. Magnetic Resonance Imaging (MRI) enables investigation of the brain's anatomical structure by analyzing various neurological diseases and pathological regions [8]. In recent years, significant progress has been observed in the evaluation of brain injuries and the investigation of brain anatomy using MRI. Disorders such as AD and brain-related multiple sclerosis can be diagnosed using MRI [9]. Convolutional Neural Networks (CNN) have made significant progress in image recognition for AD diagnosis using MRI and Positron Emission Tomography (PET) [8].

F. Ramzan et al. [10] worked on the ADNI dataset containing MR images of 138 individuals. They used the ResNet-18 architecture as a classification method and first trained the ADNI dataset using residual learning, pre-training, and transfer learning. The OTS network they created achieved an accuracy of 97.92% for 6 disease stages.

Helaly H. et al. [11] aim to design an end-to-end framework for early detection and stage classification of Alzheimer's disease. The four-stage Alzheimer's spectrum is multiclassified using convolutional neural networks (CNN). Furthermore, binary medical image classifications were performed between both stages. Simple CNN architectures and pre-trained models were used to process 2D and 3D brain scans using two methods. A web application is proposed to provide remote Alzheimer's checkup when regular visits to hospitals are difficult due to COVID-19. Experimental results showed that the CNN architectures used in the first method achieved high accuracy with appropriate simple structures, e.g., 93.61% and 95.17% for 2D and 3D multi-classification AD stages, respectively. Moreover, the VGG19 pre-trained model achieved 97% accuracy with fine-tuning.

A. Mehmood et al. [12] studied the open-access OASIS data series with 382 MR images. They used data augmentation techniques to expand the imbalanced dataset and increase the data volume. To classify dementia stages, they developed the SCNN model inspired by the VGG-16 architecture. With their proposed approach, they classified the stages of dementia with an accuracy rate of 99.05%.

Mujahid M. et al. [13] built a unified model that learns complex and nuanced patterns from data by combining the predictions of multiple models. The input and output of both models, EfficientNet-B2 and VGG-16, were combined to

create a unified model and then added to other layers to obtain a more robust model. In order to diagnose the disease at an early stage with the highest accuracy, the experiments were conducted on a dataset collected from two publicly available Kaggles. The experimental results show that the proposed method achieves 97.35% accuracy and 99.64% AUC for multiclass datasets and 97.09% accuracy and 99.59% AUC for binary class datasets. They observed that the proposed method is highly effective and offers superior performance on both datasets compared to previous methods.

A. Farooq et al. [14] used the ADNI dataset to diagnose AD and its stages using MR images. To perform multi-class classification of AD, mild cognitive impairment (MCI), late mild cognitive impairment (LMCI), and healthy individuals, they applied a CNN-based 4-classifier. The ADNI dataset, consisting of a total of 38,024 images, including 9506 images for each class, was tested using GoogLeNet, ResNet-18, and ResNet-152 models, achieving an accuracy of 98.8%.

R. Ibrahim et al. [15] presents a new hybrid model that combines the Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm with CNNs. Their method used the PSO algorithm to determine the optimal configuration of CNN hyperparameters. Then, these optimized parameters are applied to CNN architectures for classification. As a result, our hybrid model exhibits improved prediction accuracy for brain diseases while reducing loss of function. They applied their proposed method on 3 different data sets. The first two data sets were used for Alzheimer's disease: Alzheimer's Disease Neuroimaging Initiative (ADNI) and an international dataset from Kaggle. The third dataset focused on brain tumors. Experimental evaluation showed that their proposed model achieved accuracy rates of 98.50%, 98.83% and 97.12%, respectively.

Sarraf, S., and Tofighi, G. [5] tried to predict AD stages for different age groups by applying the LeNet-5 architecture on MR images in the ADNI dataset. They achieved an accuracy of 96.85% on test data.

Balaji P. et al. [16] proposes a hybrid Deep Learning Approach for early diagnosis of Alzheimer's disease. A method for early diagnosis of Alzheimer's disease using multiple imaging and Long Short Term Memory algorithm combines magnetic resonance imaging (MRI), positron emission tomography (PET) and standard neuropsychological test scores. The proposed methodology updates learning weights and uses Adam optimization to improve accuracy. The system has an unmatched 98.5% accuracy in classifying cognitively normal controls from ADHDS. These results demonstrate that deep neural networks can be trained to automatically discover imaging markers indicative of AD and accurately identify the disease.

Basaia, S. et al. [17] achieved a 99% accuracy in differentiating AD and MCI patients from healthy individuals and accurately predicting the conversion of MCI to AD within 36 months using a LeNet model. The study used 3D T1-weighted images from a total of 1409 individuals (294 AD, 763 MCI, and 352 healthy controls). At the end of the 36-month period, 253 MCI cases were clinically observed to have converted to AD. The AD and

healthy control groups were classified with a 99% accuracy using the ADNI dataset and 98% accuracy using both the ADNI and an external dataset.

Liu, S. et al. [18] propose a multi-class deep learning architecture consisting of MCI, the prodromal stage of AD, content autoencoders and softmax output layer that enable early diagnosis. They worked with the ADNI dataset, which contained a total of 311 individuals with 65 AD, 169 MCI, and 77 healthy controls, and their proposed method achieved a higher accuracy of 87.76% compared to SVM.

The significance of this study lies in providing an approach for the early diagnosis of Alzheimer's Disease by utilizing brain MR images obtained from different perspectives. The objective of the article is to enhance the early diagnosis performance of Alzheimer's Disease by comparing various model architectures using the Gradient Filter. The Gradient Filter plays a crucial role in detecting subtle details in Magnetic Resonance (MR) images. Specifically, when applied to brain MR images obtained from different angles and constant intensity, the Gradient Filter ensures a more precise processing of the images. Consequently, the obtained results contribute to determining the best model architecture that demonstrates a more effective performance in the early diagnosis of Alzheimer's Disease. The summary of this study by section is as follows: this section provides information on the dataset to be used in Section 2. Section 3 contains information on deep learning models, filtering methods, and the proposed approach. Section 4 presents Experimental Analysis and Discussion results. The final section consists of the Conclusion.

2 Dataset

The dataset used in this study consists of open-access MR images of 3 classes of patients, Alzheimer Disease (AD), Cognitive Normal (CN), and Mild Cognitive Impairment (MCI), which are published on Kaggle [19]. The image distributions of the classes are shown in Table 1. The image distributions of the classes in the dataset have a homogeneous distribution, and sample images belonging to the classes are shown in Figure 1.

Table 1. Dataset classes and image counts

Classes	Number of MR Images
Alzheimer's Disease	459
Cognitive Normal	489
Mild Cognitive Normal	507

As shown in Figure 1, the MR images of each class in this dataset are T2-weighted images taken from different angles of the brain. Although these MR images are taken from different angles, they have different contrast intensities. The images in the dataset were split into 70% for training and 30% for testing the models.

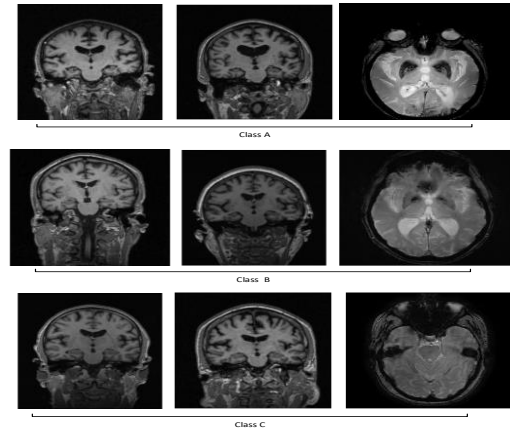


Figure 1. Example images of dataset classes a)AD; b)CN; c)MCI

3 Methodology

3.1 Deep learning methods

Deep learning is a machine learning paradigm for solving complex tasks and is built on the multi-layered and complex structures of artificial neural networks. This approach is used to learn and represent patterns in large data sets. Basically, a deep learning model contains multiple successive layers, starting from an input layer. Each layer learns to represent the features in the previous layer at a higher level. This deep structure increases the neural network's capacity to learn complex and abstract features [20]. Activation functions determine the output of each neural cell and make these outputs non-linear. This non-linearity allows the deep learning model to more effectively model complex relationships between input data. Backpropagation algorithms are used to adjust the weights during the training of the model. This process allows the model to learn patterns in data sets and then make successful predictions on new data [21]. Deep learning stands out for its potential to achieve effective results, especially on large-scale data sets and high-dimensional data tasks. Today, it has been successfully applied in many fields such as image recognition, natural language processing, game strategies and automated driving. Therefore, deep learning has become an important tool for solving complex problems and achieving significant success in real-world applications [22]. Figure 2 below shows the layer structure of deep learning.

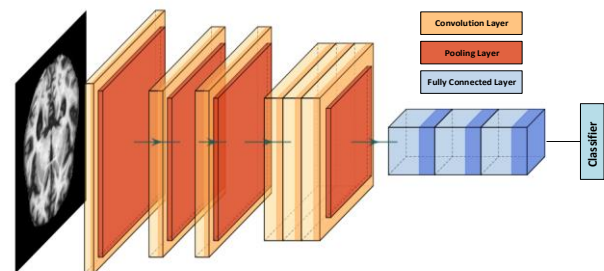


Figure 2. Deep learning model structure

Deep learning models consist of multiple different layers. The differences in these layers and their depth create the deep

learning models. The input layer converts images to pixel value matrices and forwards them to the next layer as either single-channel or multi-channel depending on the type of image.

The convolution layer uses a series of filter matrices to extract local patterns and features from the input data. These filters contain weights, each designed to emphasize certain features. Mathematically, the convolution process involves shifting a filter matrix over the input data and performing an inner product operation at each position. Each filter learns the weights to detect a particular feature or pattern, and thus different filters increase the learning capacity of the model [23]. These filters are usually used to learn low-level features, e.g. simple patterns such as edges, corners. Then, successive convolution layers combine these low-level features to learn more complex and high-level features. For example, the filters in the first layer may be able to detect edges, while the filters in the second layer may be geared towards learning simple geometric patterns that are combinations of these edges [24]. As a result, convolution layers allow features to be extracted in a hierarchical way over images or other types of data. This allows the model to learn appropriate features for more complex and abstract tasks.

The activation layer is an important component of the convolution layer that adds nonlinearity by handling the outputs. Expressed mathematically, this layer subjects each element in the input data to an activation function. The activation function is used to increase the learning capacity of the network and enable the model to better represent complex, nonlinear relationships. The Rectified Linear Unit (ReLU) is a commonly used activation function. Mathematically, the ReLU function is a linear function in which the negative part of the input equals zero and the positive part is retained [25].

This function is particularly favored for speeding up the learning process of the network and reducing the computational cost. Moreover, the nonlinearity provided by ReLU contributes to the network learning more complex and hierarchical features. The activation layer, with such an activation function applied to the outputs of the convolution layer, allows the model to represent more complex and learnable features on top of the input data. This increases the generalization ability of the network and makes the learning process more effective [25].

The pooling layer is a layer used to sharpen the most important features and reduce the size of the matrix it receives. This layer reduces the number of parameters in the fully connected layer, reducing the complexity of the model and eliminating problems such as overfitting. The average pooling method can effectively reduce the influence of image noise, but it destroys the structural information of the image. On the other hand, maximum pooling can reduce the convolutional error and effectively preserve the structural information of the image, which is why it is commonly used. The fully connected layer is a type of layer in the deep learning model that is used especially in classification tasks. This layer flattens features from previous layers and is designed to assign a vector containing these features to one or more classes. Finally, the output layer, which is the

classifier layer, categorizes the feature permutation received from the fully connected layer using classification methods [26-28].

Multiple deep learning methods were used in this study, including VGG16, VGG19, Resnet50, Resnet101, Densenet201, and Mobilenet models. The VGG16 model used in this study consists of 13 convolutional layers and 3 pooling layers, and exhibits successful results even with small image datasets [29].

VGG19, developed by Visual Geometry Group (VGG) like VGG16, has a structure consisting of convolutional layers arranged in groups of two and four [30].

The Densenet201 deep learning model differs from other models in that activation functions are combined instead of being added to the next layer. Therefore, the activation layers from previous layers are kept in all layer types in addition to the original data. Since there are short connections between the input and output layers in this architecture, this model is said to be denser and more efficient [31-33].

The Mobilenet model was developed in 2017 for mobile applications. This architecture uses Depthwise Separable Convolutions technique for feature extraction instead of the classic Convolutional layer, which performs feature extraction with 8 or 9 times less parameters than normal convolution technique [31, 34].

The other two models used in the study, Resnet50 and Resnet101 models, consist of 50 and 101 layers respectively. Although increasing the number of layers is thought to extract more distinctive features, it has been observed that the performance of multi-layer models decreases compared to models with fewer layers due to gradient loss. The Resnet models solve this problem by using additional shortcut connections that prevent this loss without adding extra parameters or computational complexity, called forward propagation [35, 36].

3.2 Gradient filter method

The Morphological Gradient is a filtering technique that consists of a series of steps to emphasize shapes in image data. This technique uses two methods called erosion and dilation. Dilation enlarges the new output image by adding pixels to the image boundary and reduces the space between pixels. The erosion function removes pixels at the edges of the image and removes noise from the image. The gradient method uses these two techniques and corresponds to the difference between them [37-39].

The purpose of the gradient method is to sharpen the edges of objects for each input image. In the process of sharpening object edges, a threshold value is set and multiplied by this value. In this process, the multiplier value is considered as the bit depth value. This process is applied at each iteration stage to sharpen the object edges [37-39]. Figure 3 shows examples of images obtained after applying the Gradient filter to the original images. Figure 4. shows the proposed approach.

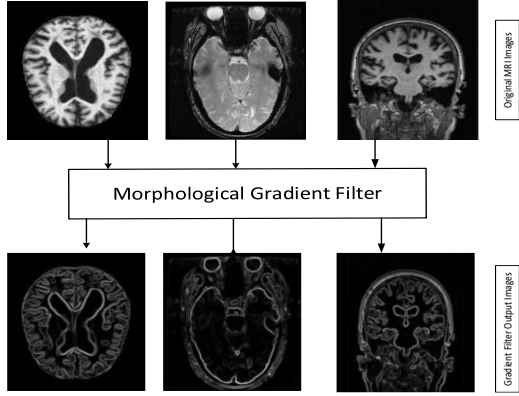


Figure 3. Gradient filter outputs

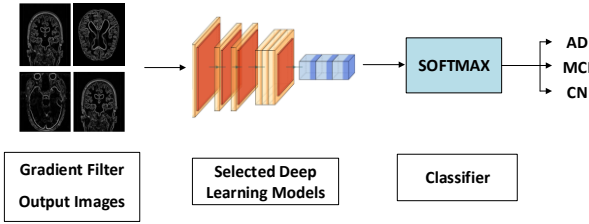


Figure 4. Proposed approach

4 Experiment analysis and discussion

The software implementation environment of this study consisting of 2 experiments was realized using MATLAB (2022a). The specifications of the computer used in the compilation of MATLAB software are; 12 GB graphics card, 32 GB memory, AMD Ryzen 7 3800X 8- Core processor with 3.9 GHz speed and Windows 10 64-bit operating system. In the analysis, class-based metric values were obtained using the complexity matrix. The complexity matrix metrics used in this study are Sensitivity (Se), Precision (Sp), Specificity (Pre), F-score (F-scr), and Accuracy (Acc). The equations for the metric measures are shown below in Equations 1-5 [40].

$$Se = \frac{TP}{TP + FN} \quad (1)$$

$$Sp = \frac{TN}{TN + FP} \quad (2)$$

$$Pre = \frac{TP}{TP + FP} \quad (3)$$

$$F - scr = \frac{2xTP}{2xTP + FP + FN} \quad (4)$$

$$Acc = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (5)$$

The grayscale images of the dataset were preprocessed with the desired input size and then divided into a 70-30 ratio for training and testing. During the training process, which involved 2250 iterations and utilized a batch size of 16 examples for each step, the Adam optimization algorithm

with a learning rate of 0.0001 was chosen for optimization. The models were trained using these deep parameters, and throughout the training process, the input image size remained configured as 256x256x1.

In the first experiment, deep learning methods were employed to classify the proposed approach using the original Alzheimer's dataset images. Subsequently, in the second experiment, prior to presenting the dataset images to CNN models, disease features were enhanced by applying a Gradient filter. The resulting images, sharpened with the Gradient filter, were fed into CNN models for classification. This process was repeated with the newly obtained images. To ensure an accurate comparison, the same CNN models and parameters were used in both experiments.

The aim of these 2 experiments is to investigate the contribution of preprocessing to the performance of the model before feeding the images to the CNN models. In the first experiment, the original data set and CNN models were used to determine the performance of the models. Figure 5 shows the Training and Validation performance graphs of 6 CNN models. When the graphs are analyzed, a steady linear increase is observed in the training and validation graphs. In training, the Densenet201 and Vgg16 models showed the best performance, while in the validation graph, the performance fluctuations in iterations tried to find local and global maximum. Densenet201 and Resnet-101 models showed the best performance in validation.

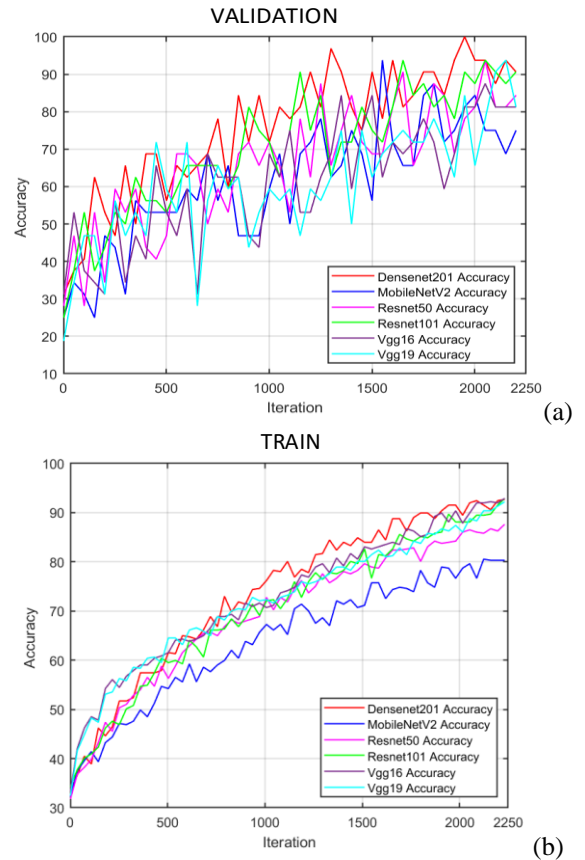


Figure 5. a)Verification and b)training performance graphs of deep learning models given original images

Confusion matrices obtained from CNN models are shown in Figure 6. The analysis results obtained based on the confusion matrices are shown in Table 2. When Table 2 is analyzed, the Densenet201 model showed the best performance among CNN models with an overall accuracy rate of 97.94%. In second place in terms of performance, the Resnet101 CNN model exhibits an overall accuracy rate of 94.05%. The lowest performance is the MobileNetV2 CNN model with 86.96% accuracy rate.

These performance values are not only the overall performance but also have the same performance ranking when analyzed on a class basis. When analyzed on a class basis, it is seen in Table 2 that the MCI class decreases the overall performance and exhibits lower performance compared to other classes. It is thought that the reason for this is that the parameters determining this stage are not very clear or that it occurs in different regions of the brain in each patient, since MCI is considered to be the preliminary or early stage of AD transition stage.

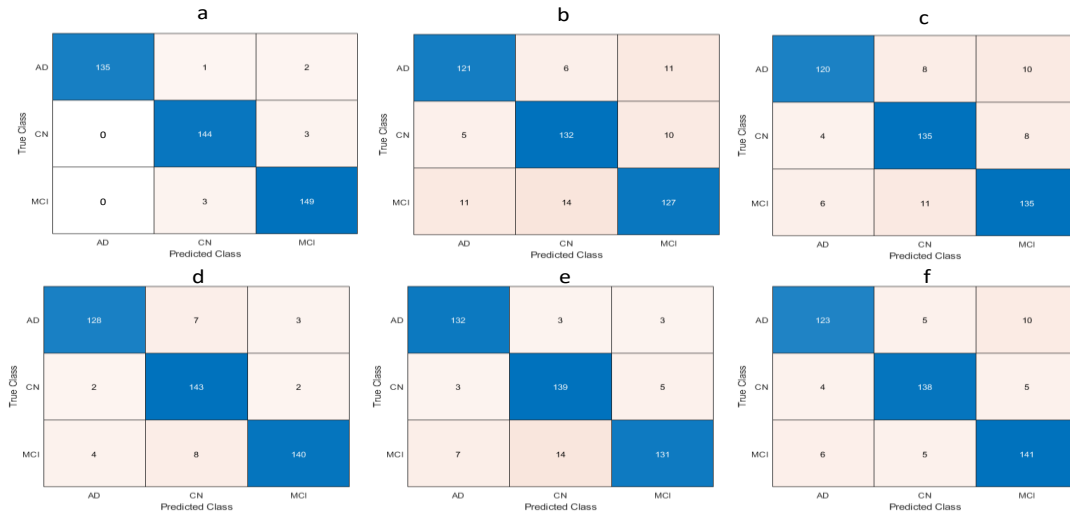


Figure 5. Confusion matrix of deep learning models given original images matrisi a)Densenet201, b)Mobilenetv2, c)Resnet50, d)Resnet101, e)Vgg16, f)Vgg19

Table 2. First experimental group analysis results based on complexity matrices

MODEL	Class	Se.(%)	Sp.(%)	Pre.(%)	F-Scr.	Acc.(%)	Overall Achievement (%)
Densenet201	AD	97.83	100.00	100.00	0.989	99.31	97.94
	CN	97.96	99.48	97.30	0.976	98.40	
	MCI	99.53	98.24	99.22	0.973	98.17	
Resnet101	AD	92.75	97.92	95.52	0.941	96.34	94.05
	CN	97.28	94.70	90.51	0.937	95.65	
	MCI	92.11	98.19	96.55	0.942	96.11	
Vgg16	AD	95.65	96.43	92.96	0.942	96.34	91.99
	CN	94.56	93.93	89.10	0.917	94.28	
	MCI	86.18	97.13	94.24	0.900	93.36	
Resnet50	AD	86.96	96.43	92.31	0.895	93.59	89.24
	CN	91.84	93.07	87.66	0.897	92.91	
	MCI	88.82	93.41	88.24	0.885	91.99	
Vgg19	AD	89.13	96.54	92.48	0.907	94.28	91.99
	CN	93.88	96.35	93.24	0.935	95.65	
	MCI	92.76	94.57	90.38	0.915	94.05	
MobileNetV2	AD	87.68	94.18	88.32	0.88	92.54	86.96
	CN	89.80	92.54	86.84	0.882	91.99	
	MCI	83.55	92.34	85.81	0.846	89.47	

In the second experimental study phase, the images of the dataset were preprocessed using a gradient filter before being fed to the model. The new images obtained were given to the CNN models in the first experimental study and classification was performed. Training and validation performance graphs of these 6 CNN models are shown in Figure 7. Confusion matrices obtained from CNN models are shown in Figure 8. When the validation and training graphs are compared with the training and validation graphs in Figure 5, it is seen that the performance of the models using Gradient filtered images is more stable and the performance of the Densenet201, MobileNetV2 and ResNet models increases. Correspondingly, the validation performance is better for all models.

The analysis results obtained depending on the confusion matrices are shown in Table 3. When Table 3 is analyzed, the best performance was 98.63% for the Densenet201 CNN Model as in the first experiment. The VGG19 CNN model showed the lowest performance with 80.09%. When Table 3 is compared with Table 2 in the first experiment, it is observed that the use of gradient filtered images is not a performance enhancing factor in all CNN models. While the overall accuracy of Densenet201, Resnet101 and VGG16 models increased, the overall accuracy of Resnet50, VGG19 and MobilenetV2 models decreased. The reason for this is thought to be due to other parameters of the models rather than the layer structure.

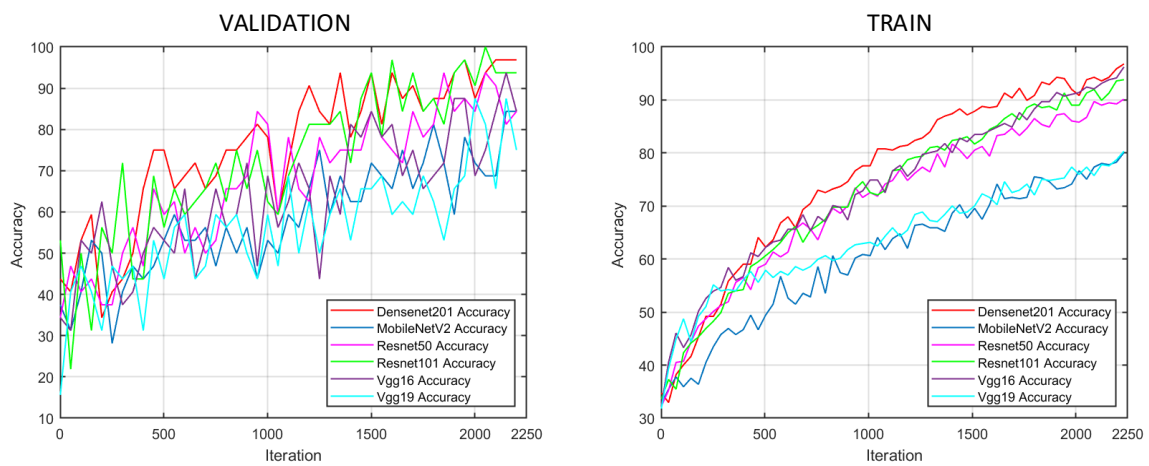


Figure 6. Validation and training performance graphs for deep learning models of output images from gradient filter

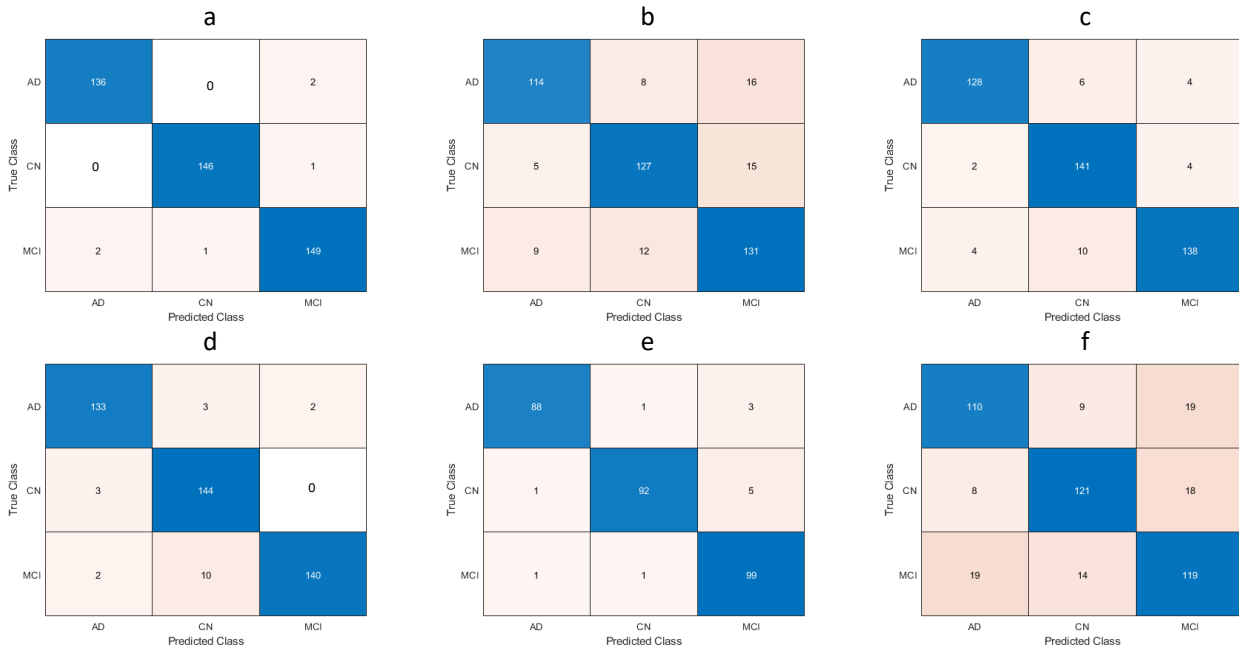


Figure 7. Confusion matrix for deep learning models of output images obtained from gradient filter: a)Densenet201, b)Mobilenetv2, c)Resnet50, d)Resnet101, e)Vgg16, f)Vgg19

Table 3. 2. Analysis results based on the complexity matrices of the experiment

MODEL	Class	Se.(%)	Sp.(%)	Pre.(%)	F-Scr.	Acc.(%)	Overall Achievement (%)
DenseNet201	AD	98.55	99.33	98.55	0.985	99.08	98.63
	CN	99.32	99.65	99.32	0.993	99.54	
	MCI	98.03	98.95	98.03	0.980	98.63	
Resnet101	AD	96.38	98.27	96.38	0.963	97.71	95.42
	CN	97.96	95.45	91.72	0.947	96.34	
	MCI	92.11	99.28	98.59	0.952	96.8	
Vgg16	AD	95.65	98.96	97.78	0.967	97.94	95.88
	CN	93.88	98.94	97.87	0.958	97.25	
	MCI	98.02	95.74	92.52	0.951	96.56	
Resnet50	AD	92.75	97.89	95.52	0.941	96.34	93.14
	CN	95.92	94.33	89.81	0.927	94.97	
	MCI	90.79	97.11	94.52	0.926	94.97	
Vgg19	AD	79.71	89.89	80.29	0.8	87.41	80.09
	CN	82.31	90.87	84.03	0.831	88.79	
	MCI	78.29	86.19	76.28	0.772	83.98	
MobileNetV2	AD	82.61	94.85	89.06	0.857	91.3	85.13
	CN	86.39	92.45	86.39	0.863	90.85	
	MCI	86.18	88.60	80.86	0.834	88.1	

When the overall performance of both experiments is analyzed, it is observed that the models using gradient filter images increase the performance. Table 4 shows the overall performance values. When the table is analyzed, it is observed that the Densenet201 model shows the best results with 98.63%. It is thought that the reason why the Densenet201 model gives better results than the other models is that it carries the activation values from the first layer to the next layers. When the achievements are analyzed in Table 4, the models with the best performance are Vgg16, Resnet101, Resnet50, Vgg19 and Mobilenetv2 after Densenet201.

Table 4. Overall performance table for deep learning models using original and gradient filtered images

Model Name	Model Performances for Original Images	Model Performances for Gradient Preprocessed Images
DenseNet201	97.94	98.63
Resnet101	94.05	95.42
Vgg16	91.99	95.88
Resnet50	89.24	93.14
Vgg19	91.99	80.09
MobileNetv2	86.96	85.13

5 Conclusion

It has been observed that deep learning approaches, which are increasingly used in every field, also show good results in disease detection in the medical field. In this study, MR images are used for early detection of Alzheimer's disease. These MRI images consist of images taken from different axes and have different constraints. These differences may degrade the performance of the proposed approaches or result in misclassification. For this purpose, our proposed approaches aim to apply a preprocessing method to CNN models to eliminate such problems. In this way, it is envisaged to improve MRI images with different constraints taken from different axes. For this purpose, the original images were preprocessed using a gradient filter and the performance of the deep learning models was improved. As a result of the study, the Densenet201 model showed the best results of 97.94% and 98.63% for both original and preprocessed images, respectively. It is observed that gradient-based preprocessing improves the overall performance of deep learning models.

In future work, other filter methods used in preprocessing and deep learning methods will be designed. We will also investigate the detection of other stages of Alzheimer's disease.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest.

Similarity rate (iThenticate): 18%

Data availability statement

The main data supporting the findings of this study are openly available and can be obtained from the following address:

<https://www.kaggle.com/datasets/phamnguyenduytien/alzheimermri>.

References

- [1] Z. Wang, et al., Classification of Alzheimer's disease, mild cognitive impairment and normal control subjects using resting-state fMRI based network connectivity analysis. *IEEE journal of translational engineering in health and medicine*, 6, 1-9, 2018. <https://doi.org/10.1109/JTEHM.2018.2874887>
- [2] S. Devkota, T.D. Williams, M.S.J.J. Wolfe, Familial Alzheimer's disease mutations in amyloid protein precursor alter proteolysis by γ -secretase to increase amyloid β -peptides of ≥ 45 residues. *Journal of Biological Chemistry*, 296, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.100281>
- [3] F. Feng, et al., Radiomic features of hippocampal subregions in Alzheimer's disease and amnesic mild cognitive impairment. *Frontiers in aging neuroscience*, 10, 290, 2018. <https://doi.org/10.3389/fnagi.2018.00290>
- [4] Chen, X., Li, L., Sharma, A., Dhiman, G., & Vimal, S., The application of convolutional neural network model in diagnosis and nursing of MR imaging in Alzheimer's disease. *Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences*, 14 (1), 34-44, 2022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12539-021-00450-7>
- [5] Sarraf, S., & Tofighi, G., Classification of Alzheimer's disease using fMRI data and deep learning convolutional neural networks. *arXiv preprint arXiv:1603.08631*, 2016. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1603.08631>
- [6] Q. Zhou, et al., An optimal decisional space for the classification of Alzheimer's disease and mild cognitive impairment. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 61 (8), 2245-2253, 2014. <https://doi.org/10.1109/TBME.2014.2310709>
- [7] G. Chen, et al., Classification of Alzheimer disease, mild cognitive impairment, and normal cognitive status with large-scale network analysis based on resting-state functional MR imaging. *Radiology*, 259 (1), 213, 2011. <https://doi.org/10.1148/radiol.10100734>
- [8] N. Yamanakkanavar, J.Y. Choi, B.J.S. Lee, MRI segmentation and classification of human brain using deep learning for diagnosis of Alzheimer's disease: a survey. *Sensors*, 20 (11), 3243, 2020. <https://doi.org/10.3390/s20113243>
- [9] R. Smith-Bindman, et al., Use of diagnostic imaging studies and associated radiation exposure for patients enrolled in large integrated health care systems, 1996-2010. *Jama*, 307(22), 2400-2409, 2012. <https://doi.org/10.1001/jama.2012.5960>
- [10] F. Ramzan, et al., A deep learning approach for automated diagnosis and multi-class classification of Alzheimer's disease stages using resting-state fMRI and residual neural networks. *Journal of medical systems*, 44 (2), 1-16, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10916-019-1475-2>
- [11] H.A. Helaly, M. Badawy, A.Y. Haikal, Deep learning approach for early detection of Alzheimer's disease. *Cognitive Computation*, 14 (5), 1711-1727, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12559-021-09946-2>
- [12] Mehmood, A., Maqsood, M., Bashir, M., & Shuyuan, Y., A deep Siamese convolution neural network for multi-class classification of Alzheimer disease. *Brain sciences*, 10 (2), 84, 2020. <https://doi.org/10.3390/brainsci10020084>
- [13] M. Mujahid, et al., An efficient ensemble approach for Alzheimer's disease detection using an adaptive synthetic technique and deep learning. *Diagnostics*, 13 (15), 2489, 2023. <https://doi.org/10.3390/diagnostics13152489>
- [14] A. Farooq, et al. A deep CNN based multi-class classification of Alzheimer's disease using MRI. *Proceedings of the 2017 IEEE International Conference on Imaging Systems and Techniques (IST)*, IEEE, 1-6, 2017. <https://doi.org/10.1109/IST.2017.8261460>
- [15] R. Ibrahim, R. Ghnemat, Q. Abu Al-Haija, Improving Alzheimer's disease and brain tumor detection using deep learning with particle swarm optimization. *AI*, 4(3), 551-573, 2023. <https://doi.org/10.3390/ai4030030>
- [16] P. Balaji, et al., Hybridized deep learning approach for detecting Alzheimer's disease. *Biomedicines*, 11(1), 149, 2023. <https://doi.org/10.3390/biomedicines11010149>
- [17] S. Basaia, et al., Automated classification of Alzheimer's disease and mild cognitive impairment using a single MRI and deep neural networks. *NeuroImage: Clinical*, 21, 101645, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nicl.2018.101645>
- [18] S. Liu, et al. Early diagnosis of Alzheimer's disease with deep learning. *Proceedings of the 2014 IEEE 11th International Symposium on Biomedical Imaging (ISBI)*, IEEE, 2014. <https://doi.org/10.1109/ISBI.2014.6868045>
- [19] Kaggle. Alzheimer-MRI|Kaggle. Available from: <https://www.kaggle.com/datasets/phamnguyenduytien/alzheimermri>, July 10, 2022.
- [20] C.C. Aggarwal, *Neural networks and deep learning*. Springer, 10(978), 3, 2018.
- [21] S. Sharma, S. Sharma, A. Athaiya, Activation functions in neural networks. *Towards Data Science*, 6 (12), 310-316, 2017. <https://doi.org/10.33564/IJEAST.2020.v04i12.054>
- [22] L. Zhou, et al., Machine learning on big data: Opportunities and challenges. *Neurocomputing*, 237,

- 350-361, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2017.01.026>
- [23] S.H. Lee, et al., How deep learning extracts and learns leaf features for plant classification. *Pattern Recognition*, 71, 1-13, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.patcog.2017.05.015>
- [24] M.D. Zeiler, G.W. Taylor, R. Fergus. Adaptive deconvolutional networks for mid and high level feature learning. *Proceedings of the 2011 International Conference on Computer Vision*, IEEE, 2011. <https://doi.org/10.1109/ICCV.2011.6126474>
- [25] A. Apicella, et al., A survey on modern trainable activation functions. *Neural Networks*, 138, 14-32, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.neunet.2021.01.026>
- [26] P. Wang, E. Fan, P. Wang, Comparative analysis of image classification algorithms based on traditional machine learning and deep learning. *Pattern Recognition Letters*, 141, 61-67, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.patrec.2020.07.042>
- [27] S. Jia, et al., A survey: Deep learning for hyperspectral image classification with few labeled samples. *Neurocomputing*, 448, 179-204, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2021.03.035>
- [28] U. Ruby, V. Yendapalli, Binary cross entropy with deep learning technique for image classification. *International Journal of Advanced Trends in Computer Science and Engineering*, 9 (10), 2020. <https://doi.org/10.30534/ijatcse/2020/175942020>
- [29] D. Theckedath, R. Sedamkar, Detecting affect states using VGG16, ResNet50 and SE-ResNet50 networks. *SN Computer Science*, 1, 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42979-020-0114-9>
- [30] A. Karacı, VGGCOV19-NET: automatic detection of COVID-19 cases from X-ray images using modified VGG19 CNN architecture and YOLO algorithm. *Neural Computing and Applications*, 34(10), 8253-8274, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00521-022-06918-x>
- [31] M. Yildirim, A. Çınar, E. Cengil, Classification of the weather images with the proposed hybrid model using deep learning, SVM classifier, and mRMR feature selection methods. *Geocarto International*, 37 (9), 2735-2745, 2022. <https://doi.org/10.1080/10106049.2022.034989>
- [32] A. Jaiswal, et al., Classification of the COVID-19 infected patients using DenseNet201 based deep transfer learning. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39 (15), 5682-5689, 2021. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1788642>
- [33] J.C. Koh, G. Spangenberg, S. Kant, Automated machine learning for high-throughput image-based plant phenotyping. *Remote Sensing*, 13(5), 858, 2021. <https://doi.org/10.3390/rs13050858>
- [34] A.G. Howard, et al., Mobilenets: Efficient convolutional neural networks for mobile vision applications. *arXiv preprint arXiv:1704.04861*, 2017.
- [35] H. Lu, et al., FDCNet: filtering deep convolutional network for marine organism classification. *Multimedia Tools and Applications*, 77, 21847-21860, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11042-017-4585-1>
- [36] A. Shabbir, et al., Satellite and scene image classification based on transfer learning and fine tuning of ResNet50. *Mathematical Problems in Engineering*, 2021, 1-18, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5843816>
- [37] M. Toğaçar, Detection of retinopathy disease using morphological gradient and segmentation approaches in fundus images. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 214, 106579, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2021.106579>
- [38] J. Na'am, et al., Filter technique of medical image on multiple morphological gradient (MMG) method. *TELKOMNIKA (Telecommunication Computing Electronics and Control)*, 17 (3), 1317-1323, 2019. <https://doi.org/10.12928/telkomnika.v17i3.9722>
- [39] M. Nakashizuka, Image regularization with multiple morphological gradient priors. *Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP)*, IEEE, 2016. <https://doi.org/10.1109/ICIP.2016.7532973>
- [40] M. TOĞAÇAR, B. ERGEN, M.E. SERTKAYA, Zatürre hastalığının derin öğrenme modeli ile tespiti. *Firat University Journal of Engineering*, 31 (1), 223-230, 2019.





Surface coating of micronized calcite (CaCO₃) with stearic acid via an attritor mill

Mekanik kuru kaplama yoluyla mikronize kalsitin (CaCO₃) stearik asit ile yüzey modifikasyonu

Ahmad Farid Ehsan¹ , Öner Yusuf Toraman^{2*} 

¹ Niğde Ömer Halisdemir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, 51240, Niğde Türkiye

² Niğde Ömer Halisdemir University, Mining Engineering Department, 51240, Niğde, Türkiye

Abstract

In this study, the surface coating (modification) of micronized calcite (CaCO₃, d₅₀=135 µm) in a stirred media (bead) mill with stearic acid was investigated. As a result of 15 min grinding and 5 min coating experiments, a product with d₅₀=2.15 µm and specific surface area of 3.21 m²/cm³ was obtained. The activation rate of this final product as an indicator of coating rate was 97.7%. According to the optimum coating results, the stearic acid rate was determined as 1%, the modification time was 7.5 min, the ball load was 900 g and the stirring speed was 600 rpm.

Keywords: Calcite, Stearic acid, Surface modification, Dry coating, Active ratio

1 Introduction

Calcite (CaCO₃) (calcium carbonate), known as the world's most useful (useful and versatile) mineral, is an industrial mineral that has a crystal structure in various shapes, has a glassy shine, is colorless, has medium hardness and low density, and is easily ground. Calcite, which is abundant in nature, is the main component of carbonate sedimentary rocks (chalks-limestones) and marbles formed as a result of their metamorphism. Calcite (CaCO₃), one of the important industrial minerals of our region (Niğde, Türkiye), is widely used in many areas of industry as a cheap filler and to give various properties to products. This industrial mineral, which is used especially in the paper, plastic, rubber and paint industries, is required to have some physical and physico-chemical properties, and features such as grinding to micronized dimensions (finesness), hydrophobic structure and high degree of whiteness stand out.

Today, in the coating of calcite, conventional mills/equipment such as Raymond mills, pin mills and heated stirring equipment are widely used. Moreover, there are also mills where surface coating is performed by mechanical activation (such as vibrating, jet, orbital and stirred ball mills). The mechanical activation process is carried out to create particles of certain sizes and shapes, to increase the surface area, and to encourage the formation of defects in the solids that will be necessary for subsequent processes such as chemical reactions. In industrial facilities, as the grain size decreases, the amount of energy consumed

Öz

Bu çalışmada mikronize kalsitin (CaCO₃, d₅₀=135 µm) stearik asitli karıştırılmalı ortam (bilyalı) değirmende yüzey kaplaması (modifikasyonu) incelenmiştir. Yapılan 15 dak öğütme ve 5 dak kaplama deneyleri sonucunda d₅₀=2,15 µm ve özgül yüzey alanı 3.21 m²/cm³ olan bir ürün elde edilmiştir. Kaplama oranının bir göstergesi olarak nihai ürünün aktive oranı %97.7 elde edilmiştir. Optimum kaplama sonuçlarına göre stearik asit oranı %1, modifikasyon süresi 7.5 dak, bilya yükü 900 gr ve karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kalsit, Stearik asit, Yüzey modifikasyonu, Kuru kaplama, Aktive oranı

increases as the resistance of the grains to breaking increases. For this reason, ways to reduce the maximum size with the least amount of energy have been investigated. The term "high energy grinding" in mechano-chemistry is used to emphasize the characteristic of the applied grinding equipment. The mechanical energy provided by high-energy grinding turns into chemical energy and provides the interactions necessary to initiate a chemical reaction. Thus, with the deterioration of crystal structures, the number of particles increases, new active surfaces are formed, and the mass transfer required for solid state reaction inputs increases [1, 2].

Various modification studies of calcium carbonate have been carried out in a stirred ball mill under wet conditions through mechano-chemical surface modification. Rezaei et al. [3] investigated the effect of sulphate ions on the surface modification of calcite with three different fatty acids. Then, the adsorption values of fatty acid types were examined and TGA analysis was used to evaluate the experimental results. Rezaei et al. [4] performed modification experiments on mica and calcite samples using four different fatty acids. TGA was used to evaluate the experimental results. Mihajlovic et al. [5] conducted surface modification studies of a calcite sample with a total surface area of 4.8 m²/g using stearic acid. The products were examined by performing analyses such as TGA, DTA and SEM on the experimental products obtained from all stearic acid ratios studied. They concluded that 1.5-2% stearic acid would be sufficient for calcite coating in the proposed process. In the study carried

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: otoroman@ohu.edu.tr (O. Y. Toraman)

Geliş / Received: 21.03.2024 Kabul / Accepted: 31.03.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1390147

out by Uçurum and Malgır [6] using micronized calcite with $d_{50}=2.45 \mu\text{m}$, the activation rate of five different stearic acid types, which is an important indicator in coated calcite, as well as the coating rate, color parameters and tap densities were used for comparative analysis in a vertical stirred ball mill. There are also successful coating studies performed with different mill types in the literature. In a study conducted by Toraman and Eren [7], a coating efficiency of up to 88% was obtained in coating studies carried out in a high-speed (3000 rpm) stirred mill. In a study conducted by Toraman et al. [8], mechano-activated surface modification with stearic acid and sodium oleate mixture as modification reagent incorporated with dry ultra-fine grinding in a tumbling ball mill was investigated. In another study conducted by Toraman et al. [9], the results obtained indicate that the hydrophilic surface of calcite becomes hydrophobic with 1% stearic acid by planetary ball milling.

In this study, calcite was treated with different amounts of stearic acid by the dry coating method. The aim of these investigations was to determine the influence of the modification method by using stirred media mill on the coating properties of obtained products.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Calcite (CaCO_3) powders of purity 98% was supplied by Mertaş Co. (Turkey). The particle size of the as-received calcite powders is under $250 \mu\text{m}$ and the d_{50} value (average particle size) of powders is about $135 \mu\text{m}$ (Figure 1). Stearic acid, as coating reagent, is a fine, white, greasy and cohesive powder widely used in the pharmaceutical formulation as a lubricant (Table 1).

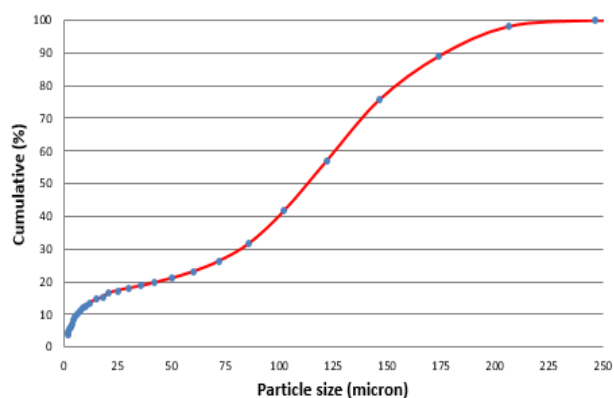


Figure 1. Particle size distribution (PSD) in the feed sample

Table 1. Chemical reagent used in the study

Reagent	Density (g/cm^3)(20°C)	Molecular formula	Molecular weight (g/mol)
Stearic acid	0.94	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284.5

Some physical and general properties of the calcite sample taken from Mertaş Co. (Niğde, Türkiye) are given in Table 2. According to these values, the whiteness of calcite is 98.5%, its brightness is 97%, its pH is 8.7 and its oil

absorption rate is 18 g/100g. As can be seen from the table, the calcite used in experimental studies shows low hardness, low density, low moisture, high whiteness and brightness properties.

Table 2. Physical and general properties of the calcite sample

Parameter	Value
Moh's hardness	3
Density	2.7 g/cm^3
Whiteness	98.5%
Brightness	97%
pH	8.7
Humidity	0.3%
Oil absorption	18 g/100 g
DOP oil absorption	34 g/100 g

The elemental contents of calcite are listed in Table 3. It can be concluded that calcite mainly consists of around 98.4% CaCO_3 and other minor impurities. Although there is a small amount of MgO in the sample, components such as Fe, which reduce its color and purity, are at very low levels. The Si content in the sample should also be very low, so it does not complicate the grinding process and does not cause wear problems.

Table 3. Chemical characteristics of the calcite sample

Chemical assay	Calcite
CaO , %	55.4
MgO , %	0.3
Fe_2O_3 , %	0.02
SiO_2 , %	0.06
Al_2O_3 , %	0.02
TiO_2 , %	0.04
LOI, %	42.4

Table 4 shows the physical properties of the grinding media. Beads formed from a mixture of alumina and silica contain predominantly Al_2O_3 . Its specific gravity is $3.6 \text{ t}/\text{m}^3$ and HV hardness is around $1200 \text{ kg}/\text{mm}^2$.

Table 4. Physical properties of grinding media (alumina beads)

Composition	Specific gravity (kg/m^3)	Hardness, Hv (kg/mm^2)
Al_2O_3 (95%) + SiO_2 (5%)	3600	1200

2.2 Methods

2.2.1 Grinding and coating studies

In this study, a dry procedure as a one-step handy route was once desired for grinding and coating powders concurrently through the usage of a stirred media mill (attritor) (Figure 2). This laboratory-scale milling device has the working chamber with a jar (750 ml) filled with alumina balls (3-4 mm diameter) and positioned on the rotating basis plate (Figure 3).

2.2.2 Characterization

2.2.2.1 Measurement of PSD

Particle-size distribution analysis of coated and uncoated CaCO₃ powder samples was performed using a laser diffraction particle size analyser (Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK). Wet or liquid dispersion is the most common method of sample dispersion for laser diffraction particle size measurements. Wet method was applied in particle size measurements in this study.



Figure 2. Stirred bead mill used in the experiments

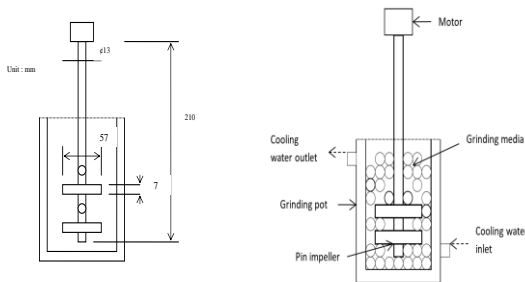


Figure 3. Dimensions and shape of grinding mill pot of stirred bead mill

Experimental conditions are shown in Table 5.

Table 5. Experimental conditions

Mill type	Union Process S01 attritor
Mill capacity	750 ml
Rotation speed of stirrer	600 rpm (shaft)
Mill material	Ceramic (Al ₂ O ₃)
Shaft material	Stainless steel with Colmonoy arms
Diameter of the balls	3.5-4 mm
Ball mass per milling run	1000 g
Ball-to-powder ratio	17:1
Sample mass	60 g
Stearic acid	1%
<i>Calcite:</i>	
Density	2700 kg/m ³
Hardness, Mohs	3
Size range	-250 μm
Volumetric surface area, Sv	0.39 m ² /cm ³
Temperature	Room temperature

2.2.2.2 Measurement of color properties

It was used a Datacolor Elrepho device for color properties of coated and uncoated CaCO₃ powder samples.

2.2.3 Determination of the coating efficiency

The active ratio used to be derived through measuring the quantity of suspended CaCO₃ in accordance to the together one of-a-kind polar-nonpolar appeal when modified CaCO₃ used to be delivered to deionized water. It was derived using the following equation (Equation 1):

$$A = M_f / (M_f + M_s) \times 100\% \quad (1)$$

where A (%) denotes the active ratio; M_f denotes the weight of CaCO₃ from the upper suspended layer (g); and M_s denotes the weight of CaCO₃ from the lower sediment layer (g) [10].

3 Results and discussion

3.1 Grinding studies

Stirring speed and grinding time are effective parameters in grinding with a stirred ball mill. For grinding and coating, the highest speed (600 rpm) was used because the mill used in the experimental studies was a low speed. Grinding time was taken as 10-20 minutes and coating time was taken as 5 minutes.

As a result of 10-20 minutes of grinding in the stirred ball mill, it was understood that 15 minutes of grinding gave optimum results. Under these conditions, d₅₀=2.3 μm and the specific surface area was 3.1 m²/cm³. Table 6 shows the properties of CaCO₃ powders obtained after grinding. Three experiments were performed for each parameter and the average was taken. The size distribution curves of the products obtained depending on the grinding time for uncoated products are shown in Figure 4.

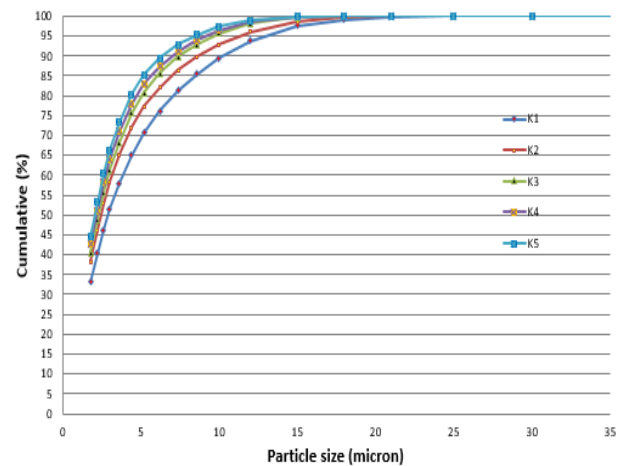


Figure 4. Variations in the PSD of uncoated products with grinding time

3.2 Grinding + coating studies

Table 7 shows the properties of CaCO₃ powders obtained after grinding + coating. As a result of 15-minute grinding and 5-minute coating experiments, a product with d₅₀=2.15 μm and specific surface area of 3.21 m²/cm³ was obtained, and the activation rate of this product was obtained as 94.75%. Three experiments were performed for each parameter and the average was taken.

Table 6. Characteristics of CaCO₃ powders

Sample code	Grinding time (min)	Particle size (µm)				Specific surface area, m ² /cm ³
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₇	<2 µm, %	
K00	Feed material	5.99	134.99	240.89	4.28	0.39
K01	10.0	0.89	2.89	14.60	36.68	2.71
K02	12.5	0.84	2.43	13.17	42.24	2.98
K03	15.0	0.82	2.27	11.09	44.65	3.11
K04	17.5	0.81	2.14	10.48	46.91	3.21
K05	20.0	0.79	2.05	9.78	48.85	3.30

Table 7. Characteristics of CaCO₃ powders (coated)

Sample code	Grinding time (min)	Coating time (min)	Particle size (µm)				Specific surface area, m ² /cm ³	Active ratio, %
			d ₁₀	d ₅₀	d ₉₇	<2 µm, %		
K06	10.0	5	0.83	2.30	10.73	44.05	3.09	94.30
K07	12.5	5	0.82	2.23	10.86	45.19	3.13	94.45
K08	15.0	5	0.81	2.15	10.06	46.84	3.21	94.75
K09	17.5	5	0.80	2.14	10.35	47.02	3.22	94.25
K10	20.0	5	0.79	2.04	9.90	49.17	3.32	91.20

The size distribution curves of the products obtained depending on the grinding time for coated products are shown in Figure 5.

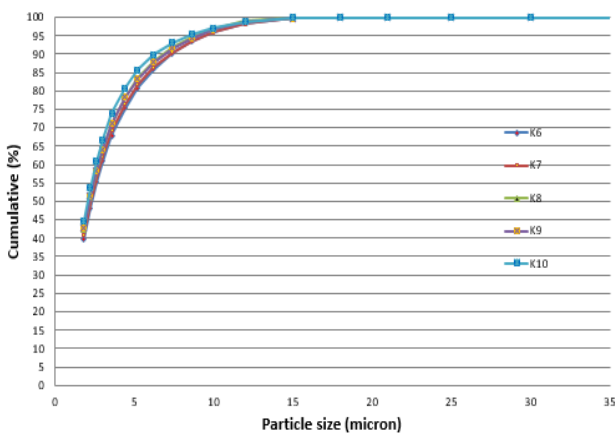


Figure 5. Variations in the PSD of coated products with grinding time

The color properties of micronized uncoated and coated calcite samples are shown in Table 8. As can be seen from the table, no negative effects were observed on color values after coating.

Table 8. Color characteristics of micronized (uncoated) and coated calcite samples

Sample code	C2 Ry brightness	E313 whiteness	E313 yellowness	CIE L*a*b*		
				L*	a*	b*
K03	96.47	93.65	1.18	0.83	2.30	10.73
K08	96.06	93.78	0.95	0.79	2.04	9.90

Figure 6 shows the differences in the PSD of coated product (K08) (15 min grinding time + 5 min coating time) and uncoated (K03) material (15 min grinding time).

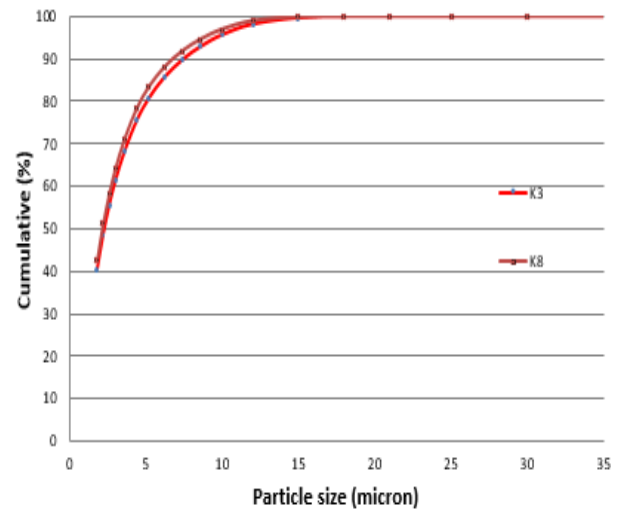


Figure 6. Differences in the PSD of coated product (K08) and uncoated (K03) material (15 min grinding time + 5 min coating time)

3.3 Evaluation of coating

Calcite coating parameters are shown collectively in Table 9. In studies where the amount of stearic acid, coating time, ball load and mixing speed were tested, the following ranges were tested: 0.6-1.4% stearic acid, 2.5-12.5 min coating time, 600-1000 g ball load, 200 g ball load and 600 rpm rotation speed was examined. Therefore, five levels were studied for each parameter.

In optimum conditions (K19), the active ratio was found to be approximately 97.66%. In experimental studies, first the stearic acid ratio was selected as a parameter, and then the modification (coating) time, ball charge and stirring speed were continued. Each parameter was evaluated by measuring the coating speed of the resulting product. Three experiments were performed for each parameter and the average was taken.

Table 9. Characteristics of CaCO₃ powders (coating parameters)

Sample code	Stearic acid (%)	Coating time (min)	Ball loading (gr)	Stirrer speed (rpm)	Active ratio, %
K11	1.4%	5	800	600	93.49
K12	1.2%	5	800	600	90.84
K08	1.0%	5	800	600	94.75
K13	0.8%	5	800	600	86.52
K14	0.6%	5	800	600	65.90
K15	1.0%	12.5	800	600	-
K16	1.0%	10	800	600	95.32
K17	1.0%	7.5	800	600	96.50
K08	1.0%	5	800	600	94.75
K18	1.0%	2.5	800	600	94.89
K08	1.0%	7.5	1000	600	96.50
K19	1.0%	7.5	900	600	97.66
K20	1.0%	7.5	800	600	97.35
K21	1.0%	7.5	700	600	96.17
K22	1.0%	7.5	600	600	96.32
K19	1.0%	7.5	900	600	97.66
K23	1.0%	7.5	900	500	95.34
K24	1.0%	7.5	900	400	95.15
K25	1.0%	7.5	900	300	-
K26	1.0%	7.5	900	200	-

Table 10. Optimal coating results (K19)

Parameters	Optimal conditions
Stearic acid	1%
Coating time	7.5 min
Ball loading	900 g
Stirrer speed	600 rpm

This final result additionally explains why stearic acid is one of the main chemical agents for the surface modification of CaCO₃, which has a heterogeneous surface with exposed polar cationic sites [11].

3.3.1 SEM results

SEM images of the products before and after coating are shown in Figure 7. The SEM image of the original calcite sample (Figure 7a) shows that the mineral is large in size (maximum 250 µm) and has a specific crystal shape (cubic). SEM image (K03) of the micronized product in the photo (d₅₀=2.27 µm) obtained after 15 min of grinding (without coating). SEM image of the (coated) product obtained after 5 minutes of coating (d₅₀=2.15 µm) (K08) in Figure 7b. Figure 7c is shown. It is seen that the crystal structure is partially disrupted by grinding and acquires an amorphous (irregularly shaped) structure. SEM images of the product (K19) obtained under optimum conditions (1% stearic acid, 7.5 min coating time, 900 g ball load, 600 rpm mixing speed) are also shown in Figure 7d.

4 Conclusion and suggestions

As a result of 10-20 minutes of grinding in the stirred ball mill, it was understood that 15 minutes of grinding gave optimum results. Under these conditions, d₅₀=2.3 µm and the specific surface area was 3.1 m²/cm³. As a result of 15-minute grinding and 5-minute coating experiments, a product with d₅₀=2.15 µm and specific surface area of 3.21 m²/cm³ was obtained, and the activation rate of this product was 97.7%.

According to the optimum coating results, the stearic acid rate was determined as 1%, the modification time was 7.5 minutes, the ball load was 0.9 kg and the mixing speed was 600 rpm.

After this, the thermal and mechanical properties of the composite obtained by using the coated calcite product as a mineral filler in the polymer matrix will be investigated.

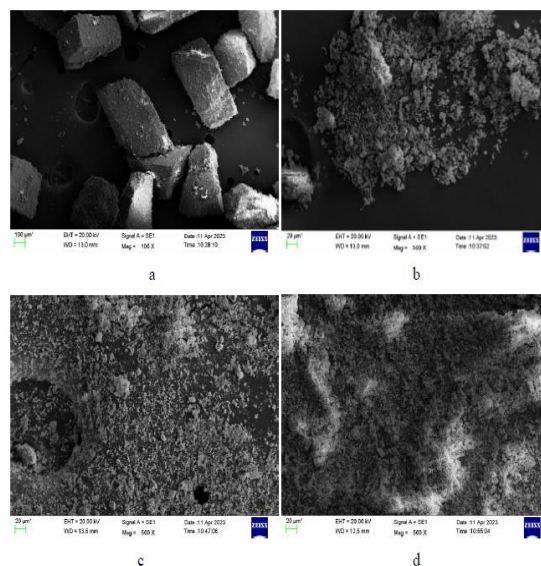


Figure 7. SEM images of calcite samples: Original calcite (uncoated) (a); ground uncoated (K03) (b); ground coated (K08) (c); ground coated (K19) (optimal) (d)

Conflict of interest

The author declares that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 17%

References

- [1] A. Nasser, U. Mingelgrin, Mechanochemistry: A review of surface reactions and environmental applications. Applied Clay Science, 67-68, 141-150, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.018>.
- [2] T. Tunç, H.Ö. Toplan, K. Yıldız, Thermal behavior of mechanically activated sepiolite. The Online Journal of Science and Technology, 3(2), 187-193, 2013.
- [3] K. A. Rezaei Gomari, A. A. Hamouda, R. Denoyel, Influence of sulfate ions on the interaction between fatty acids and calcite surface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, 287(1-3), 29-35, 2006a. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.018>.
- [4] K.A. Rezaei Gomari, R. Denoyel, A. A. Hamouda, Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C₁₈ acids). Journal of Colloid and Interface Science, 297(2), 470-479, 2006b. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.036>.
- [5] S. Mihajlovic, Z. Sekulic, A. Dakovic, D. Vucinic, V. Jovanovic, J. Stojanovic, Surface properties of natural

- calcite filler treated with stearic acid. *Ceramics*, 53(4), 268-275, 2009.
- [6] M. Uçurum, E. Malgır, Stearik asit çeşidinin kalsit kaplama verimi üzerine etkisi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2), 137-144, 2017. <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.358399>
- [7] Ö. Y. Toraman, E. Eren, Kalsitin Dikey Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Kaplanması ve Plastik Kompozitte Performansının Araştırılması, II. International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020), p.1010-1022, 7-9 October 2020, Gaziantep-Turkey.
- [8] O. Y. Toraman, O. Ersoy, H. Köse, Surface Modification of Calcium Carbonate by Tumbling Ball Milling with Stearic Acid, 6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG 2019), p.233-236, 6-18 October 2019, Niğde-Turkey.
- [9] Ö. Y. Toraman, O. Ersoy, M. Uçurum, Mechano-Activated Surface Modification with Fatty Acid in Planetary Ball Mill, 16th International Mineral Processing Symposium (IMPS'18), Edited by M. Ü. Atalay, A. İ. Arol, N. E. Altun, p.13-20, 23-25 October 2018, Bodrum-Turkey.
- [10] M.A. Osman, U.W. Suter, Surface treatment of calcite with fatty acids: Structure and properties of the organic monolayer. *Chemistry Materials*, 14(10), 4408-4415, 2002. <https://doi.org/10.1021/cm021222u>
- [11] T. Ahsan, B.A. Colenutt, K.S.W. Sing, Gas chromatography of pure and surface-modified precipitated calcium carbonate. *Journal of Chromatography A.*, 479, 17-25, 1989. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83313-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83313-6)





Hiperspektral görüntülerde Relief-F algoritması ile band seçimi Band selection with Relief-F algorithm in hyperspectral images

Mehmet Yılmaz^{1,*}, Ümit Haluk Atasever²

¹ Kayseri Üniversitesi, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, 38900, Kayseri Türkiye
² Erciyes Üniversitesi, Harita Mühendisliği Bölümü, 38030, Kayseri Türkiye

Öz

Hiperspektral görüntüler, sınıflandırması için detaylı bilgi içermektedirler. Ancak bu veriler yüksek boyut, büyük veri hacmi ve bitişik bantlar arasındaki güçlü korelasyon özellikleri nedeniyle sınıflandırma sonuçlarını olumsuz etkilenmektedir. Uygun bir öznitelik seçim yöntemi ile hiperspektral görüntülerin sınıflandırma etkinliği ve doğruluğu iyileştirilebilir. Bu çalışmada sınıflandırma modelinden bağımsız olması, çoklu bağlantı varsayımını dikkate almaması, gürültü değerlerini işleyebilmesi gibi özellikleri nedeniyle Relief-F öznitelik seçme algoritması tercih edilmiştir. Relief-F algoritmasının uygulama etkisini incelemek için Salinas-A, Indian Pines ve Pavia University veri setleri, deneysel veri olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen uygulamalar sonrasında band seçimi sonrası Salinas-A, Indian Pines verisetlerinde Destek Vektör Makineleri sınıflandırıcısının daha yüksek performans gösterirken; Rastgele Orman yönteminin sınıflandırma doğruluğunun büyük oranda korunduğu görülmüştür. Araştırma sonuçları, Relief-F algoritmasının hiperspektral görüntülerde en gerekli özelliklerini belirlemek ve iyi bir sınıflandırma doğruluğu ile bant sayısının %60 - %70 azaltılabileceği göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Hiperspektral görüntü, Sınıflandırma, Öznitelik seçimi, Relief-F

1 Giriş

Hiperspektral görüntüler, görünürden kızılötesi bölgelere kadar değişen yüzlerce dar ve bitişik elektromanyetik spektral bantlardan (görüntülerden) oluşur. Hiperspektral görüntüler arazi örtüsü sınıflarını tanımlamak ve ayırt etmek için yeterli spektral bilgiye sahiptir. Bir hiperspektral görüntünün her pikseli, bant sayısı uzunluğunda bir vektör ile temsil edilir [1]. Hiperspektral görüntülerde sınıflandırma süreçlerini zorlaştıracak sayıda band içerebilir [2]. Bu bantlar bir yandan hesaplama karmaşıklığını artırırken diğer yandan sınıflandırma doğruluğunu azaltır [3]. Hiperspektral görüntülerde Destek Vektör Makinesi (DVM), K-En yakın komşuluk (k-EYK) gibi sınıflandırma yöntemleri öznitelik seçimi yapılmadan doğrudan kullanıldığında sınıflandırma doğruluğu genellikle düşüktür. Ayrıca tüm bantların doğrudan kullanılması, hiperspektral görüntülerin sınıflandırılmasında önemli sorunlara neden olur [4].

Hiperspektral verilerin daha büyük veri boyutu, daha fazla sayıda sınıfın elde edilmesini sağlar. Ancak

Abstract

Hyperspectral images contain detailed information for classification. However, these data negatively affect the classification results due to their high size, large data volume and strong correlation between adjacent bands. Classification efficiency and accuracy of hyperspectral images can be improved with an appropriate feature selection method. In this study, the Relief-F feature selection algorithm was preferred due to its features such as being independent of the classification model, not taking into account the assumption of multicollinearity, and being able to process noise values. Salinas-A, Indian Pines and Pavia University datasets were used as experimental data to examine the application effect of the Relief-F algorithm. After the applications, the Support Vector Machine classifier showed higher performance in the Salinas-A and Indian Pines datasets after band selection; It has been observed that the classification accuracy of the Random Forest method is largely preserved. The research results show that the Relief-F algorithm determines the most necessary features in hyperspectral images and the number of bands can be reduced by 60% - 70% with a good classification accuracy.

Keywords: Hyperspectral image, Classification, Feature selection, Relief-F

hiperspektral görüntüdeki öznitelik sayısı arttıkça, arazi örtüsü sınıfları düzgün bir şekilde sınıflandırmak için, örneklem büyüklüğünün de artması gerekir. Bu durum, Hughes fenomeni veya boyutsallığın laneti olarak bilinir [1]. Hiperspektral görüntülerin sınıflandırılmasında her sınıf için eşit sayıda eğitim örneği varsa istatistiksel bütünlük korunabilir. İstatistiksel sınıflandırma algoritmalarında sınıflara özgü spektral yanıt değerlerinin varyansını ve kovaryansını güvenilir bir şekilde değerlendirmek için her bir eğitim sınıfındaki piksel sayısının 10N ile 100N arasında olması tercih edilir. Burada N spektral band sayısıdır [5].

Hiperspektral görüntülerle ilgili bir başka sorunda, komşu bantların genellikle güçlü bir şekilde ilişkili olmasıdır. Bu nedenle hiperspektral görüntülerde spektral çözünürlük artırılabilir bile hiçbir yeni bilgi eklenmeyebilir [1]. Hiperspektral görüntülerin yüksek boyutluluğu ve eğitim verilerinin sınırlı sayısı olması, denetimli sınıflandırma yaklaşımlarının doğru istatistiksel tahminler yapabildiğini önemli ölçüde etkilemektedir [6]. Bir sınıflandırma

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: myilmaz@kayseri.edu.tr (M. Yılmaz)

Geliş / Received: 21.12.2023 Kabul / Accepted: 02.04.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1408200

yönteminin performansı, eğitim örneklerinin sayısı, özneliklerin sayısı ve sınıflandırma yönteminin hesaplama karmaşıklığına bağlıdır [2]. Sınıflandırma yöntemlerinin hesaplama karmaşıklığı veri setinin boyutuna (n) göre genellikle üstel olarak artmaktadır. Bu sorunların çözümü için hiperspektral görüntülerde boyut indirgeme (Dimensionality Reduction) yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Boyut indirgeme, hiperspektral görüntülerin veri analizinde önemli bir işlem adımıdır. Birçok araştırmacı, hiperspektral görüntüler için makul ve etkili bir boyut indirgeme yöntemi önerme girişimi üzerinde çalışmaktadır [7-10].

Boyut indirgemede özellik çıkarma ve özellik seçimi yöntemleri kullanılmaktadır. Özellik çıkarma ve özellik seçimi arasındaki seçim, uygulama alanına ve eğitim verilerine bağlıdır [7]. Özellik çıkarma, orijinal veri setindeki özelliklerin birleştirilerek veya dönüştürülerek yeni özelliklerin oluşturulmasıdır. Özellik seçimi ise bazı özellikleri doğrudan orijinal veri setinden seçer ve yeni bir özellik alt kümesi oluşturur [11].

Özellik çıkarımı, hiperspektral görüntünün kritik bilgilerini korur. Ancak, her bir spektral bandın fiziksel anlamını değiştirir [12]. Özellik çıkarımı, boyut indirgemenin gerekli olduğu durumlarda ve karmaşık sınıflandırma ve regresyon problemlerinde anlamlı sonuç üretme amacı ile kullanılabilir. Özellik seçimi ise yalnızca hiperspektral görüntünün kritik bilgilerini korumakla kalmaz, aynı zamanda her spektral bandın fiziksel anlamını da korur [12]. Bu nedenle hiperspektral görüntülerde fiziksel anlamının gerekli olduğu durumlar için daha uygundur. Çünkü orijinal özellikler değişmemiştir ve fiziksel anlamını korumaktadır [14].

Öznelik seçme yöntemleri temel olarak seçilen bantların yeterli bilgi içermesi ve seçilen bantlar arasındaki korelasyonun düşük olması yaklaşımlarına odaklanır [15]. Özellik seçiminde kritik konu, olası bant kombinasyonlarından en iyi bantların seçimidir. Literatürde bant seçimi için özneliklerin ağırlıkları büyükten küçüğe doğru sıralanarak ağırlığı büyük olan bantların seçimi benimsenmiştir. Ayrıca özellik alt kümelerinin hangisinin daha üstün olduğunu belirlemek için ise iteratif bir yaklaşımın daha iyi bir yol olduğu önerilmektedir [3].

Bant kombinasyonu seçimi belirsiz ve niceliksel bir problemdir [12]. Öznelik seçimi öncesi ve sonrası oluşan hiperspektral görüntülerde arazi örtüsü sınıflarının spektral özellik dağılımında farklılıklar oluşur. Bu durum veri kümesi kayması (dataset shift) veya spektral kayma (spektrali shift) olarak adlandırılır [13]. Spektral kayma ile girdi ve çıktı verileri arasındaki temel ilişkiler değişebilir ve sınıflandırma modelinin performansı düşebilir.

Öznelik seçme yöntemleri denetimli ve denetimsiz olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Denetimli öznelik seçme yöntemleri genel olarak filtre, sarmalayıcı (Wrapper) ve gömülü (Embedded) yöntemler şeklinde sıralanmaktadır.

Filtre yöntemler, herhangi bir sınıflandırma algoritmasından bağımsızdır. Bu yöntemlerde özellikler, girdi ve hedef değişkeni arasındaki çeşitli istatistiksel ölçütlere göre seçilir. Bant değerlendirmesi için farklı ölçütler kullanılarak birçok filtre seçme yöntemi

geliştirilmiştir. Amaç fonksiyonu mesafe, bilgi, korelasyon ve tutarlılık ölçütleri kullanılarak hesaplanır. Bilgi ölçüsü, filtreleme yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan ölçütlerden biridir [14]. Filtreleme yöntemleri, modellerin eğitimini içermediğinden sarmalayıcı ve gömülü yöntemlere göre çok daha hızlıdır.

Sarmalayıcı yöntemler ise önceden belirlenmiş bir sınıflandırma algoritması gerektirir ve performansını değerlendirme kriteri olarak kullanır [1]. Bir özellik alt kümesi kullanarak eğitime başlar ve performansını değerlendirme kriteri kullanarak bir özellik ekler veya kaldırır. Durdurma kriterleri sağlanana kadar model eğitimini tekrarlar. Bu yöntemlerin yerel optimumlara takılma eğilimi vardır. Hiperspektral görüntülerde bantlar arasında güçlü bir korelasyon olduğu için iyi performans gösteremezler [1,16,17].

Sınıflandırmanın doğruluğunu ve etkinliğini artırmak için güvenilir, verimli ve etkili bir özellik seçimi yöntemi kullanılmalıdır. Bu çalışmada sınıflandırma modelinden bağımsız olması, spektral bandın fiziksel anlamının korunması, hızı ve kararlılığı nedeniyle Relief-F algoritması tercih edilmiştir.

Çalışmada, Relief-F yönteminin dört farklı ileri sınıflandırma algoritmasının performansına etkisi incelenmiştir. Bu algoritmaların performansı genel doğruluk, duyarlılık, kesinlik ve F1 puanı ile ispatlanmıştır. Ayrıca Relief-F algoritmasının performansı farklı veri boyutları ile test edilmiştir. Çalışma sonucunda Relief-F algoritmasının avantajları ve dezavantajları açıklanmıştır.

2 Materyal ve metod

2.1 Hiperspektral veri setleri

Bu çalışmada, veri setinin büyüklüğü ve özelliklerinin Relief-F algoritması üzerindeki etkisini incelemek için düşük, orta ve yüksek boyutlu örneklem büyüklüğüne sahip farklı sensörler tarafından elde edilen Salinas-A, Indian Pines ve Pavia University hiperspektral veri setleri kullanılmıştır.

Salinas, California Salinas vadisi üzerinde AVIRIS sensörleri tarafından toplanmış görüntülerden oluşmaktadır. 224 spektral bandı vardır. Bu spektral bantlardan 20 su emme bandı (108-112, 154-167, 224) çıkarılmıştır. 512×217 piksel, 54129 örnek ve 16 sınıftan oluşur. Salinas-A, Salinas veri setinin 204 spektral bant, 5348 örnek ve 6 sınıf ile 86 × 83 piksele sahip bir alt görüntüsüdür.

Indian Pines, Kuzeybatı Indiana'da AVIRIS sensörü tarafından toplanmış görüntülerden oluşmaktadır. 220 spektral bant, 10249 örnek ve 16 sınıf ile 145 × 145 piksele sahiptir. Bu spektral bantlardan 20 su emme bandı (104-108, 150-163 ve 220) çıkarılmıştır.

Pavia University, İtalya'nın kuzeyindeki Pavia üzerinde ROSIS sensörü tarafından toplanmış görüntülerden oluşmaktadır. 103 spektral bant, 42776 örnek ve 9 sınıf ile 610 × 340 piksele sahiptir. Hiperspektral veri setlerinin sınıf adları ve örnek sayıları Tablo 1'de verilmiştir.

Indian Pines veri seti dengesiz örneklem dağılımı nedeniyle çok zor bir sınıflandırma problemi olarak tanımlanabilir. Biçilmiş Çim-Mera ve Yulaf kategorileri için doğru şekilde sınıflandırılacak çok az sayıda örnek vardır.

Tablo 1. Hiperspektral veri setleri: sınıf adları ve örnek sayısı

SalinasA		Indian Pines		Pavia University	
Sınıf	Örnek	Sınıf	Örnek	Sınıf	Örnek
Brokoli (Yeşil Ot)	391	Yonca	46	Asfalt	6631
Mısır (Yeşil Ot)	1343	Mısır – işlenmemiş	1428	Çimen	18649
Romaine Cinsi Marul (4 hafta)	616	Mısır – az işlenmiş	830	Çakıl	2099
Romaine Cinsi Marul (5 hafta)	1525	Mısır	237	Ağaç	3064
Romaine Cinsi Marul (6 hafta)	674	Çim-Mera	483	Metal Levhalar	1345
Romaine Cinsi Marul (7 hafta)	799	Çim-Ağaçlar	730	Toprak	5029
		Biçilmiş, Çim ve Mera	28	Bitüm	1330
		Saman	478	Tuğla	3682
		Yulaf	20	Gölge	947
		Soya fasulyesi – işlenmemiş	972		
		Soya fasulyesi – az işlenmiş	2455		
		Soya fasulyesi	593		
		Buğday	205		
		Orman	1265		
		Binalar ,Çim, Ağaçlar, Yollar	386		
		Taş-Çelik-Kuleler	93		
Toplam	5348	Toplam	10249	Toplam	42776

Literatürde bazı araştırmacılar küçük örneklem büyüklüğüne sahip sınıfları veri setinden çıkarmaktadır [3].

2.2 Sınıflandırma yöntemleri

Sınıflandırma modelleri oluşturmak için yaygın olarak kullanılan ve en iyi sınıflandırma doğruluğu sağlayan Doğrusal Diskriminant Analizi (LDA), k-EYK, Rastgele

Orman (RO) ve DVM yöntemleri tercih edilmiştir. Dengesiz eğitim örneklerine karşı düşük hassasiyeti nedeniyle, DVM sınıflandırıcı hiperspektral görüntü analizinde kullanılan çok popüler bir yöntemdir [16].

2.2.1 Doğrusal diskriminant analizi

Diskriminant analizi, sınıflandırma problemleri için güçlü bir yöntemdir. Ancak, veri setinin doğru şekilde hazırlanması ve normal dağılım, çoklu bağlantı ve varyans kovaryans homojenliği gibi bazı istatistiksel varsayımları sağlaması gerekmektedir. Bu varsayımlar sağlanması halinde doğrusal diskriminant fonksiyonu (LDA) kullanılır. Verilerin normal dağılımlı olduğu ve varyans kovaryans eşitliği olmadığı durumlarda ise ikinci dereceden diskriminant fonksiyonu (QDA) kullanılır [18].

2.2.2 Rastgele orman

Rastgele Orman (RO) algoritması, veri setinden rastgele örnekleme yapar ve her bir ağaç için farklı bir veri alt kümesi oluşturur. Bu işlem aşırı öğrenmeyi engellemek için kullanılır. Her alt küme üzerinde birçok karar ağacı oluşturulur ve karar ağaçları tahminler yapar. Daha sonra tüm karar ağaçlarının tahminleri birleştirilerek daha doğru sonuçlar elde edilemeye çalışılır [19].

2.2.3 K-en yakın komşuluk

k-EYK, sınıflandırma problemlerini çözmek için basit ve etkili bir algoritmadır. k-EYK algoritması, veri setini sınıflandırmak için bir uzaklık kriteri kullanır. Bu kriter, bir girdi değeri ile eğitim veri setindeki diğer veriler arasındaki benzerliği veya uzaklığı ölçer. Ayrıca algoritma, sınıflandırmada kullanılacak komşu sayısını belirlemek için

bir K değeri belirlenmelidir. K değeri, problemin özelliğine göre seçilir [20].

2.2.4 Destek vektör makinesi

Destek vektör makinesi (DVM), bir hiper düzlem kullanarak sınıflandırma işlemini gerçekleştirir. Yöntem veri setini iki veya daha fazla sınıfı en iyi şekilde bölen bir hiper düzlemi bulmayı amaçlar. Günlük hayatta kullanılan veriler genellikle doğrusal olmadığı için bu tip verilerde DVM yönteminin kullanılabilmesi için kernel (çekirdek) fonksiyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Modelin eğitimi sırasında aşırı öğrenmeyi engellemek için kutu kısıtlaması ile destek vektörlerinin sayısı ayarlanabilmektedir. Ayrıca girdi verilerinin kernel işlevine uygulanmadan önce bir özelliğe göre ölçeklendirilmesi önerilir. Bazı özelliklerin mutlak değerleri geniş bir aralıkta olduğunda veya büyük olduğunda, bunların iç çarpımı çekirdek hesaplamasında baskın olabilir. Bunu önlemek için kernel ölçeği kullanılmaktadır [21].

2.3 Relief-F algoritması

Relief-F filtre tabanlı denetimli öznitelik seçim algoritmasıdır. Relief-F algoritması özelliklerin kalitesini, değerlerinin birbirine yakın örnekler arasında ne kadar iyi ayrım yaptığına bağlı olarak en iyi nitelikleri tahmin eder [22]. Bu nedenle Relief-F büyük ölçüde veri örneklerine bağlıdır [12]. Relief-F algoritmasının işlem adımları Tablo 2’de verilmiştir. Algoritmada rastgele bir R_i örneği seçilir. Daha sonra aynı H sınıfından k en yakın komşuyu (nearest hits) ve farklı M sınıflarının her birinden k en yakın komşuyu (nearest misses) belirler. En yakın komşu sayısı (k), kullanıcı tarafından tanımlanır. k parametresi tahminlerin yerini kontrol eder ve gürültü ile ilgili algoritmanın daha sağlam olmasını sağlar. R_i, M ve H değerlerine bağlı olarak tüm F özelliklerin ağırlıkları $W[A]$ güncellenir. Eğer bir F özelliği, aynı sınıfa ait olmasına rağmen, R_i 'yi H'den ayırmak için kullanılabiliyorsa ağırlık tahmini $W(F)$ azaltılır. Aksine, R_i 'yi

Tablo 2. Relief-F algoritmasının işlem adımları

Relief-F Algoritması	
Girdi:	Her eğitim örneği için özellik değerlerinin ve sınıf değerinin bir vektörü
Output:	Öznitelikler için tahmin edilen W (ağırlık) vektörü
1	Başlangıç ağırlıkları $W[A]=0$;
2	for $i=1:m$
3	Rastgele bir R_i örneği seç
4	Aynı sınıftan k tane en yakın örneği H_j bul
5	for $C \neq \text{sınıf}(R_i)$
6	Aynı sınıfta olmayan diğer bütün sınıflardan k tane en yakın örneği $M_j(C)$ bul
7	for $A=1:a$
8	$W[A] = W[A] - \sum_{j=1}^k \frac{\text{diff}(A, R_i, H_j)}{(m \cdot k)} + \sum_{C \neq \text{sınıf}(R_i)} \left[\frac{P(C)}{1 - P(\text{sınıf}(R_i))} \sum_{j=1}^k \frac{\text{diff}(A, R_i, M_j(C))}{(m \cdot k)} \right]$
9	end

M'den ayırmak için bir F özelliği kullanılabilirse, ağırlık tahmini $W(F)$ artırılır. Yani algoritma F özelliklerini benzer sınıfları ayırmadığı için ödüllendirirken, F özelliklerini farklı sınıfları ayırmadığı için cezalandırmaktadır. Tüm aynı sınıftaki k en yakın komşu ve farklı sınıflardaki k en yakın komşuların katkısının ortalaması alınır ve o sınıfın eğitim veri setinden tahmin edilen önceki olasılığı ile ağırlıklandırılır. Bu işlem m kez tekrarlanır. Burada m , iterasyon sayısı olarak kullanıcı tanımlı bir parametredir. Çıktılar ise her bir özelliğin önemini gösteren ağırlıklardır [23].

Robnik-Sikonja ve Kononenko [22] çalışmalarında komşu sayısının genel olarak 10^* a ayarlanabileceğini belirtmişlerdir. Ancak problemin özelliğine, problemin karmaşıklığına, gürültü miktarına ve örnek sayısına göre değişebilmektedir. Komşu sayısının değeri çok yükselirse, kalite tahmini $W(F)$ 'nin pozitif ve negatif güncellemeleri eşitlenebilir hale gelir ve $W(F)$ sifıra ulaşır. Önemli özellikler, önemsiz özelliklerden ayırt edilemez hale gelir.

Relief-F algoritmasında tüm k en yakın örneğinin sabit bir etkisi kullanılmaktadır. Buna göre mesafe etkisi ağırlık güncelleme denkleminde $d(i, j) = 1/k$ şeklinde tanımlıdır. Denetimli öğrenmede mesafeye göre ağırlıklandırmanın yararlı olduğu düşünülmektedir. Relief-F algoritmasında k en yakın komşunun mesafesini (d) dikkate almak için ağırlık güncelleme denklemi Denklem (1)'deki gibi değiştirilmektedir [22].

$$W[A] = W[A] - \frac{1}{m} \sum_{j=1}^k \text{diff}(A, R_i, H_j) d(R, H_j) + \frac{1}{m} \sum_{C \neq \text{sınıf}(R_i)} \frac{P(C)}{1 - P(\text{sınıf}(R_i))} \sum_{j=1}^k \text{diff}(A, R_i, M_j(C)) d(R, M_j(C)) \quad (1)$$

Algoritma gerçek mesafeleri kullanılırken en yakın komşu sayısına karşı duyarlıdır. Bu nedenle sonuçlarda önemli sapmalar olabilir. Gerçek mesafeler kullanılırken en yakın komşu sayısı için farklı değerler test edilmelidir. İterasyon sayısı 20 ile 50 arasında ayarlanmalıdır. Tahminleri hassaslaştırmak için daha fazla iterasyon sayısı ayarlanabilir. Ayrıca iterasyon sayısı probleme bağlıdır [22].

Özniteliklerin kalitesini tahmin etmek için kullanılan ölçütlerin çoğu özelliklerin ve hedef değişkeni üzerinde bağımsızlığını varsayarlar. Relief-F algoritması ise bu varsayımı yapmaz. Bu nedenle nitelikler arasında güçlü korelasyonun olduğu problemlerde niteliklerin kalitesini doğru bir şekilde tahmin edebilir [1,22]. Ayrıca gürültülü ve eksik verileri de işleyebilir [22].

Relief-F algoritmasının yukarıdaki avantajları dışında bazı dezavantajları da vardır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz.

- Denetimli bir algoritma olması nedeniyle az sayıda örnek içeren yüksek boyutlu veri setlerinde optimum şekilde performans gösteremeyebilir [22].
- Özellik sayısı çok büyük olduğunda hesaplama açısından zaman alıcıdır.
- Gereksiz özellikler mevcut olduğunda tahminlerinin performansı düşebilir.

Öznitelik alt kümesi seçimi, hedef değeri açıklamak için gerekli ve yeterli en küçük bir küme seçme problemidir. Kira ve Rendell [23], en önemli özellikleri seçmek için eşik değer olarak Denklem (2)'deki h değerini önermektedir.

$$0 < h < \frac{1}{\sqrt{\alpha m}} \quad (2)$$

Denklemden α önemsiz bir özelliği kabul etme olasılığı ve m kullanılan iterasyon sayısıdır.

2.4 Performans metrikleri

Relief-F algoritmasının performansını değerlendirmek için hata matrisinden (confusion matrix) hesaplanan genel sınıflandırma doğruluğu, duyarlılık, kesinlik, F1 puanı ve kappa katsayısı metrikleri kullanılmıştır. Bu metriklerin formülleri ve açıklamaları Tablo 3'te sunulmuştur.

Dengesiz örneklem dağılımı olan veri setlerinde model doğruluğu tek başına yeterli değildir. Bu nedenle doğruluk metriği F1 puanı [24] ve kappa katsayısı [25] metrikleri ile birlikte değerlendirilmez. F1 puanı sadece modelin tahmin hatalarının sayısını değil, aynı zamanda yapılan hataların türünü de dikkate alır. Hem kesinlik hem de duyarlılık dengelemek istenildiğinde bu metrik kullanılır [24].

Tablo 3. Performans metriklerinin formül ve açıklamaları

Performans Metriği	Formül	Açıklama
Genel Doğruluk	$(TP+TN)/(TP+FP+TN+FN)$	Doğru tahminlerin toplam tahminlere oranını
Duyarlılık	$TP/(TP+FN)$	Doğru tespit edilen pozitif sınıfların oranı
Kesinlik	$TN/(TN+FP)$	Doğru tespit edilen negatif sınıfların oranı
F1 puanı	$2*[(Duyarlılık* Kesinlik) / (Duyarlılık+Kesinlik)]$	Kesinlik ve duyarlılık değerlerinin harmonik ortalaması
Kappa katsayısı	$(Gözlemlenen doğruluk - Beklenen doğruluk)/(1 - Beklenen doğruluk)$	Gözlenen doğruluğu, beklenen doğrulukla (rastgele şans) karşılaştıran bir ölçüdür.

TP: Gerçek Pozitif, FP: Yanlış Pozitif, TN: Gerçek Negatif, FN: Yanlış Negatif, Gözlemlenen doğruluk: Doğruluk, Beklenen doğruluk: $[(TN+FP)*(TN+FN)+(FN+TP)*(FP+TP)]/[N*N]$

Kappa istatistiği, bir hata matrisinin doğru yüzde değerlerinin (TP+TN) yer gerçeği (ground truth) verileri ile ne kadar yakından eşleştiğinin bir ölçüsüdür. Kappa istatistiği, az sayıda örneklem olan sınıfları daha çok dikkate alması nedeniyle model performansına ilişkin daha gerçekçi bir değer üretir [25].

Salinas-A, Indian Pines ve PaviaU veri setlerinden Relief-F algoritması ile 5 band aralığında band altküme seçimi yapılmış ve LDA, k-EYK, RO ve DVM sınıflandırma yöntemlerinin performansları karşılaştırılmıştır. Üç veri setinin girdi değişkenleri, özellik seçimi uygulanmadan önce sıfır ortalama değere ve birim varyansa sahip olacak şekilde standartlaştırılmıştır.

Veri setlerinin rastgele etkisini azaltmak için hiperspektral görüntüler 3 kat çapraz doğrulama ile eğitim ve test veri seti olarak ikiye ayrılmıştır. Her sınıf için düşük örneklem büyüklüğü nedeniyle 3 kat çapraz doğrulama kullanılmıştır. Farklı sınıflandırma yöntemleri arasında anlamlı bir karşılaştırma yapmak için, aynı eğitim ve test verileri ile modeller oluşturulmuştur. Sınıflandırma yöntemlerinin hiper parametreleri yazarların tecrübelerine göre belirlenmiştir [26]. Sınıflandırma yöntemlerinde kullanılan parametreler Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Sınıflandırma yöntemlerinin parametreleri

Sınıflandırma yöntemi	Parametreler
LDA	Diskriminant fonksiyonu: Quadratik Gama Katsayısı: 0
k-EYK	Uzaklık kriteri: Öklid, Komşu sayısı: 1
RO	Bölme kriteri: Gini indeksi Maksimum karar bölme sayısı: n*-1
DVM	Çekirdek fonksiyonu: Gaussian, Kernel Ölçeği: 5, Kutu Kısıtlaması: 5

n: Eğitim seti büyüklüğü

Relief-F algoritmasında, bantlar hesaplanan önem puanlarına göre sıralanır ve veri boyutunu azaltmak için en üstteki k adet bant seçilir. Relief-F algoritmasının iterasyon sayısı (m) ve komşu sayısı (k) olmak üzere belirlenmesi gereken iki parametresi vardır. İterasyon sayısı, eğitim veri setindeki örneklerin sayısı olarak ayarlanmıştır. Yani bantların ağırlıklarını belirlemek için tüm örnekler kullanılmıştır. Komşu sayısı parametresi için literatürde yaygın olarak kullanılan 10 değeri ayarlanmıştır. Relief-F

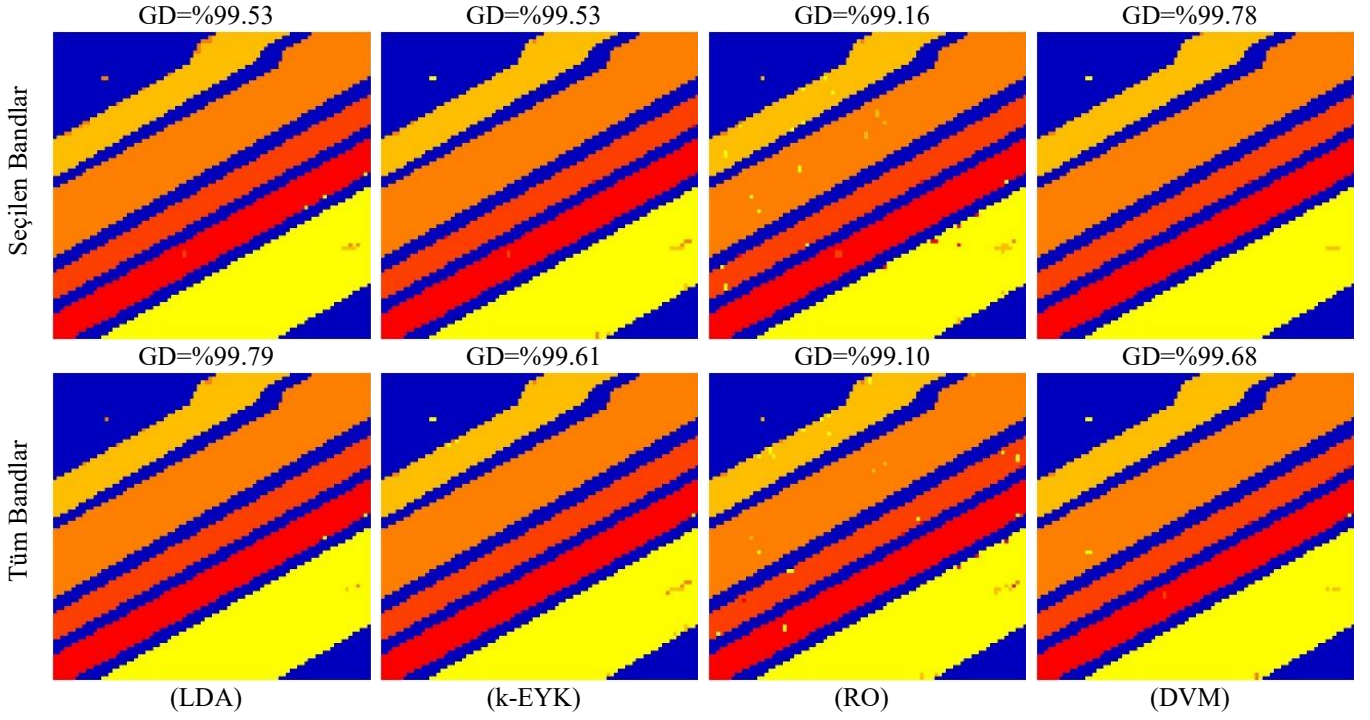
algoritmasında mesafe fonksiyonu olarak Manhattan mesafesi seçilmiştir. Bu parametreler ile bantların ağırlık matrisi elde edilmiştir ve veri setlerinin tüm bantları ağırlıklarına göre azalan şekilde sıralanmıştır. SalinasA ve Indian Pines veri seti için ilk 50 band, PaviaU veri seti için ise ilk 40 band seçildi. Seçilen band sayılarına göre sınıflandırma sonuçları Şekil 1, 2, 3’te verilmiştir.

Şekil 4, çalışmamızda kullanılan üç veri seti ve tüm yöntemler için band sayısı ile genel sınıflandırma doğruluğunun değişimini göstermektedir. Tüm veri setlerinde en iyi doğruluk değerleri DVM yöntemi ile elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi tüm durumlarda seçilen band sayısı arttıkça genel sınıflandırma doğruluğunu da artmaktadır. Ancak SalinasA ve Indian Pines veri setlerinde ilk 50 bandın kullanıldığı sonuçlar ile tüm bantların kullanıldığı sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. PaviaU verisinde ise ilk 40 banttan sonra genel doğruluk (GD) değerlerinde anlamlı bir gelişme olmamaktadır.

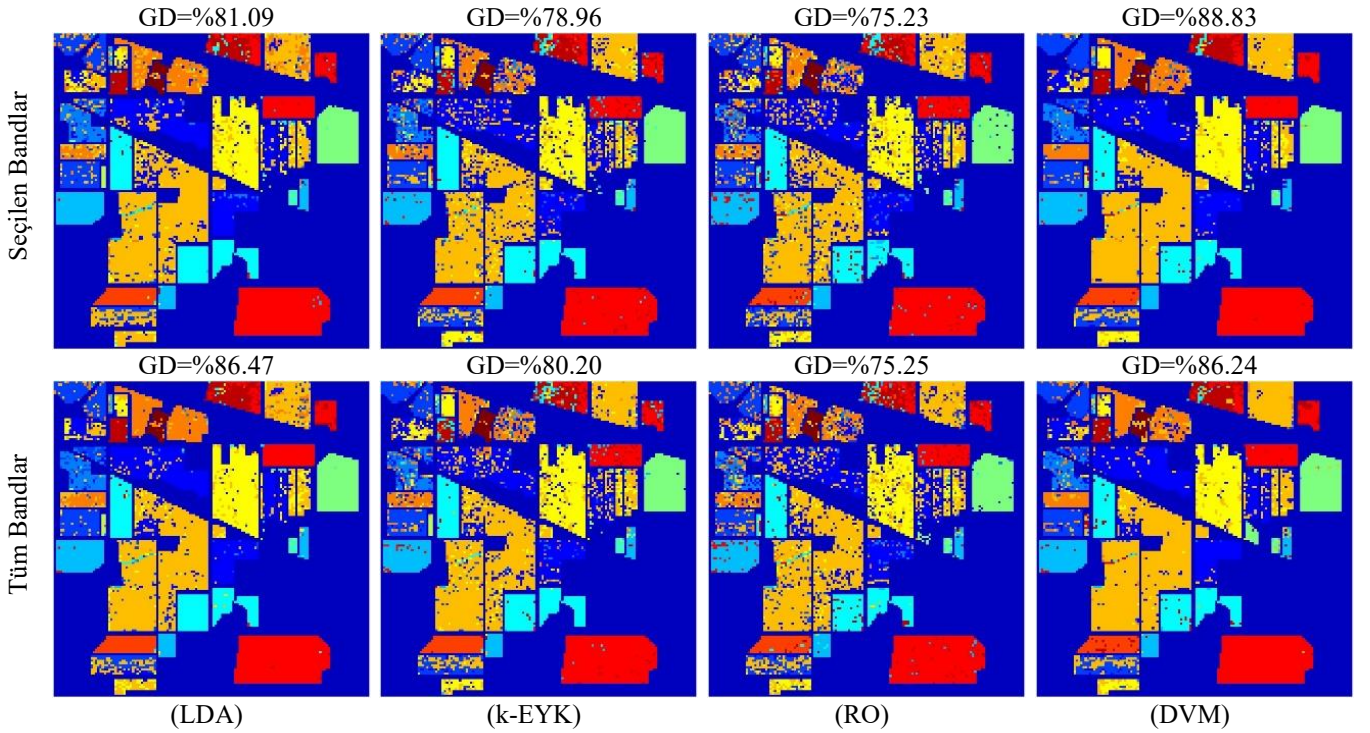
SalinasA, Indian Pines ve PaviaU veri setleri için seçilen bant sayısı sırasıyla 50, 50 ve 40’tır. Seçilen band sayıları ile orijinal veri setlerine göre veri boyutunu azaltılmıştır. Veri boyutunun azalmasıyla orantılı olarak sınıflandırma yöntemlerinin hesaplama karmaşıklığı da düşmektedir. Hiperspektral görüntülerde sınıflandırma verimliliğini artırmak için iyi bir sınıflandırma doğruluğu ile bant sayısının %60 - %70 azaltılabileceği görülmektedir.

Sınıflandırma sonuçları genel doğruluk, duyarlılık (sensitivity), kesinlik (precision), F1 puanı ve kappa katsayısı ölçütlerine göre değerlendirilmektedir. Üç veri setindeki DVM sınıflandırma yönteminin performans metrikleri Şekil 5’te verilmiştir.

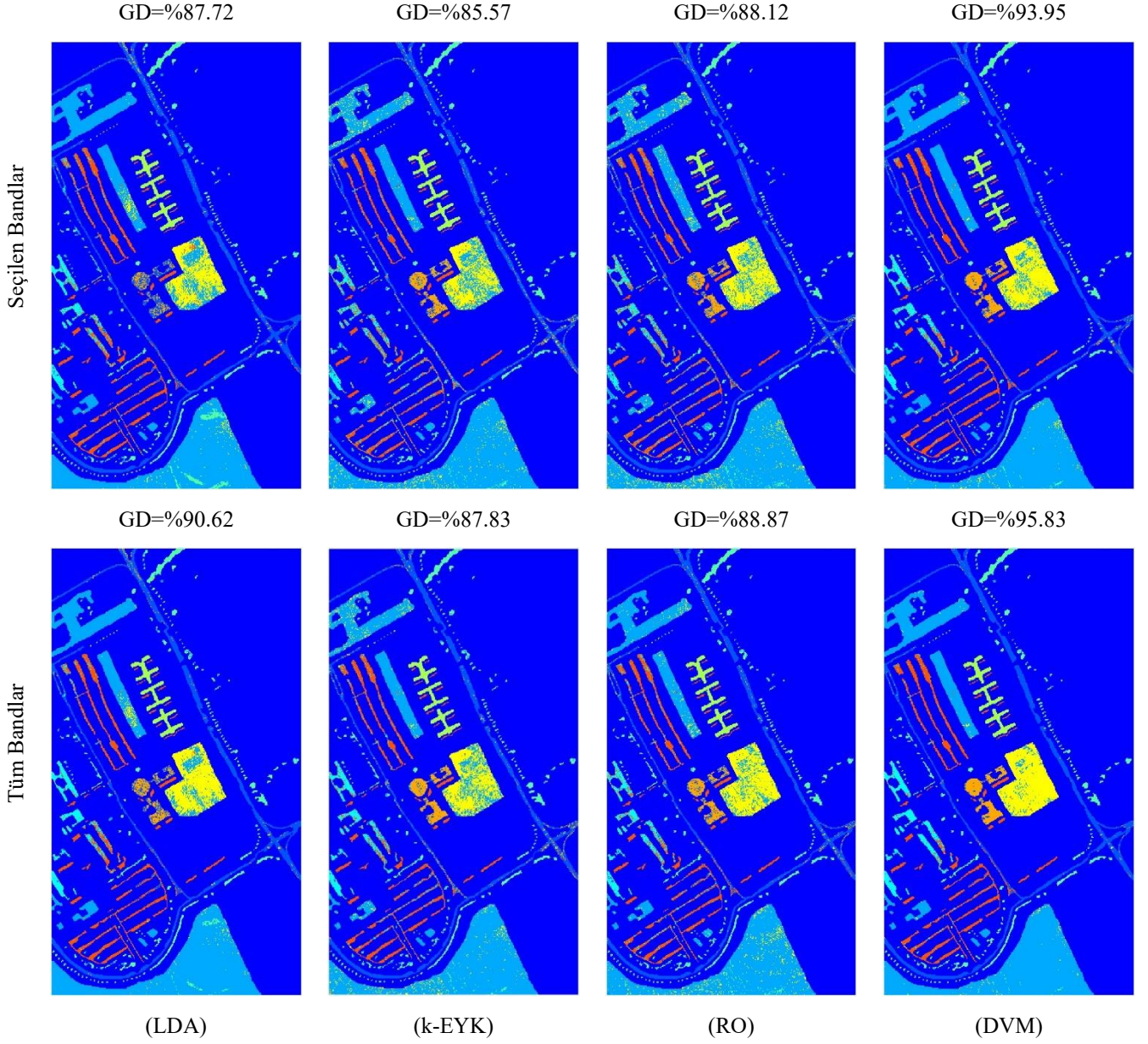
Kappa katsayısı, doğru sınıflandırılmış piksellerin değerleri ile yer gerçeği piksellerinin değerleri arasındaki uyumu hesaplar. Kappa katsayısında genel doğruluk değerinden farklı olarak şans faktörünün etkisi azaltılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle Şekil 5’te görüldüğü gibi kappa katsayıları genel doğruluk değerine göre daha düşük değerlerdir. SVM yönteminin genel doğruluğu ağırlık değerlerine göre ilk 50 banttan sonra oldukça yüksektir. Indian pines veri seti bazı sınıflarda çok sınırlı sayıda örneklem içerdiği için diğer veri setlerine göre daha az genel doğruluk değeri ile band seçimi yapılabilmektedir.



Şekil. 1. Seçilen ve tüm bandlar ile elde edilen sınıflandırma görüntüleri (SalinasA)



Şekil. 2. Seçilen ve tüm bandlar ile elde edilen sınıflandırma görüntüleri (Indian Pines)



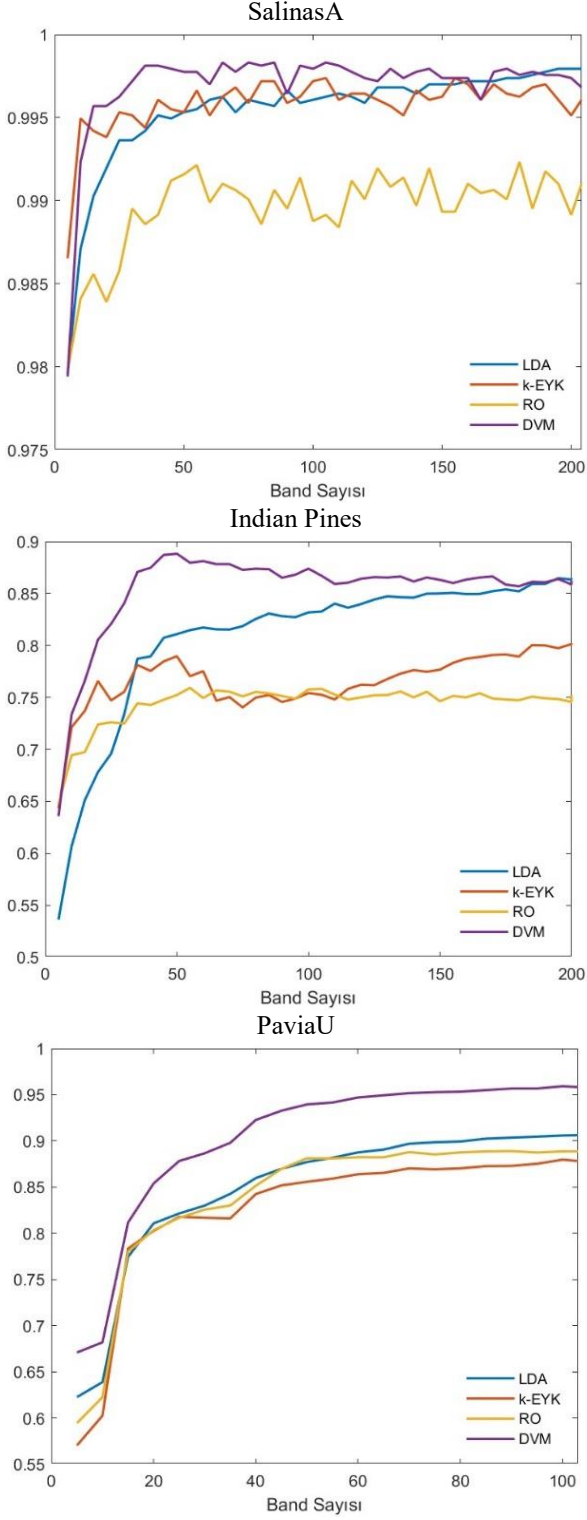
Şekil. 3. Seçilen ve tüm bandlar ile elde edilen sınıflandırma görüntüleri (PaviaU)

SalinasA, Indian Pines ve PaviaU veri setlerinin kappa değerleri sırasıyla 0.9972, 0.8721 ve 0.9194 şeklindedir. Indian Pines veri setinde kappa değerinin 0.87 olması, gözlemlenen bir sınıflandırmanın şansa dayalı bir sınıflandırmadan %87 daha iyi olduğunu göstermektedir.

Seçilen bandlar, tüm bandlar ile elde edilen sınıflandırma doğruluğuna oldukça yakın değerler sağlamaktadır. Küçük boyutlu veride (SalinasA) band sayısı arttıkça doğrulukta iyileşme olmamaktadır. Büyük boyutlu veride (PaviaU) band sayısı arttıkça doğrulukta küçük bir iyileşmenin olduğu görülmektedir. Ancak tüm bandlar kullanıldığında sınıflandırma süresi oldukça artmaktadır. Dengesiz dağılımlı veride ise band sayısı arttıkça ilk 50 banttan sonra sınıflandırma doğruluğu düşmektedir.

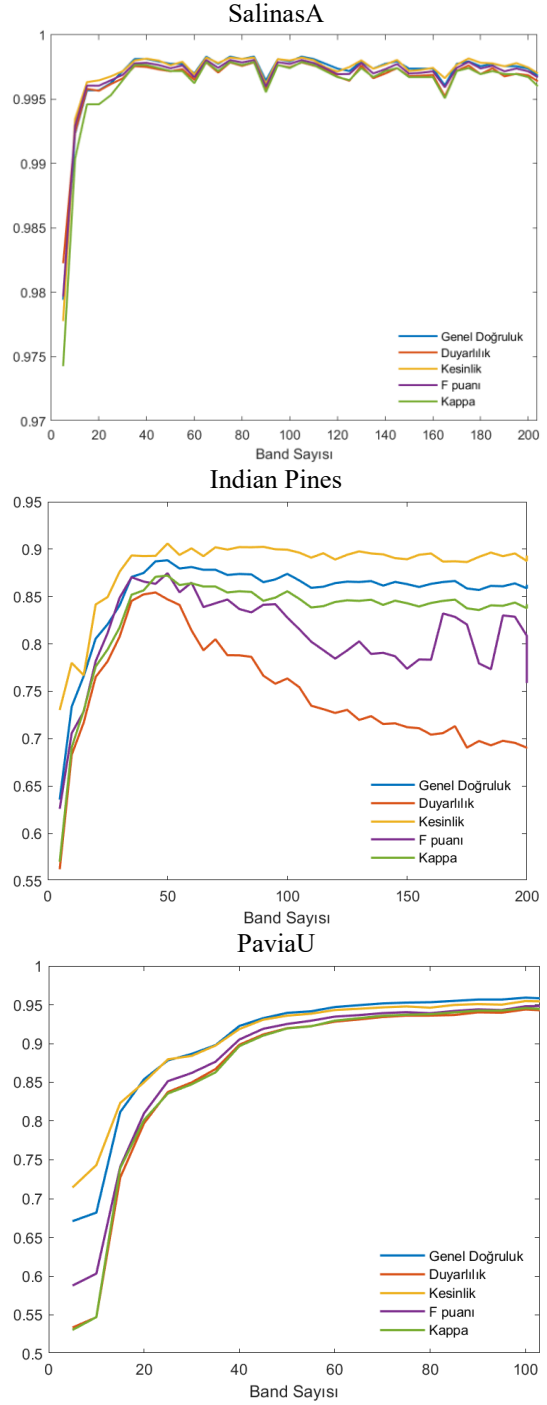
Relief-F algoritmasının büyük boyutlu verilerde sınıflandırma süresini iyileştirdiği, dengesiz dağılımlı verilerde ise sınıflandırma doğruluğunu iyileştirdiği söylenebilir. Şekil 1'de verildiği gibi SalinasA veriseti ile yapılan uygulamada DVM yönteminin seçilen bandlar ile gerçekleştirilen uygulamada, tüm bandların kullanıldığı uygulamaya göre küçük bir farkla daha başarılı olduğu; diğer yöntemlerde ise seçilen bandlar ile tüm bandların kullanıldığı uygulamalarla çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Indian Pines veriseti ile gerçekleştirilen uygulamada DVM yönteminin band seçimi sonrası doğruluğunun arttığı, RO yönteminin ise doğruluğunun çok büyük oranda korunduğu görülmüştür. PaviaU veriseti ile yapılan uygulamada ise RO yönteminin büyük oranda doğruluğunun korunduğu; diğer yöntemlerde ise yaklaşık

%1.5-2 arasında doğruluğun düştüğü anlaşılmıştır. DVM yönteminin Relief-F yöntemi ile iki verisetinde (SalinasA ve Indian Pines) başarı artışı sağlanmıştır. PaviaU verisetinin sınıflarının dengesiz bir dağılıma sahip olması, band seçimi işleminin sınıflandırma performansına etkisinin istenen seviyelere ulaşmasını zorlaştırmıştır.

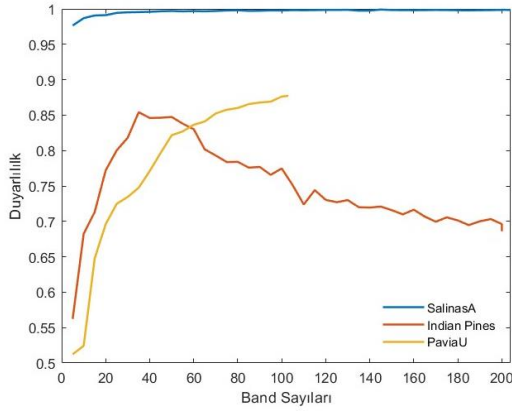


Şekil 4. Veri setlerinin band sayılarına ve sınıflandırma yöntemlerine göre genel doğruluk değerleri

Üç veri setindeki DVM sınıflandırma yönteminin duyarlılık metrikleri Şekil 6'da verilmiştir. SalinasA veri setinde ilk 50 band ile tüm bandların duyarlılığı yaklaşık aynıdır. Indian Pines veri setinde ilk 50 banttan sonra duyarlılık düşmektedir. PaviaU veri setinde ise band sayısı arttıkça duyarlılık değeri artmaktadır. Buna göre Relief-F algoritması ile çalışmada kullanılan SalinasA, Indian Pines ve PaviaU veri setlerinde ilk 50 bantta orijinal verinin çoğu özelliğinin korunduğu görülmektedir.

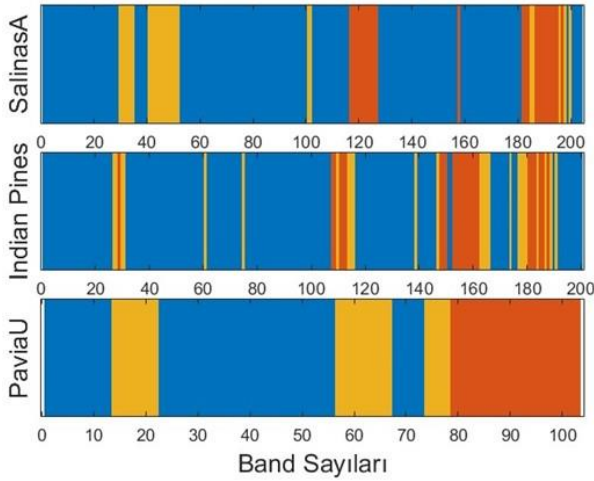


Şekil 5. Veri setlerinin DVM yöntemindeki performans metrikleri



Şekil 6. Veri setlerinin DVM yöntemine göre duyarlılık değerleri

Relief-F tarafından seçilen özelliklerin genel olarak bitişik bantlar olduğu Şekil 7’de görülebilmektedir. Komşu bantlar arasındaki korelasyon diğer bantlara göre daha yüksektir. Algoritma tarafından benzer korelasyonlu bantlara benzer ağırlıklar hesaplanmıştır. Şekildeki turuncu kısım ağırlık değerlerine göre ilk 25 bantı, sarı kısım 26’dan 50’ye kadar puan alan bantları ve mavi kısım ise diğer bantları temsil etmektedir. Ağırlıklarına göre en önemli bantlar, yakın kızılötesi (NIR; 0.75-1.4 µm) ve kısa dalga kızıl ötesi (SWIR; 1.1 – 3.0) bölgelerindeki bantlardır.



Şekil 7. Relief-F ile seçilen bantların haritası

4 Sonuçlar ve gelecek çalışmalar

Hiperspektral görüntüler, detaylı spektral bilgiye sahiptir. Ancak verilerin band sayısı ve örneklem büyüklüğü arttıkça sınıflandırma sonuçları olumsuz etkilenmektedir. Öznitelik seçim yöntemleri ile hiperspektral görüntülerin sınıflandırma doğruluğu iyileştirilebilir. Bu çalışmada, hiperspektral görüntülerin band seçiminde Relief-F algoritmasının etkinliği, sınıf dağılımının hem düzgün olduğu hem de dengesiz olduğu deneysel veri setleri üzerinde ayrı ayrı test edilmiştir ve sonuçlar güncel ileri metriklerde ortaya konulmuştur. Relief-F algoritması, araştırmamızda kullanılan üç hiperspektral veri setinin tümü için genel sınıflandırma doğruluğu ve Kappa katsayısı açısından önemli bir gelişme göstermiştir. Deneysel

sonuçlar, Relief-F algoritmasının, bantlar arasındaki fazlalığı etkili bir şekilde azaltabileceğini göstermektedir.

Relief-F sınıflandırma yönteminden bağımsız olarak hedef değerlere göre öznitelik ağırlıklarını belirlemektedir ve bu ağırlıklara göre band seçimi yapılmaktadır. Seçilen bantlar ile tüm bantların sınıflandırma sonuçları karşılaştırıldığında, Relief-F algoritması sınıflandırma doğruluğuna ciddi katkısı olmayan bantları kaldırabilir ve hesaplama yükünü azaltabilir. Ayrıca Relief-F, hem hassasiyet hem de özgüllük (specificity) metriklerini dikkate alarak öznitelik seçimini yapmaktadır. Bu durum, hiperspektral görüntünün fiziksel özelliğinin korunmasına yardımcı olabilir.

Relief-F algoritmasının dezavantajları olarak öznitelik seçim stratejisindeki bazı eksiklikleri tespit edilmiştir. Bu eksiklikleri gidermek için gelecek çalışmalarda aşağıdaki işlemler yapılabilir. Relief-F algoritması ile seçilen bantlar arasında güçlü korelasyonu dikkate alan diğer özellik seçimi yöntemleri ile birleştirilerek hibrit özellik seçimi yapılabilir. Relief-F algoritması, çok büyük veri setlerinde hesaplama açısından işlem yükü fazladır. Ağırlık güncellemesinde bütün örneklerin kullanılması yerine bir optimizasyon algoritması geliştirilerek işlem süresi azaltılabilir. Ayrıca gelecek çalışmalarda farklı mesafe ölçütlerinin Relief-F algoritmasının performansına etkisi incelenebilir ve yakın ve uzak örneklerin ayırt edilebilirliğini artırmak için çekirdek (kernel) tabanlı bir Relief-F algoritması tasarlanabilir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %4

Kaynaklar

- [1] A. Ghosh, A. Datta and S. Ghosh, Self-adaptive differential evolution for feature selection in hyperspectral image data. *Applied Soft Computing*, 13 (4), 1969-1977, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2012.11.042>.
- [2] S. Y. Xiang, Z. H. Xu, Y. W. Zhang, Q. Zhang, X. Zhou, H. Yu, B. Li and Y. F. Li, Construction and Application of ReliefF-RFE Feature Selection Algorithm for Hyperspectral Image Classification. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 42 (10), 3283-3290, 2022.
- [3] B. Wu, C. C. Chen, T. M. Kechadi and L. Y. Sun, A comparative evaluation of filter-based feature selection methods for hyper-spectral band selection. *International Journal of Remote Sensing*, 34 (22), 7974-7990, 2013. <https://doi.org/10.1080/01431161.2013.827815>.
- [4] J. S. Ren, R. X. Wang, G. Liu, R. Y. Feng, Y. N. Wang and W. Wu, Partitioned Relief-F Method for Dimensionality Reduction of Hyperspectral Images. *Remote Sensing*, 12 (7), 21, 2020. <https://doi.org/10.3390/rs12071104>.
- [5] T. Lillesand, R. W. Kiefer and J. Chipman, *Remote Sensing and Image Interpretation*. Wiley, 2015.

- [6] B. Rasti, D. F. Hong, R. L. Hang, P. Ghamisi, X. D. Kang, J. Chanussot and J. A. Benediktsson, Feature Extraction for Hyperspectral Imagery: The Evolution From Shallow to Deep: Overview and Toolbox. *Ieee Geoscience and Remote Sensing Magazine*, 8 (4), 60-88, 2020. <https://doi.org/10.1109/mgrs.2020.2979764>.
- [7] R. Jung and M. Ehlers, Comparison of two feature selection methods for the separability analysis of intertidal sediments with spectrometric datasets in the German Wadden Sea. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 52, 175-191, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2016.06.009>.
- [8] Y. Dong, B. Du, L. Zhang and L. Zhang, Dimensionality Reduction and Classification of Hyperspectral Images Using Ensemble Discriminative Local Metric Learning. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 55 (5), 2509-2524, 2017. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2016.2645703>.
- [9] X. Zhang, X. Jiang, J. Jiang, Y. Zhang, X. Liu and Z. Cai, Spectral-Spatial and Superpixelwise PCA for Unsupervised Feature Extraction of Hyperspectral Imagery. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 60, 1-10, 2022. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2021.3057701>.
- [10] M. R. Islam, A. Siddiqa, M. Ibn Afjal, M. P. Uddin and A. Ulhaq, Hyperspectral Image Classification via Information Theoretic Dimension Reduction. 15 (4), 1147, 2023.
- [11] X. C. Y. Su and F. Liu, A Survey For Study of Feature Selection Based On Mutual Information. 9th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing (WHISPERS), pp. 1-4, Amsterdam, Netherlands, 2018.
- [12] Z. H. Wang, S. L. Liang, L. Z. Xu, W. Song, D. X. Wang and D. M. Huang, Dimensionality reduction method for hyperspectral image analysis based on rough set theory. *European Journal of Remote Sensing*, 53 (1), 192-200, 2020. <https://doi.org/10.1080/22797254.2020.1785949>.
- [13] M. C. Ye, Y. Q. Xu, C. X. Ji, H. Chen, H. J. Lu and Y. T. Qian, Feature selection for cross-scene hyperspectral image classification using cross-domain ReliefF. *International Journal of Wavelets Multiresolution and Information Processing*, 17 (5), 17, 2019. <https://doi.org/10.1142/s0219691319500395>.
- [14] A. Elmaizi, E. Sarhrouni, A. Hammouch and C. Nacir, A new band selection approach based on information theory and support vector machine for hyperspectral images reduction and classification. *International Symposium on Networks, Computers and Communications (ISNCC)*, pp. 1-6, Marrakech, Morocco, 2017. <https://doi.org/10.1109/ISNCC.2017.8072002>.
- [15] S. Zhou, J. P. Zhang and B. K. Su, Feature selection and classification based on ant colony algorithm for hyperspectral remote sensing images. 2nd International Congress on Image and Signal Processing, pp. 1-4, Tianjin, China, 2009. <https://doi.org/10.1109/CISP.2009.5304614>.
- [16] W. W. Sun and Q. Du, Hyperspectral Band Selection A review. *Geoscience and Remote Sensing Magazine*, 7 (2), 118-139, 2019. <https://doi.org/10.1109/mgrs.2019.2911100>.
- [17] K. Kira, L. A. Rendell, A Practical Approach To Feature-Selection. 9th International Workshop on Machine Learning, pp. 249-256, Aberdeen, Scotland, 1992.
- [18] S. Sevindik, Diskriminant analizi ve bazı alternatif regresyon analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2018.
- [19] M. Belgiu and L. Dragut, Random forest in remote sensing: A review of applications and future directions. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 114, 24-31, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2016.01.011>.
- [20] O. Kramer, K-Nearest Neighbors. in *Dimensionality Reduction with Unsupervised Nearest Neighbors*. O. Kramer, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 13-23, 2013.
- [21] M. Awad and R. Khanna, Support Vector Machines for Classification. in *Efficient Learning Machines: Theories, Concepts, and Applications for Engineers and System Designers*. M. Awad and R. Khanna, Eds. Apress Berkeley, CA, pp. 39-66, 2015.
- [22] M. Robnik-Sikonja and I. Kononenko, Theoretical and empirical analysis of ReliefF and RReliefF. *Machine Learning*, 53 (1-2), 23-69, 2003. <https://doi.org/10.1023/a:1025667309714>.
- [23] K. Kira and L. A. Rendell, The Feature Selection Problem: Traditional Methods and a New Algorithm. In *Proceedings of the 10th AAAI Conference on Artificial Intelligence*, pp. 129-134, California, ABD, July 12-16, 1992.
- [24] S. Riyanto, I. S. Sitanggang, T. Djatna and T. D. Atikah, Comparative Analysis using Various Performance Metrics in Imbalanced Data for Multi-class Text Classification. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 14 (6), 1082-1090, 2023.
- [25] L. Cuadros-Rodríguez, E. Pérez-Castaño and C. Ruiz-Samblás, Quality performance metrics in multivariate classification methods for qualitative analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 612-624, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.021>.
- [26] M. A. Günen, U. H. Atasever, E. Besdok, Analyzing the Contribution of Training Algorithms on Deep Neural Networks for Hyperspectral Image Classification. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 86 (9): 581-588, 2020.





The effect of Clark-Y airfoil vortex generators on tapered NACA 0020 wing Clark-Y uçak kanadı profiline sahip girdap üreteçlerinin konik NACA 0020 kanat üzerindeki etkisi

Mehmet Seyhan^{1,*} , Aleyna Çolak² , Mustafa Sarıoğlu³ 

^{1,2,3} Karadeniz Technical University, Mechanical Engineering Department, 61080, Trabzon, Türkiye

Abstract

In the experimental study, the effects of vortex generators (VGs) having Clark-Y airfoil and triangular VGs were investigated. The aim was to understand how the placement and design of the VGs impact the aerodynamic characteristics of wing. The tests were carried out on a tapered swept-back wing at $Re = 6.0 \times 10^4$ using counter-rotating vortex generators having Clark-Y airfoil at five different locations ($x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5) and triangular VGs at the $x/c = 0.1$ location. A load cell is used to measure forces at angles of attack (AoA) ranging from 0° to 30° . It is observed that the maximum lift coefficient (C_{Lmax}) and aerodynamic performance of VGs having Clark-Y airfoil decrease when the position of the vortex generators changes from 0.1 to 0.5. The optimal results obtained from the study show that the tapered swept-back wing with the VGs having Clark-Y airfoil exhibits a significant increase of 37.5% in the C_{Lmax} and approximately 55% in the lift to drag ratio (L/D) at $x/c = 0.1$ compared with the baseline. At low AoA, the VGs having Clark-Y airfoil provided better lift, whereas at high AoA, the triangular VGs provided better lift. The drag coefficient of triangular VGs is higher than that of the baseline model and airfoil shaped VGs. This causes airfoil shaped VGs to have higher aerodynamic performance specifically at low AoA. This indicates that VGs having Clark-Y airfoil are effective in improving the aerodynamic performance of the wing.

Keywords: Vortex generators with Clark-Y airfoil, NACA0020, Tapered swept-back wing, Flow control

1 Introduction

Examples of modern applications that operate within the low Reynolds number (Re) regime include micro air vehicles (MAVs) and unmanned aerial vehicles (UAVs) [1], compressor blades [2], and wind turbines [3]. In this flow regime, flows have a higher boundary layer thickness and are more susceptible to flow separation, resulting in reduced aerodynamic performance with decreased lift, increased drag, and aerodynamic noise generation. In the low Re regime, laminar separation is triggered by the existence of a negative pressure gradient. Understanding and strategically modifying boundary layer characteristics offer opportunities

Öz

Bu deneysel çalışmada Clark-Y uçak kanadı şekilli girdap üreteçleri ve üçgensel girdap üreteçlerinin (GÜ) konik geriye ok açılı kanat üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, GÜ'lerin yerleşimi ve tasarımının kanadın aerodinamik özelliklerini nasıl etkilediğini anlamaktır. Testler, ters dönen aero-şekilli girdap üreteçleri $x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ve 0.5 konumlarında, geleneksel girdap üreteçleri $x/c=0.1$ konumunda kullanılarak $Re = 6.0 \times 10^4$ Reynolds sayısında gerçekleştirilmiştir. 0° ila 30° arasında değişen hücum açılarındaki kuvvetleri ölçmek için bir yük hücresi kullanılmıştır. Clark-Y uçak kanadı şekilli GÜ'lerin konumu $x/c=0.1$ 'den 0.5 'e değişmesiyle C_{Lmax} değerinin ve bu değer elde edildiği hücum açılarındaki düşüşü görülmektedir. Çalışmadan elde edilen optimal sonuçlar, Clark-Y uçak kanadı şekilli GÜ'lerin $x/c=0.1$ konumunda, temel modele kıyasla C_{Lmax} değerinde %37.5 ve aerodinamik performansta yaklaşık %55 oranında önemli bir artış sağladığını göstermektedir. Düşük hücum açılarında Clark-Y uçak kanadı şekilli GÜ'ler daha iyi taşıma sağlarken, yüksek hücum açılarında üçgensel GÜ'ler daha iyi taşıma oluşturmuştur. Üçgensel GÜ'lerin sürüklenme katsayısı düz modele ve uçak kanadı şekilli GÜ'lere göre daha yüksektir. Bu da uçak kanat şekilli GÜ'lerin aerodinamik performansının özellikle düşük açılarda daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu durum Clark-Y kanat profiline sahip GÜ'lerin kanadın aerodinamik performansını artırmada etkili olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Clark-Y şekilli girdap üreteci, NACA 0020, Konik geriye ok açılı kanat, Akış kontrol

for effective flow control, allowing engineers to prevent or postpone flow separation through targeted interventions. It is possible to add momentum to the boundary layer to delay flow separation by allowing the flow to transition from laminar to turbulent. With more adverse pressure gradients, a turbulent boundary layer may flow with no separation compared to a laminar boundary layer. This is because turbulent mixing increases the transfer of momentum inside the boundary layer. For aerodynamic applications, many flow control methods have been researched and developed. The selection of a suitable flow control method depends on the specific aerodynamic performance goals and the specific application. These can include actively, such as movable

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mehmetseyhan@ktu.edu.tr (M. Seyhan)
Geliş / Received: 15.02.2024 Kabul / Accepted: 03.04.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1437429

flaps, blowing or suction, synthetic jet actuators, and passively, such as vortex generators, riblets, and roughness elements on the surface of a wing [4,5].

Vortex generators (VGs) are frequently used flow control devices that manipulate the airfoil around an object, such as a bluff or an aerodynamic body, leading to vortices. Taylor [6] conducted the first experiments on vane-type VGs. The described devices comprise an array of small plates or airfoils placed at an incidence angle relative to the flow to prevent separation in diffuser ducts. Utilizing VGs as a tool for flow control can delay the stall condition, resulting in significantly higher lift characteristics at the critical AoA. The generation of vortices can be used to improve the momentum transfer for all types of VGs. VGs are preferred because they do not have complex parts, are easy to assemble, and are inexpensive. The aerodynamic performance of thick airfoils can be improved by utilizing VGs [7]. Many research investigations have been performed with the aim of fully understanding the working principles behind VGs and enhancing their performance. An effective way of improving efficiency involves using vane-type devices with reduced height to generate streamwise vortices.

Lin [8] provides a comprehensive review of several studies on flow separation control via low profile VGs. They proved that if the height of the standard VGs is reduced below the local boundary layer thickness, momentum transfer remains sufficient to prevent or postpone flow separation. Seshagiri et al. [9] examined the impact of VGs at low Re and showed that static VGs increase the maximum lift coefficient (C_{Lmax}) by 25% and delay the stall angle. Fouatih et al. [10] conducted a study, both experimental and numerical, to examine the influence of triangular VGs. They observed that the L/D of airfoil increases at low AoA with an increase in spanwise separation length; however, it decreases at higher AoA. Another study by Fouatih et al. [11] focused on experimentally optimizing the aerodynamic performance of a NACA 4415 airfoil using VGs to manage flow separation. A comprehensive parametric investigation involving five geometric parameters was conducted, namely height, thickness, position, orientation angle relative to the mean flow, and spanwise spacing of VGs. According to their findings, with regards to the stream-wise location effect, reducing its value from 0.5c to 0.3c results in an increase in

the C_{Lmax} . However, this also increases the drag for rectangular VGs. Fundamentally, the efficiency of VGs is determined by device geometry parameters. Several variables, including the shape, size, and orientation of VGs, may affect flow control. To determine the most efficient arrangement, several studies have focused on the design of VGs under various flow conditions [12-14]. There are two main configurations that are co-rotating and counter-rotating VGs, which differ in their inclination associated with the incoming flow. In the co-rotating arrangement, all VGs have the same angle in relation to the incoming flow. On the other hand, the counter-rotating configuration involves the use of pairs of VGs inclined to the incoming flow but with opposing orientations. The vane type is the most common type of VG and typically involves a small rectangular or triangular plate that is perpendicular to the surface and mounted at an incidence angle in relation to the incoming flow. Furthermore, there are several other types of VGs, such as wishbones [15], doublets, and forward/backward wedges [8]. Numerous investigations have examined unconventional VGs in attempt to identify forms that provide less flow resistance to lower drag. Arunvinthan et al. [16] conducted research to determine the impact of vortex generators based on shark scales (SSVGs) on the aerodynamic characteristics of a symmetrical NACA 0015 profile airfoil. Based on the results of the study, the overall aerodynamic performance was enhanced by SSVGs because they reduced drag and increased C_{Lmax} . Furthermore, Natarajan et al. [17] investigated the impact of utilizing bio-inspired VGs on the hydrodynamic characteristics of a submarine. Both numerical simulations and experimental results indicate that the implementation of shark skin VGs on the lateral side of a submarine can significantly reduce drag in all three degrees of motion: linear, yaw, and pitch movements. Recent research has discovered that denticle VGs can generate lift, leading to a notable rise in the L/D ratio. Earlier investigations regarding the skin of sharks have focused primarily on reducing drag [18]. Considering studies in the literature inspired by shark skin, it has been observed that changing the shape of the VG can increase aerodynamic performance. Thus, improvement can be achieved in different models by using VGs based on airfoil profile, as summarized below.

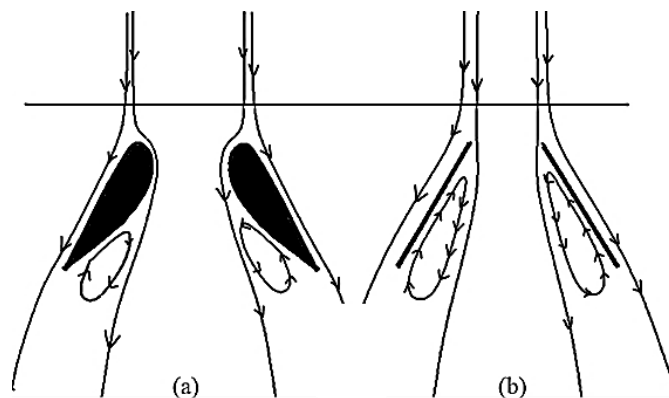


Figure 1. (a) Aerodynamically shaped [19] and (b) conventional VGs [20]

Improvements can be achieved in various models using VGs based on the airfoil profile. Some of these improvements through various studies are summarized below. Hansen et al. [19] proposed VGs with an airfoil shape, as shown in Figure 1(a). They showed that aerodynamically shaped VGs have better L/D compared with standard vane-type VGs. Wang et al. [20] proposed aero-shaped VGs as an alternative to plate-shaped VGs for wind turbine blades. The results showed that aerodynamically shaped VGs provide better aerodynamic performance than standard plate VGs. Moreover, they introduced two configurations of aerodynamically shaped airfoils because of the asymmetric characteristics of Clark-Y airfoil. They demonstrated that the airfoil shaped and triangular VG designs altered the airfoil's aerodynamic performance in Figure 1(a) and were higher than that of the plate VGs in Figure 1(b). Méndez and Gutiérrez [21] compared conventional VGs with rectangular shapes and unconventional VGs with non-symmetrical thin airfoils like Clark-Y and RonCZ. The use of unconventional VGs minimizes the area of flow separation, resulting in reduced drag while simultaneously improving the overall efficiency. Martinez et al. [22] conducted a study on a different kind of VGs known as rod VGs, which was specifically designed to investigate the possibility of aerodynamic enhancement. Rod shape VGs can enhance aerodynamic performance by mitigating flow separation, and the most effective configuration was determined to be at a mid-chord location. Heyes and Smith [23] conducted a detailed analysis of the interaction mechanism between a wing tip with different VGs which are semi-circular, aero-shape based on NACA 0012 airfoil, rectangular, and triangular. They considered triangular VGs to be the best shape among the VGs tested with a lower lift penalty in terms of circulation redistribution. In the study by Algan et al. [24], the impact of aero-shaped VGs on flow around the NACA 4415 airfoil was investigated

and compared with conventional VGs through force and flow visualization experiments at $Re = 1.4 \times 10^5$. Their findings revealed that conventional VGs increased lift coefficient and delayed stall angles; however, they also resulted in an overall increase in drag coefficient. In addition, aero-shaped VGs reduced drag more effectively than conventional VGs, leading to higher L/D.

As mentioned in the above review of the literature, a limited number of studies related to airfoil shaped VGs are available. Therefore, a study related to VGs having an airfoil shape placed on the surface of a tapered swept-back wing was performed to fill the gap in the literature. In this study, the influence of airfoil shaped VGs on a tapered swept-back wing at five chordwise locations was investigated at low Reynolds numbers of 6.0×10^4 . In addition, conventional VGs with the same geometrical parameters as airfoil shaped VGs were created and compared at 10% of the chord location.

2 Material and methods

The aerodynamic characteristics of a tapered swept-back wing was investigated in the suction type wind tunnel. There was less than 1% turbulence in the test section of this tunnel, which is 57 cm by 57 cm in square. The frequency inverter was used to adjust the free-stream velocity. Figure 2(a and b) shows a schematic view of the measurement system, which consists of a rotary unit, a 6-axis ATI Gamma DAQ F/T load cell, a connection rod, a test model, a protection pipe, and end plates.

As shown in Figure 2(b), the test model is mounted vertically to the load cell system with a connection rod. To provide a proper AoAs, load cell is mounted on a rotating mechanism. The end plate is attached to the lower wall, and there is never more than a 2 mm space between it and the test model.

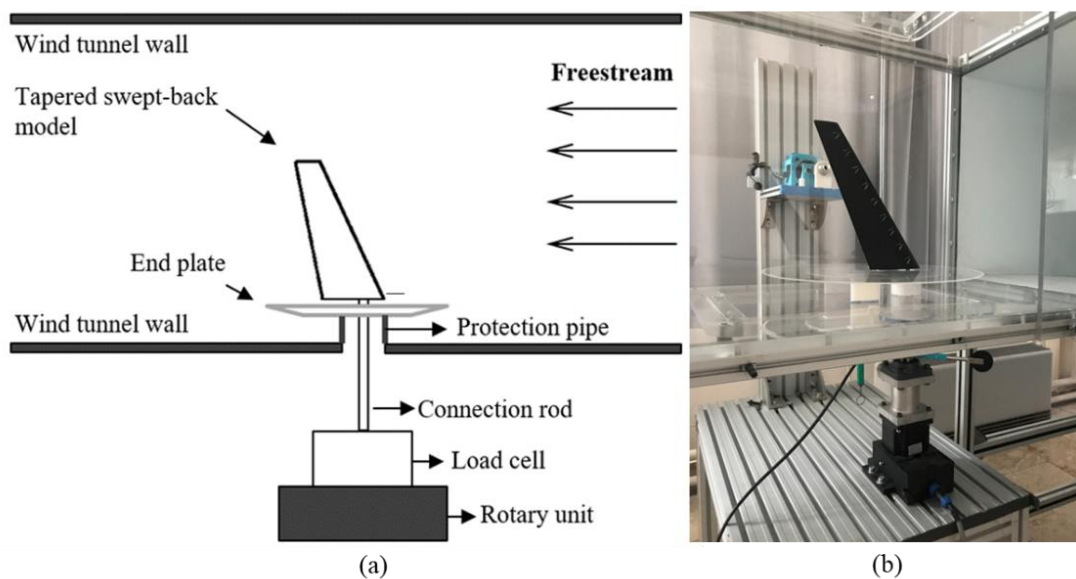


Figure 2. (a) Schematic view of the force measurement system and (b) NACA 0020 airfoil with VGs in the wind tunnel

Experiments were carried out at AoAs between 0° and 30°. Force measurements were taken as 20000 samples for 10 seconds. The experiments were performed at a mean chord-based Re of 6.0×10^4 . The test model was created from PLA material using a 3D printer from CCH Technology, model MY Z35, and sanded from coarse to fine to obtain a smooth surface. The choice of taper was made because sweeping wings frequently have a taper to reduce induced drag. The test model has a mean aerodynamic chord (c) of 89 mm and a NACA 0020 airfoil section. The geometric parameters of the test model are 120 mm for the root chord, 48 mm for the tip chord, and 270 mm for the span. The model has a taper ratio of 0.4 and a sweep angle of 35°. The dimensions were selected with consideration for blockage effects, and the blockage ratio (BR) at the highest AoA was maintained below 6%. According to Choi and Kwon [25], the aerodynamic behavior of bluff bodies showed minimal variation at BR of up to 10%. Katz and Walters [26] advised avoiding cases in which the BR is greater than 7%. In this study, because the BR was within an acceptable range, blockage correction was not performed.

The reliability and validity of the experimental results are enhanced by understanding the limitations and uncertainties related to the instruments used for measurement. The load cell is capable of measuring F_x and F_y within a range of ± 32 N, and F_z within a range of ± 100 N. The test model and the load cell are aligned parallel to the flow direction using a laser and the AoA measurement has an estimated uncertainty of $\pm 0.2^\circ$ [27].

The lift (C_L) and drag (C_D) coefficients are given as in Equation (1) and (2), respectively, where F_L is the lift force, F_D is the drag force, ρ is the air density (1.19 kg/m^3), U_∞ is the free-stream velocity (10.4 m/s), and A is the planform area of the wing (0.02 m^2). The Reynolds number is a dimensionless quantity used in fluid dynamics to describe the relative importance of inertial forces to viscous forces in a flow, which is represented in Equation (3). The Reynolds number of 6.0×10^4 selected as it falls within the range of the critical Reynolds number stated in the literature [28-29].

$$C_L = \frac{F_L}{0.5\rho AU_\infty^2} \quad (1)$$

$$C_D = \frac{F_D}{0.5\rho AU_\infty^2} \quad (2)$$

$$Re = \frac{\rho * U_\infty * c}{\mu} \quad (3)$$

Godard and Stanislas [30] examined the effect of different VG configurations and types. The results revealed that among various shapes, triangular counter-rotating VGs proved to be the most efficient. Based on this result, conventional VGs were designed as a triangular shape. Conventional VGs are made of a metal sheet with a thickness of 0.25 mm. The VGs were placed on a test model with a small piece of double-sided tape. Clark-Y airfoil profile was chosen for the design of VGs. The pressure side of the Clark-Y airfoil makes estimating AoA easier, and its good performance at low Reynolds numbers is the reason for this selection [19]. Clark-Y airfoil shaped VGs are designed in accordance with the delta shape of conventional VGs. The geometric parameters of the triangular and Clark-Y airfoil shaped VGs for the counter-rotating configuration are shown in Figure 3. A pair of VGs has a leading-edge spacing (s) of 5 mm. The dimensions of VGs are 5 mm height (h) and 15 mm length (l). The indicating angle (β) of VG is 13° . The spacing between two pairs of VGs (z) is 35 mm. Clark-Y airfoil shaped VGs were produced using Anycubic Photon Mono-X. The configuration of the airfoil suggested by Wang et al. [20] was considered.

The process of determining system uncertainty involves considering various factors, such as the uncertainties associated with the force measurement system, rotary unit and the data collection card. The measured lift and drag coefficients were estimated to have uncertainties of 3.16% and 3.45%, respectively, utilizing the methodology outlined in Coleman and Steele [31].

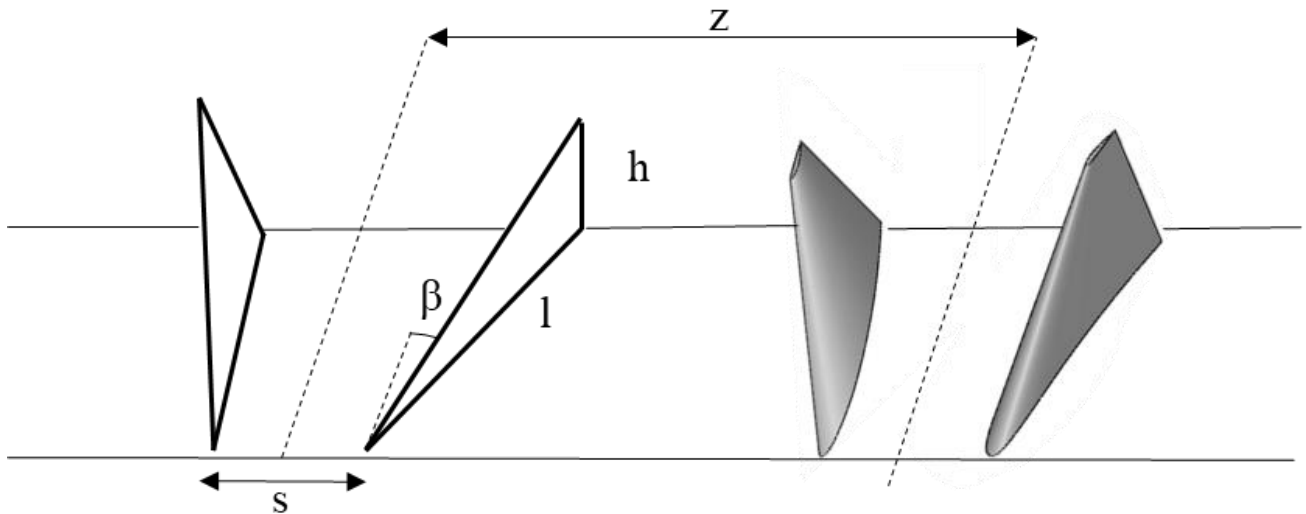


Figure 3. The geometric parameters of airfoil shaped and triangular VGs

Five positions to be tested were chosen as the distances of 10%, 20%, 30%, 40% and 50% of the chord distances from the leading edge (LE). In addition, the aerodynamic characteristics of counter-rotating aero-shape and conventional VGs were compared at 10% of the chord locations. To achieve this, the same geometric parameters were chosen. VGs having airfoil shape are referred to as AVGs, and triangular VGs are referred to as TVGs to avoid confusion. Throughout this article, the term “Baseline” refers to a clean wing without VGs.

3 Results and discussion

In the wind tunnel, the F_L and F_D acting on the tapered swept-back wing with triangular and Clark-Y airfoil-shaped VGs were measured to determine the impact of VGs location (x/c). The comparison of lift coefficients of tapered swept-back wing with AVGs is plotted for various chord positions that are $x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5 in Figure 4(a). The baseline model did not experience a stall phenomenon and demonstrated a continuous increase in lift. Up to 10° , all configurations with VGs have a C_L higher than the baseline. The lift coefficient of the AVGs at $x/c = 0.1$ and $x/c = 0.2$ showed better performance than that of the baseline up to 24° , especially at lower AoA. AVGs mounted at $x/c = 0.1$ provided a 37.5% improvement in lift at an AoA of 15° . However, the AVGs mounted at $x/c = 0.2$ provided a 27.5% augment in lift at the AoA of 13° . Vortex generators positioned at $x/c = 0.1$ demonstrate a higher lift coefficient within the AoA range of 17° to 24° compared with vortex generators mounted at $x/c = 0.2$. AVGs produced more C_L at the location of $x/c = 0.1$ than $x/c = 0.2$ at AoAs between 11° and 23° . After 23° , no improvement was observed at the positions of $x/c = 0.3, x/c = 0.4$ and $x/c = 0.5$. As the AoA increases, there is a trend where, as the position approaches

the trailing edge, both the lift obtained and the AoA decrease. Specifically, at position 0.1, C_{Lmax} was achieved at 15° . In contrast, at positions 0.2, 0.3, and 0.4, C_{Lmax} values were attained at AoAs of $12^\circ, 7^\circ,$ and 6° , respectively. Notably, the position 0.5 exhibits an increasing lift curve like that of the baseline model.

These results indicate that the position of the VGs along the chord has an important impact on the C_L . It is observed that the increase in the location of the VGs between $x/c = 0.1$ and $x/c = 0.5$ causes a reduction in C_{Lmax} and corresponding maximum AoA. The reason for this phenomenon is the displacement of VGs toward the trailing edge (TE) of the wings. When VGs are placed nearer to the wing’s leading edge (LE), they have a greater ability to manipulate the flow and prevent it from separating from the surface of wing. However, as the VGs move toward the TE, the separated flow remains within the wake region of the wing, reducing the effectiveness of the VGs. As a result, to achieve a higher C_L , the vortex generators should be located at a lower position along the chord. These results are compatible with the results of Fouatih et al. [10]. They showed that for a smaller value of location, a higher C_L may be attained with TVGs.

Another study by Fouatih et al. [11] highlighted improvements in the aerodynamic performance of the maximum lift coefficient for $x/c = 0.3c, 0.4c,$ and $0.5c$, reporting enhancements of 10.6%, 11.3%, and 7.8%, respectively. The study elucidated the influence of stream-wise location, indicating that higher lift coefficients can be achieved when the VGs are placed in closer proximity to the LE, corresponding to lower values along the chord. The results of the literature highlight the connection between aerodynamic performance and VG location, offering insightful information for improving wing design.

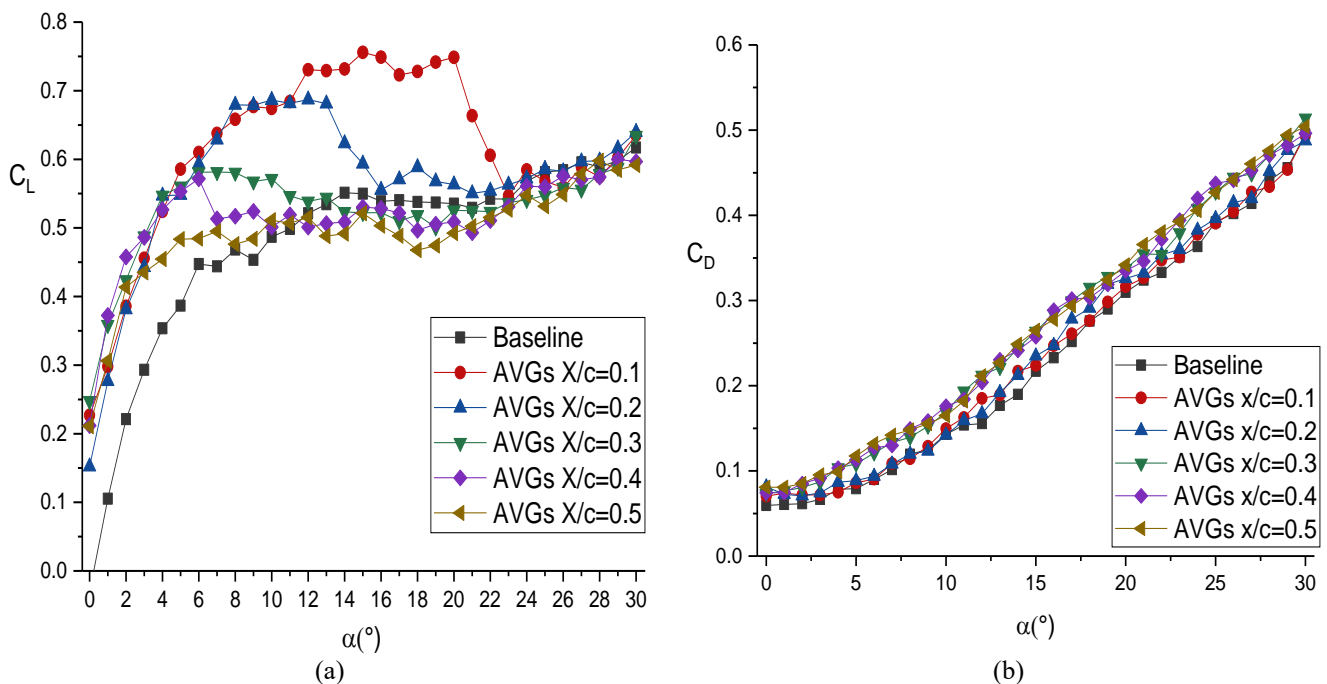


Figure 4. Changes in the (a) C_L and (b) C_D with respect to AoA at $x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5

The drag characteristics of the AVGs at different chord locations are shown in Figure 4(b). For AVGs at $x/c = 0.1$ and 0.2 , the drag coefficients are like the baseline, except for $10^\circ < \alpha < 18^\circ$ and $10^\circ < \alpha < 25^\circ$, respectively. In these ranges, AVGs for both locations have a higher drag coefficient than baseline. For the positions of $x/c = 0.3, 0.4,$ and 0.5 , C_D is greater than the baseline for the entire AoAs. These findings suggest that the position of AVGs along the chord of an airfoil affects its aerodynamic characteristics [10]. The C_D at $x/c = 0.3, 0.4,$ and 0.5 exhibit higher values than those at positions $x/c = 0.1$ and 0.2 .

Figure 5 presents the L/D (C_L/C_D) ratios with respect to the AoAs for $x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5 various locations at $Re=6.0 \times 10^4$. Both L/D and C_L/C_D ratios are indicators of aerodynamic efficiency. Although there was no reduction in drag, the improvement in lift at higher AoAs resulted in the AVGs at $x/c = 0.1$ and $x/c = 0.2$ positions having better aerodynamic performance at AoAs between 15° and 20° compared to the baseline. AVGs mounted at $x/c = 0.1$ improve the L/D ratio by 55% at 4° . It is seen that AVGs at $x/c = 0.1$ have better aerodynamic performance than those at $x/c = 0.2$ for the majority of the AoA. Up to 4° , the positions of $x/c = 0.3, 0.4,$ and 0.5 have aerodynamic performance like the baseline, but they have lower performance than the baseline at higher angles. Especially at low AoAs, an improvement in L/D is observed at all chord positions. For AVGs mounted at a location of $x/c = 0.2$, a significant improvement of 27.4% in L/D ratio was observed at an AoA of 6° . Surface oil flow visualization results by Seshagiri et al. [32] presents that the VGs divide the bubble into segments for certain VG configurations and reduce the size of the laminar separation bubble. This suggests that the use of VGs is a strategy to achieve a more effective lift at a given AoA.

Flow separation can affect the overall aerodynamic performance by decreasing lift and increasing drag. Algan et al. [24] suggested that at $x/c = 0.1$, the aero-shaped model provides a larger reattached area on the surface of the airfoil behind the VG pairs, termed the reattached flow region, compared to conventional VGs. This difference in attached flow region can impact the aerodynamic performance of the airfoil. The surface oil flow visualization's findings presented that when the VG position changes from $x/c = 0.1$ to $x/c = 0.5$, the VG effect decreases.

Force measurement results showed that while there is no notable alteration in lift at higher AoAs, there is an increase in drag. In addition, placing vortex generators close to TE increase the drag, as shown in Figure 4(b). The higher drag, particularly when vortex generators are closer to the trailing edge, contributes to a decrease in the maximum L/D ratio across chord positions ranging from 0.1 to 0.5 . The observed decrease in the maximum L/D ratio as the chord position of the VGs changes could be attributed to several factors. When VGs are strategically placed near the leading edge, they manage control over the airflow from the initial stages and postpone the onset of separation. This positioning near the leading edge ensures early intervention in the aerodynamic process, delaying any adverse effects associated with flow separation.

The aerodynamic characteristics of AVGs and TVGs with the same parameters at $x/c = 0.1$ for a Reynolds number of 6.0×10^4 are seen in Figure 6(a, b, and c). The best aerodynamic performance performed using AVGs between chord positions is at $x/c = 0.1$. As the position of VGs moves from LE to TE, the C_{Lmax} and aerodynamic performance decrease.

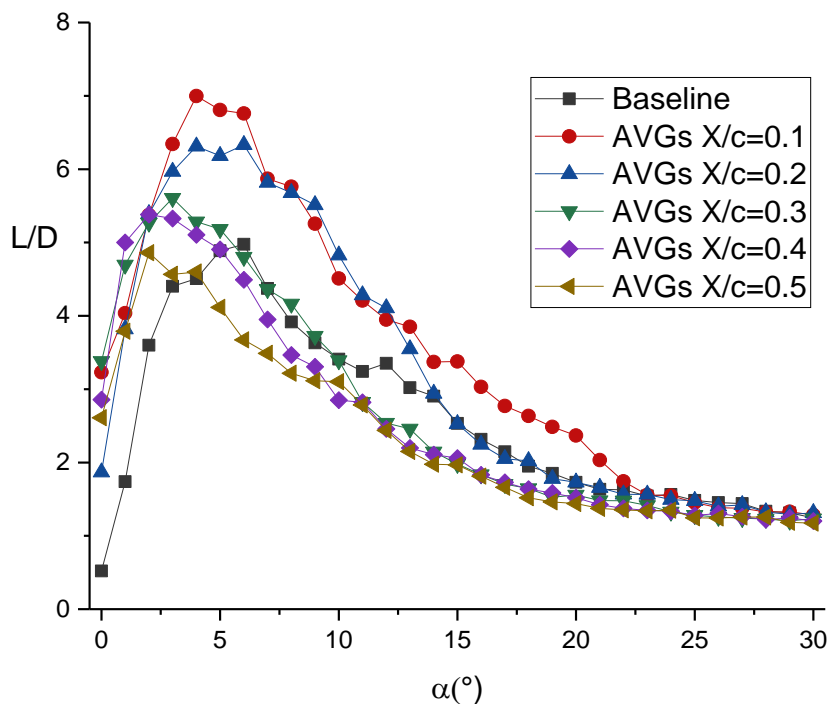


Figure 5. Changes in the L/D with respect to AoA for at $x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5

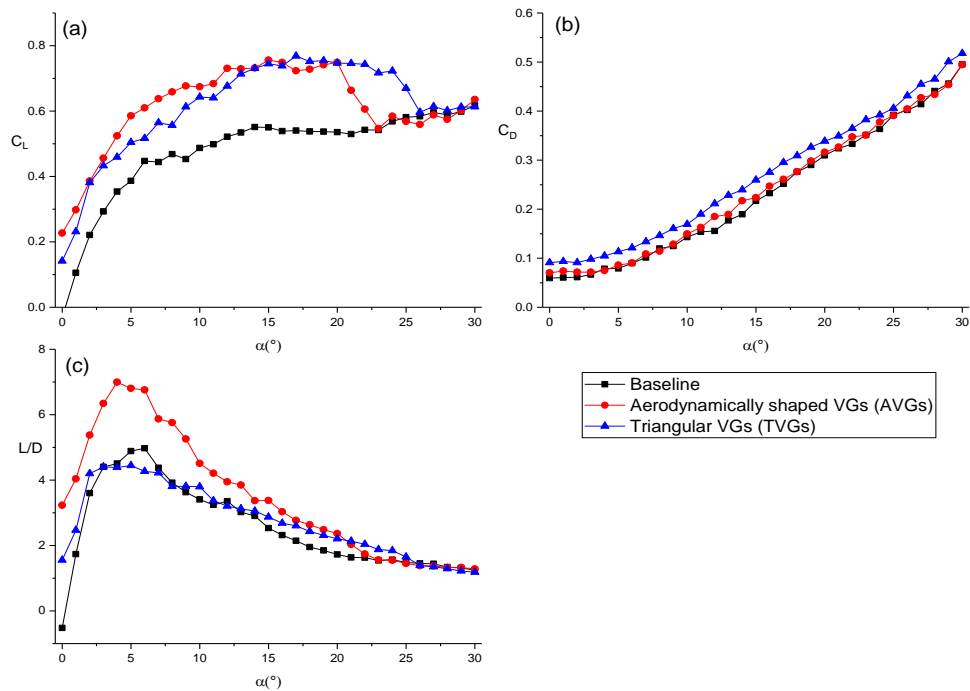


Figure 6. Changes in (a) C_L , (b) C_D , and (c) L/D with respect to AoA at $x/c = 0.1$

To investigate the influence of the shape of the VGs, a comparison of the AVGs and TVGs was performed at the $x/c = 0.1$. In Figure 6 (a and b), C_L and C_D of AVGs and TVGs at $x/c = 0.1$ are compared at AoAs between 0° and 30° . Up to 23° , AVGs and TVGs had a higher C_L than the baseline. At the AoAs between 0° and 17° , AVGs have a higher C_L than TVGs. The TVGs provided a higher lift coefficient than AVGs for the AoAs $20^\circ < \alpha < 30^\circ$. The C_{Lmax} of the AVGs occurs at an AoAs of 15° and is 0.756. The TVGs exhibited a lift coefficient of 0.768 at 17° , indicating an approximately 42% increase in lift coefficient compared with baseline. While providing an improvement in lift, the TVGs have a higher C_D compared to the baseline and the AVGs for the entire measured AoA range.

The flow over conventional VGs typically experiences separation at the leading edge, resulting in significant drag. In contrast, AVGs based on airfoil shape are expected to

exhibit smaller separation, particularly at the leading edge, resulting in decreased drag compared to conventional VGs. AVGs have a similar curve to baseline, except for $9^\circ < \alpha < 23^\circ$. As shown in Figure 6(c), TVGs have a higher performance at higher AoA, whereas AVGs have a higher performance except for the higher AoA. AVGs have better aerodynamic performance than TVGs. In agreement with the literature, VGs having airfoil shape provide better aerodynamic performance (L/D ratio) than conventional vane-type VGs [19-21].

The percentage change in lift and drag performance for AVGs and TVGs as a function of AoAs ranging from 10° to 25° is shown in Figure 7(a and b). TVGs have better lift performance than the AVGs at almost all AoAs considered except for $\alpha = 23^\circ-25^\circ$. However, when considering drag percentage ($\%C_D$), TVGs demonstrate higher drag than AVGs.

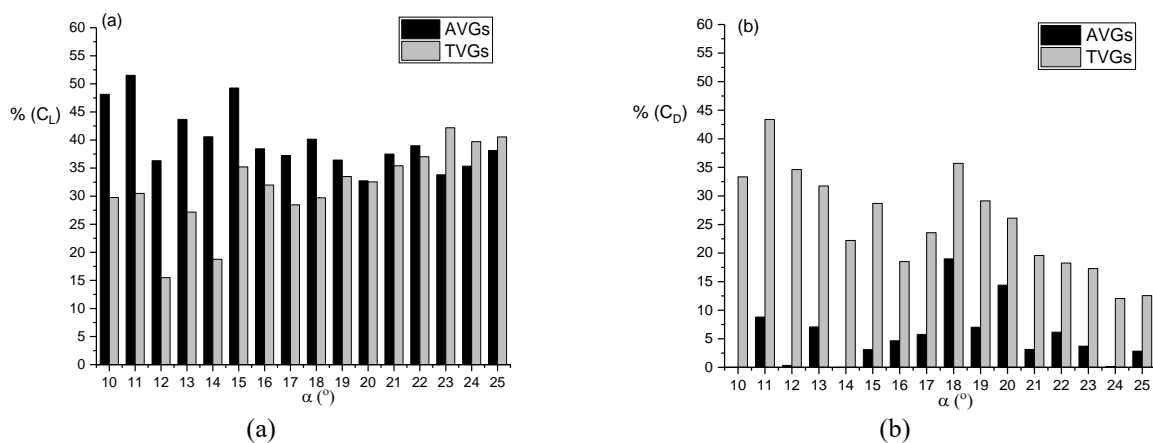


Figure 7. Percentage of AVGs and TVGs versus the baseline model (a) $\%C_L$ and (b) $\%C_D$

4 Conclusions

The influence of chord positions that are $x/c = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4,$ and 0.5 is investigated for AVGs on the tapered swept-back wing at Re of 6.0×10^4 . Moreover, considering the same VGs geometric parameters, TVGs and AVGs are compared. VGs having the shape of an airfoil were designed and used to minimize drag and disturbance to the airflow while generating strong vortices that can help delay flow separation and improve L/D ratio. The findings demonstrated that the VGs on the wing increase the C_L . The maximum improvement in C_L belongs to the $x/c = 0.1$ chord location at approximately 37.5% at an AoA of 15° for the AVGs. C_{Lmax} and aerodynamic performance of AVGs decrease as the position of the VGs changes from 0.1 to 0.5. TVGs having a rectangular shape can be simpler to manufacture and install compared with a streamlined airfoil shape, however, they may also introduce more drag compared to an airfoil shape. It was found that AVGs were more effective at improving aerodynamic performance compared to TVGs.

The optimal shape of a VGs with a tapered swept-back wing depends on several factors. These factors can include the desired aerodynamic performance goals, the specific geometric characteristics of the wing, and the operating conditions of the aircraft. In this study, the best configuration is counter-rotating AVGs and a location $x/c=0.1$ streamwise along the chord at low Re condition. The effectiveness of VGs is dependent upon numerous factors, including their shape, dimensions, angle concerning the mean flow direction, leading-edge spacing, and the separation distance between consecutive pairs. To obtain a comprehensive performance of VGs, additional parametric experimentation can be undertaken.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 12 %

References

- [1] J. Winslow, H. Otsuka, B. Govindarajan, and I. Chopra, Basic understanding of airfoil characteristics at low Reynolds numbers (10^4 – 10^5), *Journal of aircraft*, 55(3), 1050–1061, 2018. <https://doi.org/10.2514/1.C034415>.
- [2] Q. Liu, W. Ager, C. Hall, and A. P. S. Wheeler, Low Reynolds Number Effects on the Separation and Wake of a Compressor Blade, *Journal of Turbomachinery*, 144(10), 101008, 2022. <https://doi.org/10.1115/1.4054148>.
- [3] Zhao, Z., Jiang, R., Feng, J., Liu, H., Wang, T., Shen, W., and Liu, Y. Researches on vortex generators applied to wind turbines: A review, *Ocean Engineering*, 253, 111266, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2022.111266>.
- [4] M. Gad-el-Hak, Flow control: The future”, *Journal of aircraft*, 38(3), 402–418, 2001. <https://doi.org/10.2514/2.2796>.
- [5] T. Moghaddam and N. B. Neishabouri, On the Active and Passive Flow Separation Control Techniques over Airfoils, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 248, 1, 2017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/248/1/012009>.
- [6] H. D. Taylor, The elimination of diffuser separation by vortex generators, *Res. Dep. Rep. r-4012-3*, United Aircraft Corporation. East Hartford, Connecticut, 103, 1947.
- [7] K. Yang, L. Zhang, and J. Xu, Simulation of aerodynamic performance affected by vortex generators on blunt trailing-edge airfoils, *Science in China Technological Sciences*, 53(1), 1–7, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11431-009-0425-5>.
- [8] J. C. Lin, Review of research on low-profile vortex generators to control boundary-layer separation, 38, 4–5, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0376-0421\(02\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0376-0421(02)00010-6).
- [9] A. Seshagiri, E. Cooper, and L. W. Traub, Effects of vortex generators on an airfoil at low reynolds numbers, *Journal of aircraft*, 46(1), 116–122, 2009. <https://doi.org/10.2514/1.36241>.
- [10] O. M. Fouatih, B. Imine, and M. Medale, Numerical/experimental investigations on reducing drag penalty of passive vortex generators on a NACA 4415 airfoil, *Wind Energy*, 22(7), 1003–1017, 2019. <https://doi.org/10.1002/we.2330>.
- [11] O. M. Fouatih, M. Medale, O. Imine, and B. Imine, Design optimization of the aerodynamic passive flow control on NACA 4415 airfoil using vortex generators, *European Journal of Mechanics-B/Fluids*, 56, 82–96, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2015.11.006>.
- [12] M. B. Bragg and G. M. Gregorek, Experimental study of airfoil performance with vortex generators, *Journal of aircraft*, 24(5), 305–309, 1987. <https://doi.org/10.2514/3.45445>.
- [13] X. Li, K. Yang, and X. Wang, Experimental and numerical analysis of the effect of vortex generator height on vortex characteristics and airfoil aerodynamic performance, *Energies*, 12(5), 2019. <https://doi.org/10.3390/en12050959>.
- [14] X. kai Li, W. Liu, T. jun Zhang, P. ming Wang, and X. dong Wang, Analysis of the effect of vortex generator spacing on boundary layer flow separation control, *Applied Sciences*, 9(24), 2019. <https://doi.org/10.3390/app9245495>.
- [15] A. Cheawchan, M. A. Mohamed, B. F. Ng, and T. H. New, Flow Structures of Wishbone Vortex Generators and Their Interactions with a Backward-Facing Ramp, *Journal of Aerospace Engineering*, 36(1), 4022120, 2023. <https://doi.org/10.1061/JAEEZ.ASENG-4537>.
- [16] S. Arunvinthan, V. S. Raatan, S. Nadaraja Pillai, A. A. Pasha, M. M. Rahman, and K. A. Juhany, Aerodynamic characteristics of shark scale-based vortex generators upon symmetrical airfoil, *Energies*, 14(7), 2021, <https://doi.org/10.3390/en14071808>.

- [17] E. Natarajan, L. Inácio Freitas, G. Rui Chang, A. Abdulaziz Majeed Al-Talib, C. S. Hassan, and S. Ramesh, The hydrodynamic behaviour of biologically inspired bristled shark skin vortex generator in submarine, *Materials Today: Proceedings*, 46, 83945–3950, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.471>.
- [18] A. G. Domel, M. Saadat, J. C. Weaver, H. Haj-Hariri, K. Bertoldi, and G. V. Lauder, Shark skin-inspired designs that improve aerodynamic performance, *Journal of Royal Society Interface*, 15(139), 1–9, 2018. <https://doi.org/10.1098/rsif.2017.0828>.
- [19] M. O. L. Hansen vd., Aerodynamically shaped vortex generators, *Wind Energy*, 19(3), 563–567, 2016. <https://doi.org/10.1002/we.1842>.
- [20] Q. Wang, S. Yang, H. Wang, ve J. Wang, Aerodynamic shape integrated design of wind turbine airfoils and vortex generators, *International Journal of Green Energy*, 19(7), 747–756, 2022. <https://doi.org/10.1080/15435075.2021.1961261>.
- [21] B. Méndez and R. Gutiérrez, Non-conventional vortex generators calculated with CFD, *Journal of Physics: Conference Series*, 1037(2), 2018, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1037/2/022029>.
- [22] J. Martinez Suarez, P. Flaszynski, and P. Doerffer, Streamwise vortex generator for separation reduction on wind turbine profile, *Journal of Physics: Conference Series*, 760(1), 2016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/760/1/012018>.
- [23] A. L. Heyes and D. A. R. Smith, Modification of a wing tip vortex by vortex generators, *Aerospace science and Technology*, 9(6), 469–475, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2005.04.003>.
- [24] M. Algan, M. Seyhan, and M. Sarıoğlu, Effect of aero-shaped vortex generators on NACA 4415 airfoil, 291, 116482, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2023.116482>.
- [25] C. K. Choi and D. K. Kwon, Wind tunnel blockage effects on aerodynamic behavior of bluff body, *Wind and Structures*, 1(4), 351–364, 1998. <https://doi.org/10.12989/was.1998.1.4.351>.
- [26] J. Katz and R. Walters, Investigation of Wind-Tunnel Wall Effects in High Blockage Testing, *AIAA Pap.*, 95–0438, 1995.
- [27] M. Seyhan, M. Sarıoğlu, and Y. E. Akansu, Influence of leading-edge tubercle with amplitude modulation on NACA 0015 airfoil. *AIAA Journal*, 59(10), 3965-3978, 2021. <https://doi.org/10.2514/1.J060180>
- [28] B. Carmichael, Low Reynolds number airfoil survey, NASA-CR-165803- VOL-1 (NASA Lab, 1981).
- [29] P. Lissaman, Low-Reynolds-number airfoils, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 15, 223–239, 1983. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.15.010183.001255>
- [30] G. Godard and M. Stanislas, Control of a decelerating boundary layer. Part 1: Optimization of passive vortex generators, *Aerospace Science and Technology*, 10(3), 181–191, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2005.11.007>.
- [31] Hugh W. Coleman and W. Glenn Steele, Experimentation, validation, and uncertainty analysis for engineers, John Wiley & Sons, 1989.
- [32] Seshagiri, Amith, Evan Cooper, and Lance W. Traub. Effects of vortex generators on an airfoil at low Reynolds numbers. *Journal of Aircraft* 46(1), 116-122, 2009. <https://doi.org/10.2514/1.36241>.





Görüntü işleme yöntemi ile geri esnemenin otomatik ölçümü: Deneysel bir yaklaşım

Automatic measurement of springback using image processing method: An experimental approach

Süleyman Kılıç^{1,*} , Mehmet Fatih Demirdöğen² 

¹ Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 40100, Kırşehir, Türkiye

² Petlas Lastik Sanayi A.Ş., 40200, Kırşehir, Türkiye

Öz

Bu araştırma, bükülmüş numunelerin fotoğrafları üzerinden görüntü işleme tekniği kullanılarak geri esneme açısının otomatik olarak ölçülmesine odaklanmaktadır. Geleneksel evrensel açı ölçerlerin kullanımındaki kullanıcı hatalarından kaynaklanan değişkenlik sorunlarına alternatif olabilecek bir program geliştirilmiştir. Çalışmada, farklı açılarda bükme işlemine tabi tutulan numuneler üzerinde evrensel açı ölçer ile geri esneme ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, geliştirilen program ile numunelerin fotoğrafları aracılığıyla geri esneme değerleri otomatik olarak elde edilmiştir. Bu süreçte, fotoğraf filtreleme yöntemleri ve kenar tespit yöntemleri gibi görüntü işleme tekniklerinin etkisi incelenmiştir. Geliştirilen program, orijinal fotoğrafların yanı sıra filtrelenmiş fotoğraflar üzerinde geri esneme açılarını başarıyla tespit etmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüksek doğrulukta ölçümler elde edildiğini göstermektedir. Ölçüm yapılırken en düşük hata oranını Gaussian filtreleme yöntemi sağlarken, Sobel ve Prewitt algoritmaları ise uygulanan testler çerçevesinde en uygun algoritmalar olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Görüntü işleme, Geri esneme, Filtreleme etkisi, Kenar tespit algoritmaları

1 Giriş

Geri esneme, bir malzemenin şekillendirildikten sonra kuvvetin ortadan kalkmasıyla orijinal şekline geri dönme eğilimidir. İmalat süreçlerinde sıkça karşılaşılan bir problem olmakla birlikte birçok endüstriyel uygulama için önemli bir durumdur. Bu olayın temelinde malzemenin elastik davranışı bulunmaktadır [1]. Malzeme iç yapısında oluşan iç gerilmeler, parçanın orijinal şekline dönme eğilimi oluşturmaktadır. Özellikle metal şekillendirme işlemleri gibi büyük deformasyon gerektiren süreçlerde etkin bir rol oynamaktadır [2, 3]. Özellikle montaj parçaları için kritik öneme sahip bir parametredir [4]. Montaj parçalarının birbirleriyle uyumlu olması ve belirlenen boyutsal toleranslara uygun olması çok önemlidir. Geri esnemiş bir parça montaj hatalarına sebep olmaktadır. Geri esnemenin etkilerini azaltmak veya önlemek için çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir [3, 5]. Isıl işlem uygulamaları, malzeme

Abstract

This research focuses on the automatic measurement of springback angle using image processing techniques on photographs of bent samples. A program has been developed as an alternative to traditional universal angle gauges, which can exhibit variability due to user error. In this study, springback measurements were made using a universal angle gauge on samples subjected to bending at different angles. In addition, automatic springback values were obtained from photographs of the samples using the developed program. The effects of image processing techniques such as photo filtering and edge detection methods were investigated and different methods were experimented with. The developed program successfully detected springback angles on both original and filtered photographs. The results obtained indicate a high degree of accuracy in the measurements. When measuring, the Gaussian filtering method provides the lowest error rate, while the Sobel and Prewitt algorithms have been determined as the most suitable algorithms based on the tests conducted.

Keywords: Image processing, Springback, Filtering effect, Edge detection algorithms

seçimi, proses parametrelerinin kontrolü ve uygun takım tasarımı gibi faktörler de geri esneme etkilerini yönetmede önemlidir.

Açı ölçümleri, endüstriyel anlamda temassız optik sistemler ve koordinat ölçme makineleri (CMM) ile yapılmaktadır [6-8]. Bunun yanı sıra, küçük ölçekli işletmelerde hala dijital ve evrensel açı ölçerler gibi daha geleneksel ölçüm araçları da kullanılmaya devam etmektedir. Şekil 1'de küçük ölçekli işletmelerde geri esneme ölçümünde kullanılan dijital açı ölçer ve evrensel açı ölçer gösterilmiştir.

Görüntü işleme teknolojisi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tıbbi görüntüleme cihazları, savunma sanayi, insansız hava araçları ile nesne tespiti, araç plaka tanıma sistemleri, şehirler arası ortalama hız tespiti, parmak izi kontrol sistemleri, yüz tanıma, nesne takibi, mimari

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: suleymankilic@gmail.com (S. Kılıç)

Geliş / Received: 23.02.2024 Kabul / Accepted: 04.04.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1442077

için, Hough dönüşümü kullanılarak çizgiler tespit edilmekte ve iki çizgi arasındaki ortak nokta belirlenip, çizgilerin uzunluğu normalize edilmektedir. Hough dönüşümü tekniği, nesne tespit yöntemleri arasında en önemli olanlardan biridir. Sayısal görüntü işleme alanında, Hough dönüşümü, matematiksel olarak ifade edilebilen şekillerin varlığını, konumunu ve açılarını bulmak için kullanılır. Bu yöntem, 1962 yılında Paul Hough tarafından geliştirilmiştir [20]. Bu işlemler, orijinal fotoğraf, adaptif histogram eşitleme sonrası fotoğraf, medyan filtreleme sonrası fotoğraf ve Gaussian filtreleme sonrası fotoğraf için ayrı ayrı gerçekleştirilmektedir. Her bir durum için, kenar tespiti sonuçları ve çizgiler arasındaki açılar fotoğraf üzerinde görsel olarak gösterilmektedir. Kod, ayrı pencerelerde bütün filtreleme yöntemleri için kenar tespit yöntemlerini kullanarak hesap yapmakta ve dolayısıyla kullanıcı bu sonuçları karşılaştırabilmektedir. Burada kullanılan yöntemlerden bazıları renkli bazıları gri görüntü üzerinde etkili sonuçlar vermektedir. Bu nedenle bu karşılaştırma bir nevi doğrulama işlemi olmaktadır.



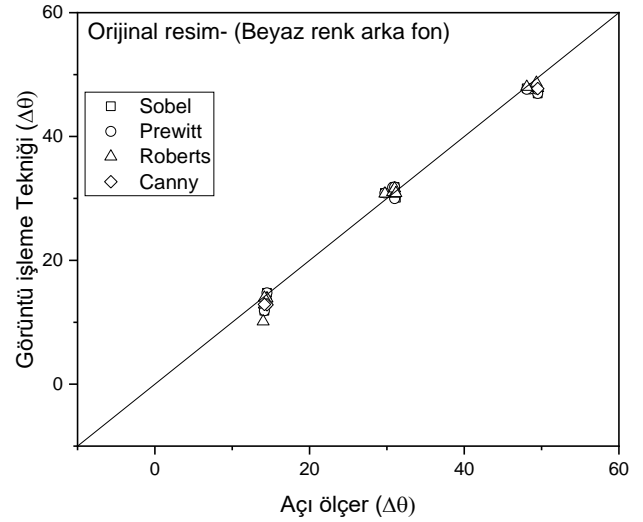
Şekil 3. Kamera düzeneği ile numunelerin fotoğrafının çekilmesi

3 Bulgular ve tartışma

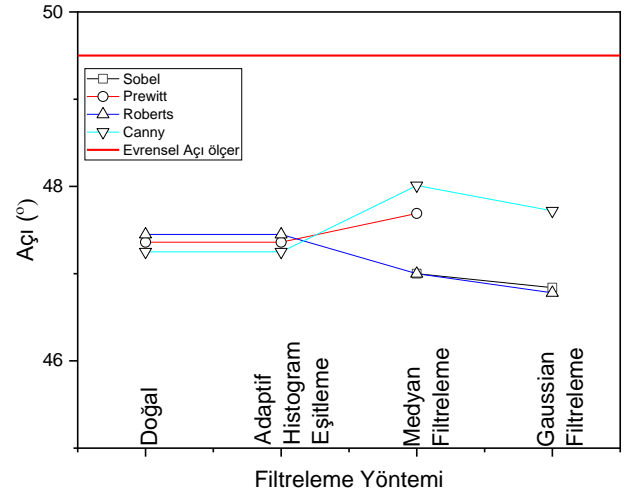
Beyaz arka fon renginin olduğu orijinal resim üzerinde, herhangi bir filtreleme yapılmadan gerçekleştirilen görüntü işleme sürecinde, kenar tespit algoritmaları toplamda 60 ölçüm içerisinde 23 tanesinde hatalı sonuçlar elde etmiştir (Şekil 4). Özellikle Canny algoritması, neredeyse tüm ölçümlerinde hatalı kenar tespitleri gerçekleştirmiştir.

Renklerin ölçüm değerlerine olan etkisini incelemek için kenar kısmı mavi renge boyanmış ve zemin rengi sarı renk olarak seçilmiştir. Bu şekilde çeşitli filtreleme ve kenar tespit yöntemleriyle elde edilen ölçüm değerlerinin detaylı bir incelenmesi yapılmıştır. Şekil 5'te farklı filtreleme ve kenar tespit algoritmalarının ölçüm sonuçları gösterilmiştir. Doğal

bir görüntü üzerinde uygulanan Sobel ve Prewitt algoritmaları hatalı sonuçlar vermiş olup, grafikte bu hatalar gösterilmemiştir. Adaptif histogram eşitleme yöntemi kullanıldığında ise Canny algoritması hatalı sonuçlar ortaya koymuştur. Evrensel açı ölçer ile görüntü işleme yöntemleri arasında yaklaşık %3'lük bir fark gözlemlenmektedir. Ayrıca, evrensel açı ölçer ile iki farklı kişinin gerçekleştirdiği ölçüm sonuçları arasında yaklaşık %2'lik bir hata payı bulunabildiği unutulmamalıdır.

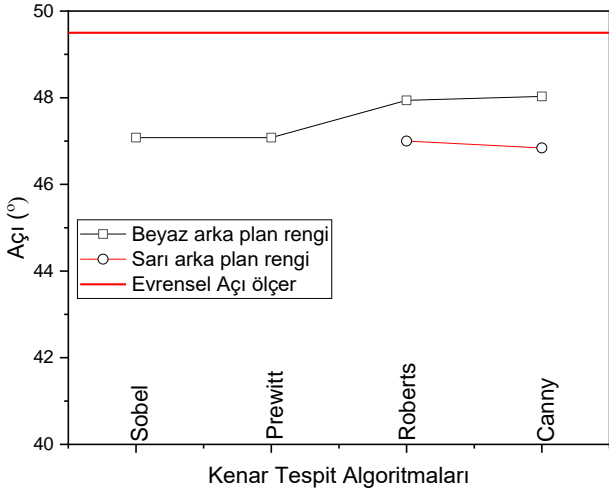


Şekil 4. Orijinal resim üzerinden görüntü işleme ve evrensel açı ölçer ölçüm kıyaslaması



Şekil 5. Filtrelemenin etkisi

Şekil 6'da arka plan renginin görüntü işlemeye olan etkisi görülmektedir. Ölçüm kenarları mavi renge boyanarak gerçekleştirilen ölçümlerde, arka plan renginin beyaz olduğu durumda kenar tespit algoritmalarının başarılı ölçümler gerçekleştirdiğini göstermektedir. Ancak, arka plan renginin sarı olduğu durumda, Sobel ve Prewitt algoritmaları hatalı ölçümler yapmışlardır. Hatalı ölçümler grafikte gösterilmemiştir.

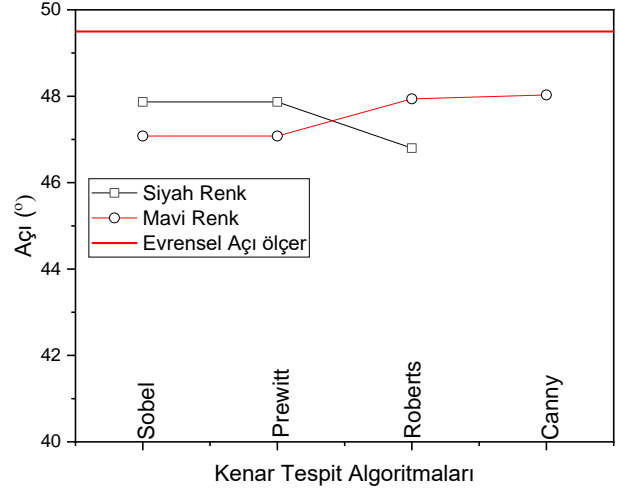


Şekil 6. Arka plan renginin etkisi

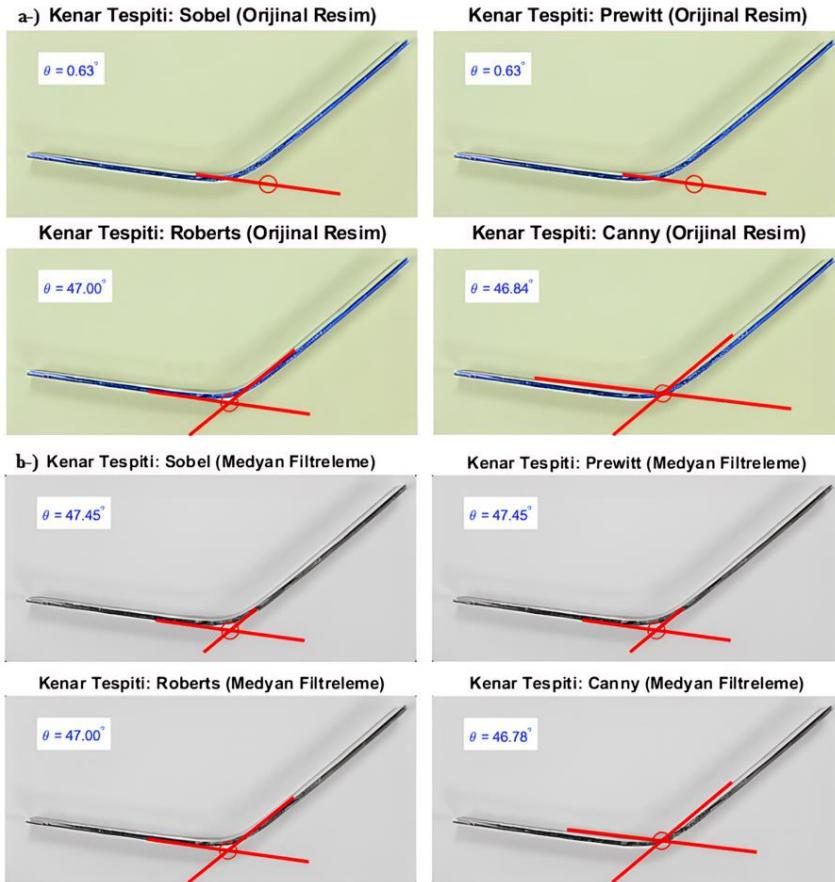
Şekil 7'de, beyaz arka fon renginde ölçülen kenarların siyah ve mavi renklere boyanmasıyla elde edilen açı değerleri sunulmuştur. Siyah renkte, Canny algoritması doğru ölçümler gerçekleştirememişken, mavi renkte ise bütün kenar tespit algoritmalarının başarılı ölçümler gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

Bu parametrelerin etkilerinden kaynaklanan hataları önlemek amacıyla, geliştirilen bu koda orijinal ve üç farklı

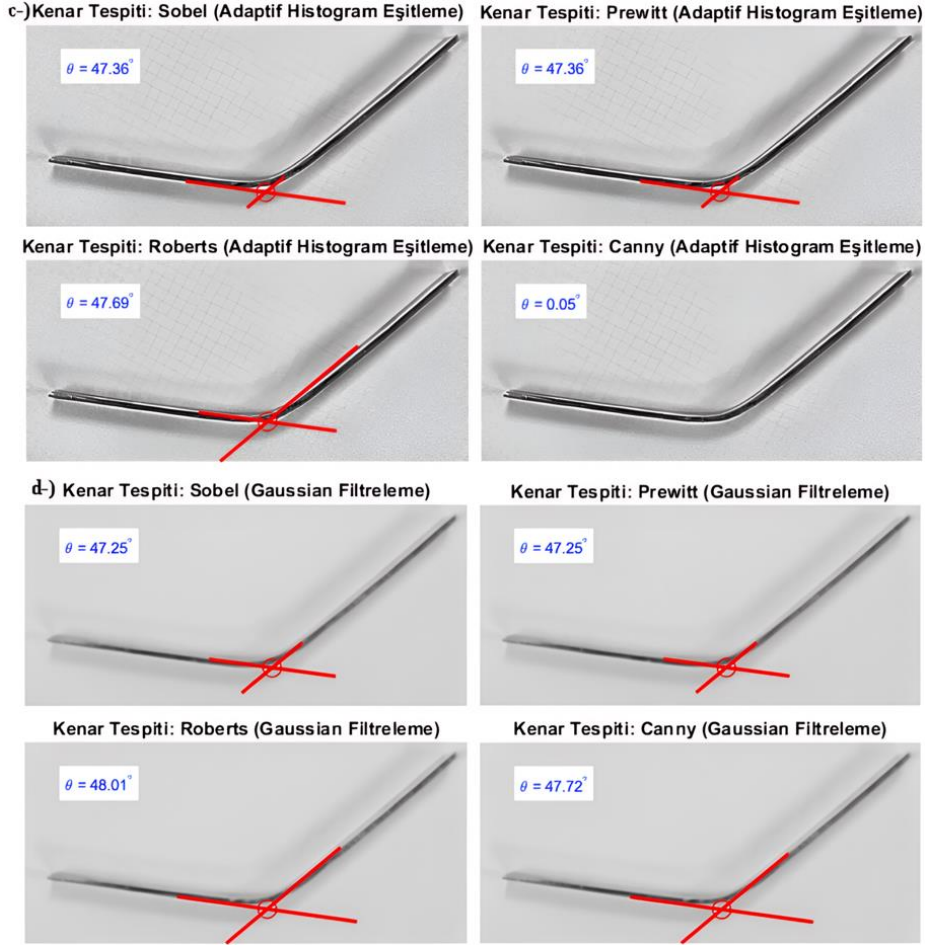
fotoğraf filtreleme yöntemine sahip toplam dört farklı kenar tespit algoritması kullanılarak geri esneme sonuçları ölçülmektedir. Toplamda 16 farklı durum için açı ölçümü yapılmakta ve kullanıcıya doğru kenar tespiti yapıp yapılmadığı, ekran üzerinde çizgilerle gösterilmektedir. Şekil 8'de, örnek bir ölçüm sonucu gösterilmektedir.



Şekil 7. Açı ölçülen bölge kenarlarının siyah ve mavi renkle boyanmasının ölçüme etkisi



Şekil 8. Hata oranını düşürmek için farklı filtreleme işlemlerinde ölçüm, (a) Orijinal, (b) Medyan, (c) Adaptif histogram eşitleme, (d) Gaussian yöntemi



Şekil 8 (Devam). Hata oranını düşürmek için farklı filtreleme işlemlerinde ölçüm, (a) Orijinal, (b) Medyan, (c) Adaptif histogram eşitleme, (d) Gaussian yöntemi

Gaussian filtreleme yönteminde, Sobel algoritması 1, Prewitt 1, Roberts 2, Canny ise 5 hatalı sonuç üretmiştir. Medyan filtreleme yönteminde ise, Sobel algoritması 4, Prewitt 2, Roberts 2, Canny ise 5 hatalı sonuç vermiştir. Adaptif histogram filtreleme yönteminde ise, Sobel algoritması 4, Prewitt 4, Roberts 1, Canny ise 14 hatalı sonuç üretmiştir.

Farklı filtreleme yöntemlerinin ve kenar tespit algoritmalarının özellikleri gereği çalışma prensipleri ve parametre ayarları farklıdır. Dolayısıyla her filtreleme yöntemi ve kenar tespit algoritması, belirli tipteki görüntü verilerine daha iyi veya daha kötü sonuç verebilmektedir. Ayrıca, filtreleme işlemlerinin ve kenar tespit algoritmalarının performansı, kullanılan filtre boyutları, parametre ayarları, gürültü seviyeleri ve görüntü özellikleri gibi birçok faktöre bağlı olarak değiştiğinden geliştirilen bu algoritmada bu etkenler dikkate alınmıştır. Kod, açı değerlerini hesaplarken, bütün durumlar için (16 farklı durum) açıları ölçerek bir matris (4x4) oluşturmaktadır.

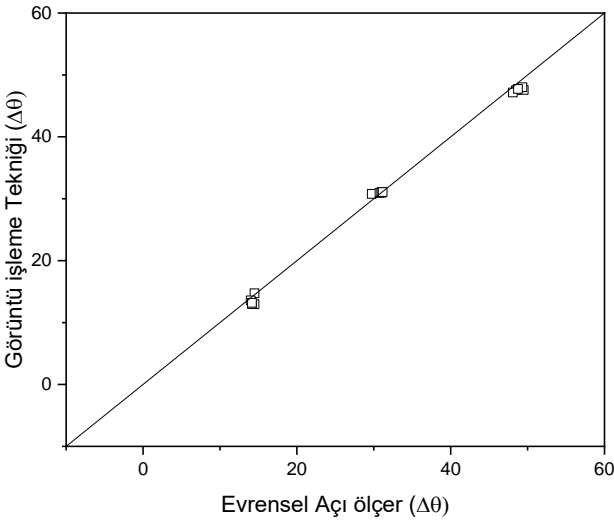
Çeşitli ölçümler veya gözlemler sırasında ortaya çıkan aykırı değerler, istatistiksel analizlerin doğruluğunu ciddi şekilde etkilemektedir. Bu tür durumlarla başa çıkmak ve veri setini temizlemek için geliştirilmiş otomatik yöntemler, analiz süreçlerini iyileştirmek adına önemli bir araç haline gelmiştir. Bu bağlamda, veri setindeki aykırı açı değerlerini

belirleyip dışlamak amacıyla bir dizi işlem gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, veri setinin standart sapması hesaplanmış ve bu standart sapmadan anlamlı ölçüde büyük değerler belirlenerek dışlanmıştır. Ardından, güncellenmiş veri seti üzerinde tekrar standart sapma hesaplatılarak ve bu sefer de standart sapmadan anlamlı ölçüde küçük olan değerler dışlanarak veri seti temizleme işlemi yaptırılmıştır. Bu otomatik işlem, veri analizi süreçlerinde güvenilir sonuçlar elde etmek adına önemli bir adım olmuştur. Sonuç olarak, yapılan bu işlem ile algoritmanın performansı artırılarak daha doğru açı değerleri elde edilmesi sağlanmıştır.

Görüntü işleme yönteminin geleneksel yöntemlere göre avantajlarını şöyle sıralayabiliriz: Otomasyon, hız, hassasiyet gibi faktörler, geri esneme ölçümlerinde elde edilen verilerin daha hızlı, otomatik ve hassas bir şekilde analiz edilebilmesine olanak tanınmasını sağlamaktadır. Ancak, bu avantajların yanında bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Donanım ihtiyacı, görüntü işleme sistemlerinin etkili bir şekilde çalışabilmesi için belirli bir donanım seviyesini gerektirmektedir. Yazılım geliştirme zorluğu, özellikle karmaşık algoritmaların tasarımı ve uygulanması konusunda uzmanlık gerektirmektedir. Veri kalitesi ve veri filtreleme konularında dikkatli bir yaklaşım gerektirmektedir. Çünkü görüntü işleme, düşük kaliteli veya gürültülü verilerle başa çıkmak için daha karmaşık filtreleme

yöntemlerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Ayrıca, sistemdeki ayarların doğru bir şekilde yapılması ve sürekli olarak güncellenmesi gerekebilmektedir. Görüntü işleme ile geri esneme ölçümü sayesinde özellikle otomasyon ve detaylı analiz gerektiren durumlarda, geleneksel ölçüm yöntemlerine üstünlük sağlayacağı açıktır. Ancak, bu avantajları kullanabilmek için uygun eğitilmiş personel, uygun donanım ve yazılım altyapısı olması gerekmektedir.

Geliştirilen görüntü işleme algoritmasının geniş bir açı aralığında tutarlı ve doğru ölçümler yapabilme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 9). Algoritmanın performansında yapılan sürekli iyileştirmelerle ölçüm sistemini evrensel açı ölçer ile kıyaslanabilir hale getirilmiş ve genel ölçüm doğruluğu artırılmıştır.



Şekil 9. Evrensel açı ölçer ve görüntü işleme tekniğiyle geri esneme açısının ölçüm karşılaştırması

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, evrensel açı ölçer ile gerçekleştirilen ölçümlerde ortaya çıkan zorlukları aşmak amacıyla bir görüntü işleme algoritması geliştirilmiştir. Evrensel açı ölçer ile ölçüm yapıldığında, farklı kullanıcılar arasında farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Ölçümlerdeki bu farklılıkları azaltmak ve karışıklığı ortadan kaldırmak, otomasyon halinde hızlı bir ölçüm elde etmek için bu algoritma geliştirilmiştir. Elde edilen bulgular şu şekilde sıralanabilir:

- Gaussian filtreleme yöntemi kullanıldığında, en düşük hata oranı elde edilmiştir. Sobel ve Prewitt algoritmaları ise uygulanan testler çerçevesinde en uygun algoritmalar olarak belirlenmiştir.
- Mavi renge boyanmış kenarlar ve beyaz arka plan kombinasyonu, Sobel ve Prewitt algoritmaları için en başarılı ölçüm sonuçlarını sağlamıştır. Bu kombinasyon algoritmaların kenarları daha doğru tespit etmesine olanak tanımıştır.
- Sarı arka plan rengi kullanıldığında, özellikle Sobel ve Prewitt algoritmaları hatalı ölçümler yapmışlardır. Bu durum, arka plan renginin görüntü işleme sürecindeki önemini göstermektedir.
- Geliştirilen görüntü işleme algoritması ile yapılan ölçümler, evrensel açı ölçer ile yapılan geleneksel

ölçümlerle karşılaştırıldığında yaklaşık %3'lük bir fark göstermiştir. Bu, algoritmanın geniş bir açı aralığında tutarlı ve doğru ölçümler yapabilme kapasitesini göstermektedir.

- İki farklı kullanıcı tarafından gerçekleştirilen geleneksel ölçüm sonuçları arasında %2'lik bir hata payı tespit edilmiştir. Bu, otomatik görüntü işleme algoritmasının kullanıcıdan kullanıcıya değişen sonuçlar üretme olasılığını azalttığına bir göstergesidir.

Teşekkür

Bu çalışma Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: MMF.A4.23.008 (This work was supported by Ahi Evran University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: MMF.A4.23.008)

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %2

Kaynaklar

- [1] R. C. Stephens, J.J. Ward, Properties of Materials. Applied Mechanics, Macmillan Education UK, 99-107, 1972. https://doi.org/10.1007/978-1-349-00870-4_9
- [2] W. D. Carden, L. M. Geng, D. K. Matlock, R. H. Wagoner, Measurement of springback. International Journal of Mechanical Sciences, 44(1), 79-101, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(01\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(01)00082-0)
- [3] S. Chikalthankar, G. Belurkar, V. Nandedkar, Factors affecting on springback in sheet metal bending: a review. International Journal of Engineering and Advanced Technology, 3(4), 247-251, 2014.
- [4] R. H. Wagoner, H. Lim, M.-G. Lee, Advanced Issues in springback. International Journal of Plasticity, 45 3-20, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.08.006>
- [5] Z. Cinar, M. Asmael, Q. Zeeshan, B. Safaei, Effect of springback on A6061 sheet metal bending: a review. Jurnal Kejuruteraan, 33(1), 13-26, 2021. [https://doi.org/10.17576/jkukm-2020-33\(1\)-02](https://doi.org/10.17576/jkukm-2020-33(1)-02)
- [6] S. Carmignato, A. Voltan, E. Savio, Metrological performance of optical coordinate measuring machines under industrial conditions. CIRP Annals, 59(1), 497-500, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2010.03.128>
- [7] L. D'Acquisto, L. Fratini, An Optical Technique for Springback Measurement in Axisymmetrical Deep Drawing Operations. Journal of Manufacturing Processes, 3(1), 29-37, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1526-6125\(01\)70031-X](https://doi.org/10.1016/S1526-6125(01)70031-X)
- [8] J. Jans, Get More Out of Your CMM. Quality, 48(5), 32, 2009.
- [9] G. Samtaş, M. Gülesin, Sayısal görüntü işleme ve farklı alanlardaki uygulamaları. Ejevoc (Electronic Journal of Vocational Colleges), 2(1), 85-97, 2011.
- [10] K. K. Çevik, A. Çakı, Görüntü İşleme Yöntemleriyle Araç Plakalarının Tanınarak Kapı Kontrolünün Gerçekleştirilmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10(1), 31-38, 2010.

- [11] H. Y. Demirbaş, İ. Dursun, Buğday tanelerinin bazı fiziksel özelliklerinin görüntü işleme tekniğiyle belirlenmesi. *Journal of agricultural sciences*, 13(03), 176-185, 2007.
- [12] S. Solak, U. Altınışık, Görüntü işleme teknikleri ve kümeleme yöntemleri kullanılarak fındık meyvesinin tespit ve sınıflandırılması. *Sakarya University Journal of Science*, 22(1), 56-65, 2018.
- [13] B. Şin, İ. Kadioğlu, İnsansız hava aracı (İHA) ve görüntü işleme teknikleri kullanılarak yabancı ot tespitinin yapılması. *Turkish journal of weed science*, 22(2), 211-217, 2019.
- [14] A. Eldem, H. Eldem, A. Palali, Görüntü işleme teknikleriyle yüz algılama sistemi geliştirme. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 44-48, 2017.
- [15] K. Sabancı, C. Aydın, Görüntü işleme tabanlı hassas ilaçlama robotu. *Journal of Agricultural Sciences*, 20(4), 406-414, 2014.
- [16] M. Kuncan, H. M. Ertunç, G. Küçük yıldız, B. Hızarcı, H. Ocak, S. Öztürk, Görüntü işleme tabanlı zeytin ayıklama makinesi. *Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı*, 459-464, 2013.
- [17] K. Sabancı, C. Aydın, M. F. Ünlerşen, Görüntü işleme ve yapay sinir ağları yardımıyla patates sınıflandırma parametrelerinin belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 2 (2 Sp: A), 59-62, 2012.
- [18] Y. Sarıkaya, O. M. R, Bilgisayarlı tomografide yeni görüntü işleme teknikleri. *Trd Sem*, 8, 1-20, 2020.
- [19] İ. Soyhan, S. Gurel, S. A. Tekin, Yapay Zeka Tabanlı Görüntü İşleme Tekniklerinin İnsansız Hava Araçları Üzerinde Uygulamaları. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (24), 469-473, 2021.
- [20] A. E. Aaytan, Y. Öztürk, E. Ögeçev, Görüntü işleme. *Journal of Istanbul University Faculty of Dentistry*, 27(4), 273-277, 1993.
- [21] F. Aydemir, B. G. Cakan, A. Durmuş, K. Çavdar, Determination of press brake bending parameters for Hardox 400 steel. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 27(1), 325-340, 2021.
- [22] E. Billur, B. Çetin, B. Baranoğlu, T. Muratoğlu, M. M. Yılmaz, Yüksek dayanımlı çeliklerin bükümünde geri esneme açısının görüntü işleme ile belirlenmesi. *Makina Tasarım Ve İmalat Dergisi*, 17(1), 16-20, 2019.
- [23] S. Kılıç, İ. Kacar, F. Öztürk, M. Şahin, O. Erdem, AA7075 Yaşlandırılmasında Farklı Ön Gerinmelerin Mekanik Özelliklere Etkilerinin İncelenmesi. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 31, 23-32, 2019.
- [24] O. Koçar, S. Dikici, H. Uçar, E. Baysal, Görüntü İşleme Teknikleri ile Rulo Sac Hassas Doğrultmada Silindir Konumlarının Belirlenmesi. *El-Cezeri*, 8(2), 604-617, 2021.
- [25] G. M. Perihanoğlu, Dijital görüntü işleme teknikleri kullanılarak görüntülerden detay çıkarımı. *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2015.
- [26] I. T. Young, J. J. Gerbrands, L. J. Van Vliet, *Fundamentals of image processing*. Delft University of Technology Delft, 1998.
- [27] R. C. Gonzalez, *Digital image processing*. Pearson Education India, 2009.





Dolgu desenlerinin ve oranlarının ergiyik biriktirme modellemede PLA malzemesinin mekanik performansına olan etkisi

The effect of filling patterns and ratios on the mechanical performance of PLA materials in fused deposition modeling

Esad Kaya^{1,*} , İsmail Bayar² , Ali Fuat Akpınar³ 

^{1,3} Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

² Batman Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 72100, Batman, Türkiye

Öz

Bu çalışmada üç boyutlu ergiyik biriktirmeli modelleme (EBM) yöntemi kullanılarak Polilaktik Asit (PLA) filament malzemesi ile farklı dolgu oranları ve dolgu desenlerinin çekme, basma ve eğme deformasyon davranışının mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Araştırmada, %25, %50, %75 ve %100 dolgu oranlarında, üçgen ve üçlü-altıgen desenler kullanılarak standart testlere uygun parçalar üretilmiştir. Üretilen parçaların mekanik özellikleri, çekme, basma ve üç nokta eğme testleri ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, dolgu oranı artışı ile tüm test türlerinde mekanik özelliklerin arttığını göstermektedir. Çekme, basma ve eğme mukavemeti davranışları gözlemlenerek en uygun üretim deseni ve dolgu oranları belirlenmiştir. Ayrıca kasıtlı boşluklandırma kullanılarak özgül mukavemet değerleri kapsamında üretime olan etkisi gözlemlenmiştir. Çekme yükleri için %25 dolgu oranına sahip üçgen desenli numunelerde daha yüksek özgül mukavemet sağlanmıştır. Basma yükleri için optimum dayanım %50 dolgu oranına sahip üçlü-altıgen desenli üretilen numunelerde ve eğme yükleri için ise %75 dolgu oranına sahip üçlü-altıgen desenli olarak üretilen numunelerde gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Eklemeli imalat, Ergiyik biriktirme yöntemi, Üretim parametreleri, PLA

1 Giriş

Son yıllarda üretim teknolojilerindeki hızlı ilerlemeler, farklı endüstri dallarında kullanılan malzemelerin üretim yöntemlerini değiştirmiştir. Bu kapsamda otomotiv, havacılık, inşaat, medikal, enerji, spor endüstrileri [1-3] gibi alanlarda faaliyet gösteren üç boyutlu (3B) yazıcı teknolojileri önemli bir etki yaratarak karmaşık ve özgün nesnelerin iyi bir hassasiyetle oluşturulmasını sağlamıştır. Mevcut birçok uygulama arasında, ergiyik biriktirmeli modelleme (EBM) alanında dikkat çeken bir potansiyele sahiptir. EBM yöntemi, katı model verilerinin tabakalar halinde biriktirilmesi prensibi ile çalışan bir 3B baskı tekniğidir. Bu yöntem, ekstrüzyon tekniğine dayanmaktadır ve kullanılan malzemenin ısıtılarak nozuldan çıkan ince tabakalar halinde birleştirilmesi suretiyle istenilen geometrideki nesnelerin üretimini mümkün kılar. Bu sayede,

Abstract

In this study, the effect of Polylactic Acid (PLA) filament material and different filling ratios and filling patterns on its mechanical properties on tensile, compression and bending deformation behavior was investigated using the three-dimensional melt fused deposition modeling (FDM) method. In the research, parts were produced using triangular and triple-hexagonal patterns at 25%, 50%, 75% and 100% infilling ratios. The mechanical properties of the produced parts were evaluated by tensile, compression and three-point bending tests. The results show that mechanical properties increase in all test types with increasing infilling ratio. Optimum processes were determined by considering the mechanical properties of the selected production patterns and filling ratios. The results of mechanical tests were used to determine the best filling patterns and ratios. Samples produced with a triangular pattern and a 50% infilling ratio are predicted to exhibit optimal specific tensile strength; samples produced with a triple hexagonal pattern and a 50% infilling ratio are predicted to exhibit ideal specific compressive strength; and samples produced with a triple hexagonal pattern and a 75% infilling ratio are predicted to exhibit optimal specific bending strength.

Keywords: Additive manufacturing, Fused deposition modelling, Production parameters, PLA

hızlı prototipleme, üretim süreçlerinde esneklik ve maliyet tasarrufu gibi avantajlar elde edilmektedir [3-5]. EBM yönteminde kullanılan temel termoplastik malzemeler arasında polilaktik asit (PLA), asetronitril butadien stiren (ABS), polikarbonat (PC), poliamid (PA) ve poliüretan (TPU) gibi polimerler yer almaktadır [6-9]. Biyobozunur, biyoyumlu ve uygun maliyetli olduğu bilinen PLA ise, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve çevre dostu olan bir malzemedir. Bu nedenle, PLA'nın EBM yöntemi ile kullanımını, çeşitli endüstrilerde sürdürülebilir ve çevreci üretim çözümleri sunma potansiyeline sahiptir [10]. EBM ile baskı işleminde nozul sıcaklığı, baskı hızı, katman yüksekliği, dolgu oranı ve dolgu deseni gibi parametreler mekanik özellikleri etkilemektedir [11, 12]. Dolgu oranı katmanın iç alanını doldurmak için tüketilen malzeme miktarıdır. Dolgu yoğunluğu %25, %50, %75 veya %100

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: esatkaya@ogu.edu.tr (E. Kaya)

Geliş / Received: 23.02.2024 Kabul / Accepted: 04.04.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

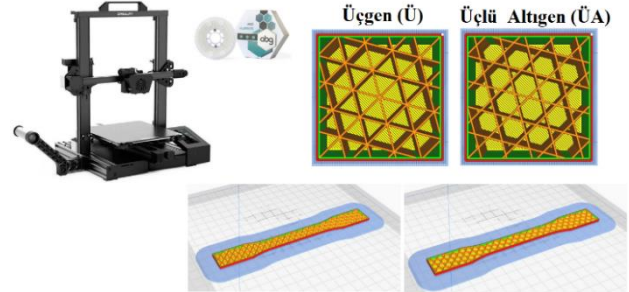
doi: 10.28948/ngumuh.1442158

gibi yüzdeler şeklinde verilir. Üretilen parçaların yapım süresini, tüketilen malzeme miktarını ve mekanik özelliklerini etkiler [13]. Dolgu deseni nozulun ilerleme hareketi kontrol edilerek 3B baskılı numunelerin iç kısmını doldurma şeklidir. Farklı dolgu oranları üretilen parçaların yapım süresini, tüketilen malzeme miktarını ve mekanik özelliklerini etkiler [13, 14]. Bu kapsamda proses parametreleri ile mukavemeti özelliklerini arasındaki ilişkinin anlaşılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Atakok, vd. [10] çalışmalarında üç farklı katman kalınlığı (0.15–0.20–0.25 mm) ve üç farklı doluluk oranları (%30, %50 ve %70) kullanarak numuneler üretmişlerdir. Üç nokta eğme ve darbe mukavemetlerini iyileştirmede etkili parametrenin tabaka kalınlığı olduğunu açıklamışlardır. PLA filament kullanılan çalışmada optimum sonuçları 0.25 mm katman kalınlığı, %70 doluluk oranında elde etmişlerdir. Mani, vd. [15] en iyi gerilme mukavemeti için optimum işlem parametrelerini katman kalınlığı ~0.35 mm, dolgu yoğunluğu ~%65 ve nozul sıcaklığı ~220°C olarak belirlemişlerdir. Kumar, vd. [16] EBM yöntemi ile polilaktik asit/karbon fiber kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kompozitlerin çekme mukavemeti 33.78 ile 40.78 N/mm² arasında, eğilme mukavemeti 3.16 ile 4.12 N/mm² arasında değiştiğini açıklamış ve numunelerin kırılma mekanizması boşluk, çatlak, dolgu boşlukları ve arayüzeyden etkilendiği ifade edilmiştir. Mishra, vd. [17] araştırmalarında dolgu yoğunluğu, katman yüksekliği, dolgu deseni ve baskı hızı parametrelerinin çekme ve eğilme mukavemeti üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu açıklamış ve en yüksek çekme ve eğilme mukavemetininin 0.3 mm katman yüksekliği, %80 dolgu yoğunluğu ve üçlü altıgen dolgu deseninde elde edildiği belirtilmiştir. Venkateswar Reddy, vd. [11] karbon fiber takviyeli PLA malzemede maksimum çekme mukavemetini elde etmek için uygun parametrelerin %100 dolgu yoğunluğu, 80 mm/saniye baskı hızı ve 0.3 mm katman kalınlığı olduğu belirlenmiştir.

Dolguda kullanılan üretim deseni parçanın dayanımında önem arz etmektedir. Literatür incelendiğinde genellikle basit olan üretim desenleri çokça kullanılmaktadır. Bu şekiller, petek, çaprazlamalar, dikdörtgen, zikzak desenleridir [18-20]. Bu dolgu desenlerinden olan dikdörtgen, ergiyik biriktirme modeli için standart dolgu türüdür. Diğer desenlere göre daha hızlı şekilde üretilebilir. Yapılan bir çalışmada EBM ile dikdörtgen formda üretilen PLA numunelerine baskı açısı ve düşük katman kalınlığının (0.1mm) etki ettiği görülmüştür [18]. Bahsedilen literatür taramasından görüleceği üzere yapılan çalışmalar temel desenler kullanılarak farklı dolgu oranlarının mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. EBM parçalarında mukavemet/ağırlık oranı üzerine fazla çalışma bulunmamaktadır. Yapılan çalışma ile iki farklı üretim deseninde ve farklı dört dolgu yoğunluğunda numune üretimi yapılmıştır. Üretilen numunelere çekme, basma ve eğme mukavemeti testleri yapılmıştır. Farklı endüstriyel uygulamalarda önemli olan mukavemet/ağırlık etkisidir. Bu çalışma ile bu kısım açıklığa kavuşturulması planlanmaktadır. Özgül mukavemet değerleri hesaplanmış ve her bir mekanik yük için en uygun desen ve dolgu yoğunluğu belirlenmeye çalışılmıştır.

2 Materyal ve metot

Deneysel çalışmalarda kullanılan üretim parametreleri Tablo 1’de gösterilmiştir. Katman yüksekliği standart olarak 0.2 mm olarak seçilmiştir. Üretimde kullanılan duvar kalınlığı 1.0 mm olarak alınmıştır. Üretilen numunelerin başlama ve bitiş kalınlıkları 0,8 mm olarak seçilmiştir. İlk ve en son katmanlar 4 adet olarak alınmıştır. Deneylerde ABG marka 1.75 mm çapında filamentler kullanılmıştır. PLA malzemeden beyaz renkli filamentler kullanılmıştır. Kullanılan filamentin hassasiyeti +/- 0.01 mm’dir. Kullanılan filamentler ROHS standartlarına uygundur. EBM yöntemi kullanılarak Creality Ender 6 Se yazıcısıyla 3B baskılar gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında ayrıca Ultimaker Cura programı da kullanılmıştır. Sistemin şematik olarak gösterimi Şekil 1’de verilmiştir. Farklı dolgu desenleri ve farklı dolgu yoğunluklarının mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Ekstrüzyon nozulunun iç yapıyı doldurmak için izlediği yola dolgu deseni denir. Baskıların iç dolgusu, mekanik dayanıklılığı ve malzeme kullanımını etkileyen önemli bir faktördür. Bu çalışmada, üçgen ve üçlü altıgen dolgu desenleri (Şekil 1), kullanılmıştır. Dolgu yoğunluğu, parçanın içinde katman katman doldurulan ergimiş malzeme miktarına denilir, yüzde (%) olarak ifade edilir, mekanik dayanıklılığı ve malzeme kullanımını etkileyen diğer bir faktördür. Çalışmada %25, %50, %75 ve %100 dolgu yoğunlukları kullanılmıştır. Üçgen desenli numuneler dolgu yoğunluklarına göre Ü25, Ü50, Ü75 ve Ü100 olarak, üçlü altıgen numuneler ise ÜA25, ÜA50, ÜA75 ve ÜA100 olarak isimlendirilmiştir.



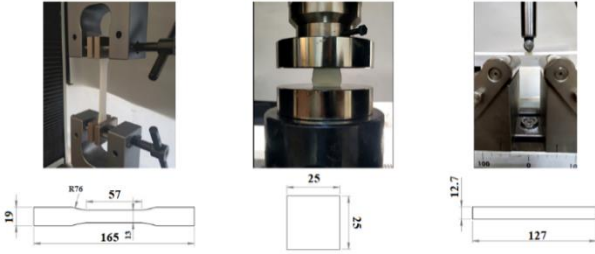
Şekil 1. EBM cihazı ve üretilen desen türleri

Tablo 1. EBM baskı parametreleri

Parametre	Değer
Ekstruder nozul sıcaklığı	200°C
Baskı hızı	50 mm/s
Yazdırma platform sıcaklığı	60°C
Duvar kalınlığı	1.0 mm
Nozul çapı	0.4 mm
Katman yüksekliği	0.2 mm
Filament çapı	1.75±0.01 mm

Üretilen malzemeler ile çekme, basma ve üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Testler 5 kN Shimadzu AG-IC Universal test cihazında 25°C sıcaklıkta yapılmıştır. Her üretim parametresi seti için en az üç numune test edilmiştir. Belirtilen sonuçlar ortalama değer olarak raporlanmıştır. Çekme, basma ve üç nokta eğme test numunelerinin boyutları Şekil 2’de verilmiştir. Çekme numunelerinin tasarımı ASTM D638 standartları kullanılarak yapılmıştır.

Çekme testleri ASTM D638 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Çekme mukavemeti, maksimum yükün çekme kesit alanına bölünmesiyle elde edilmiştir. Çekme hızı 1 mm/dk'dır. Basma numuneleri ASTM D695 standartlarına göre üretilmiştir. Boyutları 25x25x25 mm³ ve basma hızı 2 mm/dk'dır. Üretilen polimer numunelerin basma testleri ASTM D695 standartlarına göre yapılmıştır. Üretilen numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılan diğer test ise üç nokta eğme testidir ve ASTM D790 standardına göre üretilmişlerdir. Bu testte uygulanan kuvvet sonucu olarak numunelerin kuvvetle temas eden tarafı çekiye zorlanırken, kuvvet temasının arkasında kalan kısım ise bası gerilmesine maruz kalmaktadır. Çekme bölgesinde oluşan ilk çatlağın ardından numune hasara uğrar ve bükülür. Eğme testleri ASTM D790 standardına uygun olarak yapılmıştır. Deneyler için destekler arası mesafe 62 mm olarak belirlenmiştir. Yapılan deneylerde destek açıklık oranı 16:1 olarak belirlenmiştir. Yapılan eğme testi için 1.66 mm/dk kesit hızı kullanılmıştır.



Şekil 2. Deney düzenek gösterimi ve numune boyutu

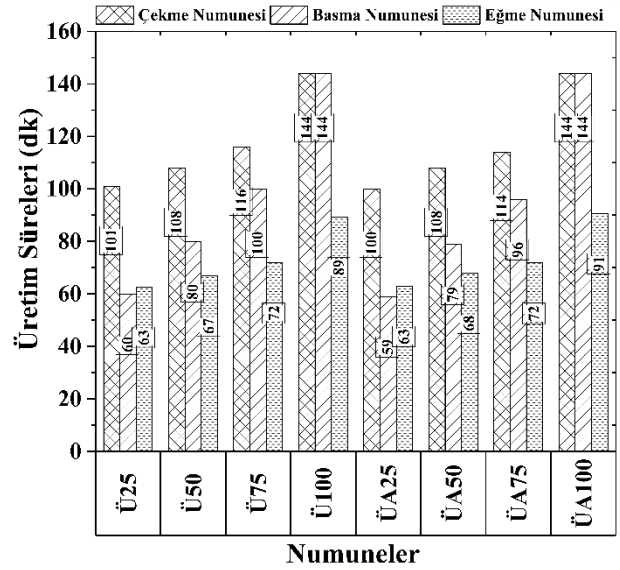
3 Bulgular ve tartışma

3.1 Üretim ve mikroyapı analizi

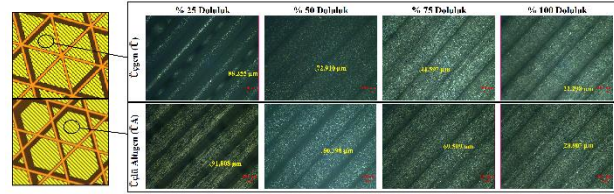
Şekil 3, üretilen numunelerin üretim sürelerini göstermektedir. Malzeme içerisindeki dolgu oranı arttıkça tahmin edileceği üzere üretim süresi artmaktadır. Bu durum yüksek dolulukta üretim yapmanın daha uzun süre işçilik ve ekipman kullanıma yol açacağını göstermektedir. Üretim süresi açısından karşılaştırma yapıldığında farklı desenlerin kullanımı çarpıcı değişimlere neden olmamaktadır. Üretim sürelerinde çarpıcı değişim beklenildiği üzere malzeme dolgu oranlarının artmasıyla ortaya çıkmaktadır. Her iki üretim deseni için de %25 dolgu oranından %100 dolgu oranına göre kıyaslandığında üretim süresi yaklaşık %42 artmıştır. %25 ile %75 dolgu oranları kıyaslandığında üretim sürelerinde çarpıcı artış görülmektedir. Bu durum mukavemet ve maliyet açısından düşünüldüğünde %100 doluluk oranı ile karşılaştırıldığında eğer yeterli dayanım gösterebilirse tam dolu malzemelerin kullanımının gerekli olmadığı bir göstergesidir.

Şekil 4, üretilen numunelerin optik mikroyapı analizini göstermektedir. Üretim yönteminden dolayı katmanlar, katmanlar arası geçiş bölgeleri ve katmanlar arası boşluklar açıkça görülmektedir. Katmanlar arası boşluklar açısından optik mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde en fazla boşluk miktarının her iki desende de %25 doluluk oranına sahip numunelerde olduğu görülmektedir. Artan dolgu miktarı ile katmanlar arası boşluğun ortadan kalktığı ve katmanların sıklaştığı görülmektedir. Elde edilen görüntü

yapılan kasıtlı boşluklandırma işleminin efektif ve tutarlı olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 3. Numunelerin üretim süreleri



Şekil 4. Üretilen numunelerin optik mikroyapı fotoğrafı

3.2 Çekme testi sonuçları

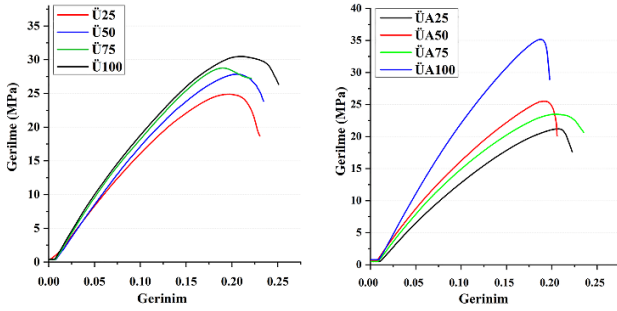
Ergiyik biriktirmeli modelleme ile üretilen PLA numunelerinin çekme testlerinin ardından maksimum çekme kuvveti, uzama miktarı, numunelerin kesit alanı ile maksimum çekme dayanımı ve yüzde uzama miktarı hesaplanmıştır (Tablo 2). Tüm numunelerde en iyi çekme dayanımı ÜA100 numunesinde 35.18 MPa olarak belirlenmiştir. İki dolgu deseni de en yüksek çekme dayanımı %100 dolu numunelerde elde edilmiştir. İki dolgu deseni de dolgu yoğunluğu arttıkça çekme dayanımı da artmıştır, ÜA dolgu deseni de bu oran daha fazladır. Dolgu yoğunluğundaki artış kesit alanını arttırdığı için maksimum kuvvet değerleri de artmıştır. Ü100 numunesinin çekme dayanımı Ü25 numunesinden ~%22 fazladır. ÜA numunelerinde ise bu oran ~%65'dir. Aynı dolgu oranları karşılaştırıldığında, ÜA100 numunesinin çekme dayanımı Ü100 numunesinden ~%15 fazladır. %25, %50 ve %75 dolgu oranlarında ise üçgen dolgu desenine sahip numunelerin çekme dayanımları daha fazladır.

Farklı dolgu oranlarına sahip üçgen ve üçlü altıgen desenli numunelerin gerilme ve gerinim eğrilerini Şekil 5'de verilmiştir. Üretim desenleri kendi içlerinde dolgu oranına göre incelendiğinde, beklenildiği üzere dolgu oranı arttıkça, numunelerin maksimum çekme gerilmesi artmıştır. Üretilen desenler birbiri ile karşılaştırıldığında ise maksimum çekme gerilmesi ve dolaylı olarak yüke dayanımın üçgen

yapılarında daha yüksek olduğu görülmektedir. %100 doluluğa sahip üçgen yapıların çekme dayanımının %100 doluluğa sahip üçlü altıgen yapılar ile eşdeğer olduğu görülmektedir. Maksimum yüke karşılık gelen deformasyon ise üçgen %100 dolgu deseninde (Ü100), üçlü-altıgen dolgu deseninde ise %100 dolgu deseninde (ÜA100) numunesinde elde edilmiştir. Bu durum üçlü altıgen yapıların süneklik açısından daha üstün olduğu göstermektedir.

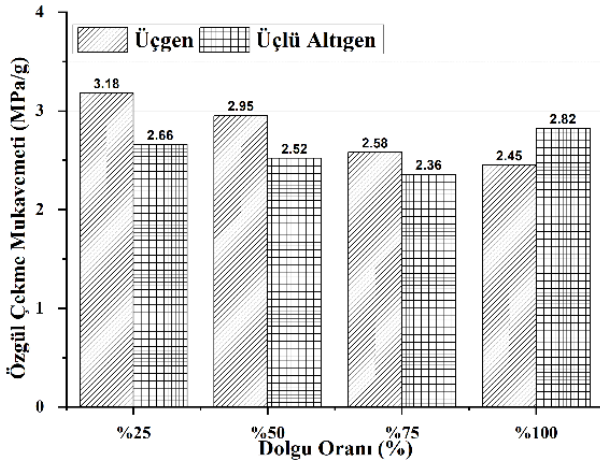
Tablo 2. Çekme testi genel sonuçları

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Numune Ağırlığı (gr)
Ü25	24.90	4.45	7.83
Ü50	27.85	4.67	9.43
Ü75	28.77	4.34	11.15
Ü100	30.49	4.79	12.44
ÜA25	21.22	4.69	7.98
ÜA50	25.52	4.39	9.64
ÜA75	23.49	4.64	11.41
ÜA100	35.18	4.28	13.09



Şekil 5. Farklı desenlerde üretilen numunelerin çekme testi gerilme-gerinim diyagramı

Çekme testinden önce numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile ölçülmüştür (Tablo 2). Numune ağırlığı tüketilen malzeme miktarı olarak da değerlendirilebilir. Dolgu yoğunluğu ve deseni tüketilen malzeme miktarını dolayısıyla maliyeti etkilemektedir. Ü25 numunesinde tüketilen malzeme miktarı 7.83 gr iken Ü100 numunesinde bu miktar %59 daha fazladır.



Şekil 6. Farklı desenlerde üretilen numunelerin özgül çekme mukavemeti

Ağırlık olarak tüketilen malzemelerin artış oranı, çekme dayanımının artış oranından daha fazladır. Maliyet ve mukavemet açısından optimum dolgu yoğunluğu ve desenini belirlemek için numunelerin maksimum çekme mukavemeti, numune kütlesine bölünerek özgül maksimum çekme mukavemetleri hesaplanmıştır (Şekil 6). Optimum değerler üçgen desende Ü25 numunesinde ~3.18 MPa/g olarak, üçlü-altıgen desende ise ÜA50 numunesinde ~2.95 MPa/g olarak hesaplanmıştır. Kullanılacak parçanın %100 dolu olması istenmediği koşullarda optimum parametreler belirlenerek maliyet azaltılabilir. Şekil 6'dan görüleceği üzere birim kütle başına dayanımda boşluklu yapılarla daha yüksek olarak elde edilebilmektedir.

3.3 Basma testi sonuçları

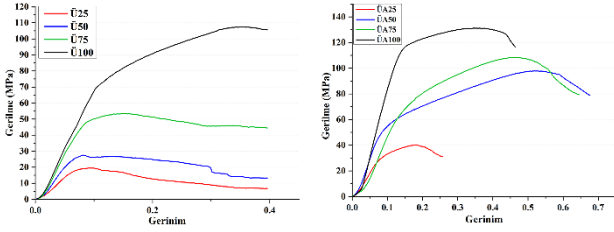
Basma testinden elde edilen deney sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Çekme dayanımlarına benzer davranışta en yüksek basma dayanımları %100 dolgu yoğunluğuna sahip numunelerde elde edilmiştir. Dolgu yoğunluğu artışı ile maksimum basma dayanımının arttığı görülmektedir. %25, %50 ve %75 dolgu oranlarında üçlü altıgen numunelerin basma dayanımı üçgen desenli numunelerden en az iki kat daha fazladır. %100 dolgu oranlarındaki basma dayanımında ise ÜA100 numunesi Ü100 numunesinden ~%22 yüksektir. Üçlü altıgen desene sahip numunelerin sıkıştırmaya karşı absorbe ettiği enerji tüm üçgen dolgu desenli dolgu oranlarındakilerdeki numunelerde fazladır. Sonuç olarak numunelerin basma dayanımlarının dolgu yoğunluğu ile birlikte dolgu deseninden etkilendiği söylenebilir.

Tablo 3. Basma testi sonuçları

Numune	Max. Basma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Numune Ağırlığı (gr)
Ü25	19.52	9.181	13.927
Ü50	27.51	8.126	20.318
Ü75	53.56	14.953	27.399
Ü100	107.52	35.165	32.668
ÜA25	40.39	17.898	14.136
ÜA50	97.89	51.953	20.948
ÜA75	108.35	45.921	28.124
ÜA100	131.21	36.205	33.155

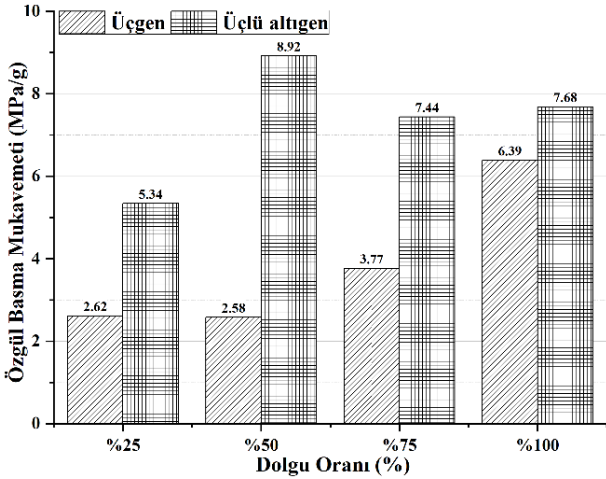
Basma testlerinden elde edilen gerilme-gerinim eğrileri Şekil 7'de verilmiştir. Görüleceği üzere en yüksek basma mukavemet değerlerine %100 dolgu oranına sahip numunelerde elde edilmiştir. Malzeme dolgu oranı düştükçe basma dayanımı düşmüştür. Desenler birbiri ile kıyaslandığında en yüksek dayanım üçlü altıgen yapılarda olduğu görülmektedir. Bu yapılarda oluşan basma performansının üçgen yapılara göre daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca üçgen yapılarda dolgu oranına bağlı olarak basma mukavemetinde çarpıcı bir düşüş gözlemlenmiştir. Üçlü altıgen yapılarda bu kritik eşik ise %25 dolgu oranına sahip olan numunelerde gözlenmiştir. Süneklik açısından kıyaslandığında artan dolgu oranı ile sünekliğin her iki üretim deseninde de düştüğü görülmüştür. Üçgen yapılar için tüm dolgu oranları benzer süneklik davranışı göstermiştir. Üçlü altıgen yapılarda ise %75 ve %50 dolgu oranlarında malzemenin daha yüksek süneklik

davranışı (%30-40) olduğu görülmektedir. Bu durumda dayanımda yapılacak bir miktar tasarıfa karşılık kütle ve süneklikten kazanım elde edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 7. Farklı desenlerde üretilen numunelerin basma testi gerilme-gerinim diagramı

Şekil 8, basma numuneleri için hesaplanan özgül basma mukavemeti değerlerini göstermektedir. Üçgen desenli yapılarda en yüksek özgül basma mukavemet değerleri %100 dolgu oranına sahip Ü100 numunesinde gözlemlenmiştir. Üçgen yapılar için özgül basma mukavemet değerleri dolgu oranı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu nedenle üçgen yapıların basma mukavemetine maruz kalacak iş parçası üretiminde kasıtlı boşluklu üretilmesinin çok mantıklı olmadığını göstermektedir. Üçlü altıgen desenli yapılar kıyaslandığında ise en yüksek özgül basma mukavemet %50 dolgu oranına sahip numunelerde elde edilmiştir. Tüm desenler ve farklı dolgu oranları kıyaslandığında en yüksek özgül basma mukavemet değeri %50 dolgu oranına sahip ÜA50 numunesinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum üçlü altıgen yapının basma kuvvetlerine daha dayanımlı olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 8. Farklı desenlerde üretilen numunelerin özgül basma mukavemeti

3.4 Eğme testi sonuçları

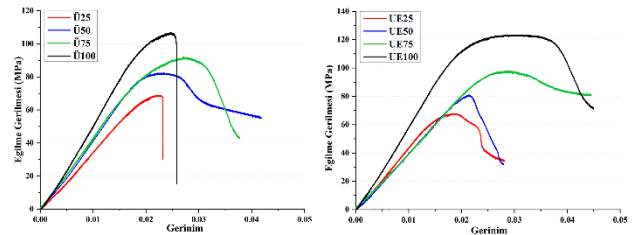
Tablo 4’de maksimum eğme mukavemeti (σ), eğme elastisite modülü (Eğme) ve üretilen numunelerin ağırlıkları verilmiştir. Numunelerin eğme mukavemetleri karşılaştırıldığında en yüksek ÜA100 numunesinde (123.49 MPa), en düşük ise ÜA25 numunesinde (68.77) belirlenmiştir. İki dolgu deseninde de dolgu oranı arttıkça eğme mukavemeti artmaktadır. Üçgen desenli numunelerde

dolgu oranı %25’den %100’e çıktığında eğme mukavemeti %55 artmıştır. Üçlü- altıgen numunelerde ise bu oran %83’tür. Farklı desenlerin aynı dolgu oranlarında eğme mukavemetleri birbirine yakındır, fakat %75 ve %100 dolgu oranlarında, üçlü altıgen desenli numunelerin maksimum yük taşıma dayanımı, üçgen desenli numunelere göre biraz daha fazladır. %25 ve %50 dolgu oranlarında ise üçgen desenli numunelerin maksimum eğme mukavemetleri daha fazladır. Numunelerin eğme rijitliği de eğme mukavemetine benzer durumda artan dolgu oranı miktarı ile artmaktadır. %100 dolgu oranlarında eğme mukavemeti artmıştır fakat kullanılan malzeme miktarı ve üretim süresi de artmıştır.

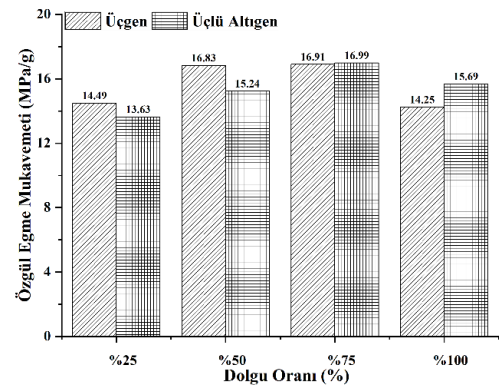
Tablo 4. Eğme testi sonuçları

Numune	Eğme gerilmesi σ (MPa)	Eğilme Rijitliği (GPa)	Ağırlık (gr)
Ü25	68.77	3.106	4.747
Ü50	82.39	3.649	4.895
Ü75	91.96	3.406	5.438
Ü100	106.84	4.329	7.498
ÜA25	67.37	3.717	4.942
ÜA50	80.91	3.796	5.308
ÜA75	97.75	3.456	5.754
ÜA100	123.49	4.318	7.872

Numunelerin eğilme gerilmesi-gerinim eğrileri Şekil 9’da verilmiştir. Görüleceği üzere maksimum eğilme gerilmesi dayanımı her iki desen grubu içinde artan dolgu oranında ve en yüksek dayanım değerleri %100 doluluktaki malzemelerde elde edilmektedir. Üretim desenleri birbirleri ile kıyaslandığında ise üçlü altıgen desen yapıların daha yüksek dayanım performansı sağladığı görülmektedir. Benzer yaklaşım süneklik açısından da üçlü altıgen desenlerin daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Farklı desenlerde üretilen numunelerin eğme testi gerilme-gerinim diagramı



Şekil 10. Farklı desenlerde üretilen numunelerin özgül eğme mukavemeti

Çekme ve basma testlerinde olduğu gibi maksimum eğme mukavemeti numune kütlesine oranlanarak özgül eğme mukavemeti değerleri hesaplanmıştır (Şekil 10). Her iki desen grubunda en yüksek özgül eğme mukavemet değerleri %75 dolgu deseninde görülmüştür. Ü75 ve ÜA75 numunelerinde sırasıyla ~16.91 MPa/g ve 16.99 MPa/g olarak hesaplanmıştır. Her iki üretim desen grubu içinde %75 doluluk oranına sahip malzeme grubunun tam dolu duruma göre daha üstün performans sağladığı görülmektedir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada PLA filament malzemeden EBM yöntemi ile farklı desen türüne ve dolgu oranına sahip malzemeler efektif olarak üretilmiştir. Üretilen numuneler üretim parametreleri, mikroyapısal ve mekanik testler (çekme, basma ve eğme) ile performansları incelenmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda raporlanmıştır.

- Üretim süresinin malzeme dolgu miktarı ile orantılı olarak arttığı ve dolaylı olarak maliyeti arttırdığı görülmüştür.

- Yapılan optik mikroyapı analizi ile kasıtlı boşluklu üretimin başarılı gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Yapılan tüm mekanik testlerde en yüksek mukavemet değerleri %100 dolgu oranlarında elde edilmiştir.

- Yapılan çekme testlerinde üçgen desen grubu için %25 dolgu oranına sahip numuneler tam dolgulu malzemeye kıyasla eşdeğer özgül mukavemet sağlarken üçlü altıgen desenli numunelerde çarpıcı performans düşmeleri tespit edilmiştir. Çekme mukavemeti açısından, üretim zamanı ve dolaylı olarak maliyet gözönüne alınarak %50 dolgu oranına sahip üçgen desenli üretilen numunelerin optimum olduğu söylenebilir.

- Uygulanan basma testleri içinse, farklı dolgu oranlarına sahip üçgen desenli üretilmiş numunelerde dolgu oranını düşümü sonrası mekanik performans keskin düşmüştür. Bu nedenle üçgen desenli numunelerin basma yükleri için efektif olmadığı düşünülmektedir. %50 dolgu oranlı üçlü altıgen desenli numune (ÜA50) en yüksek özgül basma mukavemet performansı sağlamıştır. Üretim zamanı da baz alınarak %50 dolgu oranına sahip üçlü altıgen numunenin basma mukavemeti açısından optimum olduğu söylenebilir.

- Eğme mukavemeti açısından, üçgen desenli numunelerin performansının üçlü altıgen desenli üretilmiş numunelere göre düşük olduğu gözlemlenmiştir. Her iki desen grubu için de %75 dolgu oranına sahip numunelerin en yüksek benzer özgül basma mukavemeti sergilediği görülmüştür. Maliyet açısından da düşünüldüğünde %75 dolgu oranlı numunenin (ÜA75) optimum olduğu düşünülmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %1

Kaynaklar

[1] Y. Mohseni, M. Mohseni, S. Suresh, M. Riotto, A. Jaggesar, J. Little, M. Wille and P. Yarlagaadda, Investigating impacts of FDM printing parameters and

geometrical features on void formation in 3D printed automotive components, *Materials Today: Proceedings*, 2214-7853, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.078>

[2] A. Yadav, B. Prakash, K. Dileep, S. Rao and G. Kumar, An experimental examination on surface finish of FDM 3D printed parts, *Materials Today: Proceedings*, 2214, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.088>

[3] L. Marşavina, C. Vălean, M. Mărghitaş, E. Linul, S. Razavi, F. Berto and R. Brighenti, Effect of the manufacturing parameters on the tensile and fracture properties of FDM 3D-printed PLA specimens, *Engineering Fracture Mechanics*, 274, 108766, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2022.108766>

[4] Y. Zhao, Y. Chen and Y. Zhou, Novel mechanical models of tensile strength and elastic property of FDM AM PLA materials: Experimental and theoretical analyses, *Materials & Design*, 181, 108089, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108089>

[5] O. Mohamed, S. Masood and J. Bhowmik, Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects, *Advances in Manufacturing*, 3, 42-53, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40436-014-0097-7>

[6] M. Singh, B. Singh, M. Singla and R. Kumar, Investigation of melt flow index of dual metal reinforced ABS polymer for FDM filament fabrication, *Materials Today: Proceedings*, 2214-7783, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.188>

[7] P. Singhal, R. Sujithra and D. Saritha, Effect of alternate fill pattern on mechanical properties of FDM printed PC-PBT alloy, *Materials Today: Proceedings*, 62, 3791-3799, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.470>

[8] L. Feroz, R. Raghul, M. Yogesh, V. Harshavardhan Reddy and N. Shakil, Evaluation of the polyamide's mechanical properties for varying infill percentage in FDM process, *Materials Today: Proceedings*, 68, 2509-2514, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.227>

[9] P. Romero, J. Arribas-Barrios, O. Rodriguez-Alabanda, R. González-Merino and G. Guerrero-Vaca, Manufacture of polyurethane foam parts for automotive industry using FDM 3D printed molds, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 32, 396-404, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.01.019>

[10] G. Atakok, M. Kam and H. Koc, Tensile, three-point bending and impact strength of 3D printed parts using PLA and recycled PLA filaments: A statistical investigation, *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 1542-1554, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.013>

[11] M. Venkateswar, B. Hemasunder, P. Mahadevapa Chavan, N. Dish and A. Savio, Study on the significance of process parameters in improvising the tensile strength of FDM printed carbon fibre reinforced PLA, *Materials Today: Proceedings*, 2214-7853, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.330>

- [12] E. Urquizo, E. Barocio, V. Ortigoza, R. Pipes, C. Rodriguez and A. Flores, Characterization of the Mechanical Properties of FFF Structures and Materials: A Review on the Experimental, Computational and Theoretical Approaches. *Materials*, 12, 895, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12060895>
- [13] M. Tanveer, G. Mishra, S. Mishra and R. Sharma, Effect of infill pattern and infill density on mechanical behaviour of FDM 3D printed Parts- a current review, *Materials Today: Proceedings*, 62, 100-108, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.310>
- [14] G. Dakhil, R. Salih and A. Hameed, Hameed, Influence of Infill Pattern, Infill Ratio on Compressive Strength and Hardness of 3D Printed Polylactic Acid (PLA) Based Polymer, *Journal of Applied Sciences and Nanotechnology*, 3, 1-7, 2023. <https://doi.org/10.53293/jasn.2022.4745.1141>
- [15] M. Mani, A. Karthikeyan, K. Kalaiselvan, P. Muthusamy and P. Muruganandhan, Optimization of FDM 3-D printer process parameters for surface roughness and mechanical properties using PLA material, *Materials Today: Proceedings*, 66, 1926-1931, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.422>
- [16] K. Kumar, V. Mohanavel and K. Kiran, Mechanical Properties and Characterization of Polylactic Acid/Carbon Fiber Composite Fabricated by Fused Deposition Modeling, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31, 4877-4886, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06566-7>
- [17] A. Mishra, V. Srivastava and N. Gupta, Additive manufacturing for fused deposition modeling of carbon fiber-polylactic acid composites: the effects of process parameters on tensile and flexural properties, *Functional Composites and Structures*, 3, 045007, 2021. <https://doi.org/10.1088/2631-6331/ac3732>
- [18] Y. Zhao, Y. Chen and Y. Zhou, Novel mechanical models of tensile strength and elastic property of FDM AM PLA materials: experimental and theoretical analyses, *Materials & Design*, 181, p 108089, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108089>
- [19] L. Yang, S. Li, Y. Li, M. Yang and Q. Yuan, Experimental investigations for optimizing the extrusion parameters on FDM PLA printed parts, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, p 169-182, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3784-x>
- [20] J. Floor, B. Deursen and E. Tempelman, Tensile strength of 3D printed materials: Review and reassessment of test parameters, *Materials Testing*, 60, p 679-686, 2018. <https://doi.org/10.3139/120.111203>





Rapid preconcentration and determination of Co (II) ions in aqueous medium using ultrasound assisted cloud point extraction method

Ultrason destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle sulu ortamda bulunan Co (II) iyonlarının hızlı önderiştirilmesi ve tayini

Yavuz Sürme^{1,*}, Gizem Kahve Yıldırım², Mustafa Uçan³, İbrahim Narin⁴

^{1,2,3}Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 51240, Niğde, Türkiye

¹Niğde Ömer Halisdemir University, Industrial Raw Material and Construction Materials Application and Research Center, 51240, Niğde, Türkiye

⁴Erciyes University, Faculty of Pharmacy, Basic Pharmacy Sciences, Kayseri, Türkiye

Abstract

A flame atomic absorption spectrophotometric technique was studied for the preconcentration and determination of Co²⁺ ions in trace amounts after ultrasound enhanced enrichment of its 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) complexes by cloud point extraction. The Co²⁺ ions were firstly complexed with PAN molecules at pH 4 and the complex transferred to a surfactant Tergitol NP-7 (TNP-7) rich phase with a very small volume under ultrasound waves. The surfactant rich phase was separated and dissolved by 1 mL, 1.0 M HNO₃ in ethanol prior to determination of Co²⁺ concentration by flame atomic absorption spectrophotometry. The optimization steps of ultrasound interaction time, solution pH and surfactant volumes were achieved by response surface methodology (RSM) which is a combination of statistical approaches. PAN concentration and possible interfering ions were optimized conventionally. The Co²⁺ ions were extracted only in 150 s at pH 4 quantitatively under optimum conditions (>95%). The accuracy and validity of developed ultrasound assisted cloud point extraction (UA-CPE) was granted by employing a certified reference material wastewater UME CRM 1204. The technique was applied to wastewater and natural water with satisfactory results.

Keywords: Non-heated cloud point extraction, Ultrasound, PAN, Response surface methodology, Flame atomic absorption spectroscopy

1 Introduction

Cobalt is a unique element that is the only metal ion consisting in the chemical structure of a vitamin. This metal ion centrally located in the vitamin B12 molecular structure as a complex of a corrin ring [1]. Among the heavy metals, cobalt ions are essential for human metabolism at low concentrations and also play an effective role in regulating of the pro-oxidants in blood [2]. Besides all these useful features, exposure to cobalt may cause symptoms for example failure of the nervous system, lowering the blood pressure, vomiting and paralysis. Inflammation of the lungs, lung toxicity and asthma and chest tightness are other disorders at higher concentrations of cobalt. Also, cobalt has

Öz

Eser miktardaki Co²⁺ iyonlarının 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol (PAN) komplekslerinin ultrason destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemi ile tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Co²⁺ iyonları ilk olarak pH 4'te PAN molekülleri ile kompleksleştirildi ve oluşan kompleks ultrasonik dalgalar ile küçük hacimli yüzey aktif madde Tergitol NP-7 (TNP-7) bakımından zengin faza aktarıldı. Yüzey aktif madde açısından zengin faz ayrıldıktan sonra 1 mL 1.0 M HNO₃ etanolde çözülmüş ve ardından alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile Co²⁺ konsantrasyonu belirlenmiştir. Ultrason etkileşim süresi, çözelti pH'sı ve yüzey aktif madde hacimlerinin optimizasyon adımları istatistiksel yaklaşımların bir kombinasyonu olan yüzey yanıt yöntemi (RSM) ile gerçekleştirilmiştir. PAN konsantrasyonu ve olası girişim yapan iyonların etkisi geleneksel olarak optimize edilmiştir. Co²⁺ iyonları sadece 150 saniye içerisinde pH 4'te optimum koşullar altında kantitatif olarak (>%95) ekstrakte edilmiştir. Geliştirilen ultrason destekli-bulutlanma noktası ekstraksiyonu (UA-CPE)'nin doğruluğu ve geçerliliği, sertifikalı referans malzeme atıksu UME CRM 1204 kullanılarak sağlanmıştır. Yöntem, atık su ve doğal sulara tatmin edici sonuçlarla uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Isıtılmadan bulutlanma noktası ekstraksiyonu, Ultrason, PAN, Yanıt yüzey yöntemi, Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi

defined as a potential carcinogen by The International Agency for Research on Cancer (IARC) [3]. Total Co²⁺ concentration in freshwater should not exceed 4 µg/L and 110 µg/L respectively to protect from chronic toxic effects and acute toxic effects [4]. Cobalt is generally used to produce corrosion-resistant, heat-resistant and other specific alloys and steels in many industries such as electronic manufacturing, nuclear power plants, pigments, electroplating, metallurgical industry and mining, etc. Tons of wastewater containing Co²⁺ ions are released from these industries. Directly discharged wastewaters without any treatment method contaminates the environment nature and relatively harms the living organisms [5]. Therefore,

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ysürme@ohu.edu.tr (Y. Sürme)

Geliş / Received: 22.02.2024 Kabul / Accepted: 16.04.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1441334

determination of cobalt pollutions in waters may be considered as a key point to avoid such serious problems. Pre-treatment of samples in which the analytes are in low concentrations such as preconcentration methods are of prime importance for their separations and determinations. The common treatment methods for enrichment, separation and removal of metal ions in aqueous samples are adsorption, ion exchange, membrane separation, ultrafiltration, chemical precipitation, coagulation, nanofiltration and flocculation [6]. In last few decades, analytical chemists focused on more reliable, faster and greener methods in separation science. A surfactant-based new and alternative technique for extraction and preconcentration of analytes called “the cloud point extraction” (CPE), which involves a micelle mediated phase separation [7].

The CPE namely, cloud point extraction is a simple, efficient, low cost and environmentally friendly extraction method with high enrichment factor and receiving attention for only requires a very small amount of chemicals. CPE is based on separation of two phases involving the micelle phase whom aggregation of the surfactant rich micelles in a very small volume and aqueous phase including the matrix and aqua, above a temperature and surfactant concentration. This allows the preconcentration of the organic substances and/or heavy metal ions from aqueous samples into the surfactant rich phase [8].

In recent researches, using of ultrasound in analytical separation methods resulted with developing some ultrasound-assisted extraction techniques. The ultrasound energy can accelerate some of the reactions and some extraction processes by increasing the interaction rate between the species involved in extraction media.

Ultrasound assisted cloud point extraction (UA-CPE) is also one of improved CPE techniques. In this improved method, basic principles of cloud point extraction (CPE) combined with the benefits of ultrasound especially in the clouding phenomena of the CPE process occurred under ultrasonic waves to accelerate the reactions of micelle forming. Ultrasonic waves also improve dispersion of surfactant rich phase and aqueous phase in CPE while reducing the process duration. Consequently, the target analytes can be separated and preconcentrated more precise and faster [9,10].

The UA-CPE method performed with ultrasound support and without heating, was used for the first time in this research for the determination of Co with PAN ligand and TNP-7 surfactant. Using ultrasound waves in CPE is a new approach for this preconcentration technique [11,12].

2 Material and methods

2.1 Apparatus

The metal concentrations were measured by a double beam flame atomic absorption spectrophotometer (Shimadzu UV-160 A, Kyoto, Japan). Ultra-sonication was applied by an AXUY-06LAB model ultrasonic bath (Alex Machine, İstanbul, Türkiye) and the phase separation experiments were conducted by a NUVE brand centrifuge (NF 400, Nuve,

Ankara, Turkey). The acetylene-air flow rates were adjusted to obtain the highest Co^{2+} absorbance.

2.2 Reagents and solutions

All the chemicals used in UA-CPE experiments were obtained from Sigma–Aldrich (Missouri, USA) and Merck (Darmstadt, Germany) brands. The chemicals were in analytical grade and used without additionally purification. The pH arrangements were made by using buffer solutions containing appropriate couples of citric acid, ammonia, sodium dihydrogen phosphate/phosphoric acid/ disodium monohydrogen phosphate solutions. The complexing agent PAN was prepared as $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ aqueous solution by dissolving the pure solid in 5 mL of ethyl alcohol. The surfactant source was a non-ionic nonylphenoethoxylate (2% (w/v) TNP-7), its cloud point temperature is 20°C , and the density is 1.044 g cm^{-3} (DOW, Midland, USA). Co^{2+} stock solution (1000 mg L^{-1}) was prepared from pure $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solid. The metal solutions used in the experiments were prepared by dilution of 1000 mg L^{-1} stock cobalt solution.

2.3 UA-CPE procedure

1.0 mL of $5 \text{ } \mu\text{g/mL}$ Co^{2+} analyte solution was added on to centrifuge tube containing 5.0 mL citrate buffer (pH 4) and 0.25 mL (from $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in ethanol) complexing agent PAN was added to this mixture and shaken for 30 seconds for complexation. Finally, 1.0 mL of non-ionic surfactant TNP-7 was added to this mixture up to 50 mL of total volume by distilled water. The ultrasonic waves (420 W, 32 kHz) were applied to resultant mixture at 25°C for 2 min. After clouding, phases were separated by centrifugation (4 min) at 4000 rpm. Then the supernatant was removed by decantation. The surfactant-rich phase was dissolved by 0.5 mL of 1.0 M HNO_3 in ethanol. Dissolved solution was diluted to 2 mL by 1.0 M aqueous HNO_3 solution and absorbance of Co^{2+} metal ions were obtained by flame atomic absorption spectrometer measurements (FAAS). All experiments were conducted as triplicate.

3 Results and discussions

The UA-CPE method was optimized by response surface methodology (RSM) which is a combination of statistical approaches to optimize the analytical processes in which the response is analysed by significant variables.

3.1 Response surface methodology of UA-CPE

In the RSM method, the optimum conditions of selected variables can simultaneously be determined by using the least number of analysis. The Box-Behnken Design (BBD) is a one of the most effective method in multivariate optimization. BBD is a quadratic design in which the experimental points are located in the centre and the middle of the edges of a cube [13]. For this purpose, BBD was adopted for the main optimization steps of our UA-CPE experiments. Multi-variable quadratic regression fitting analysis was performed for Co^{2+} recovery (%) by UA-CPE using analysis of variance (ANOVA) and RSM was performed by using a statistical software. The mathematical relationship of the Co^{2+} recovery (%) against solution pH,

surfactant volume and ultrasound time is shown by Equation (1).

$$\begin{aligned} \text{Co}^{2+} \text{ recovery (\%)} &= +95,60 + 20,13A + 23,63B \\ &+ 16,50C + 20,25AB + 19,00AC \quad (1) \\ &+ 18,00BC - 30,68A^2 - 32,68B^2 \\ &- 26,93C^2 \end{aligned}$$

As a sum of Figure 1, the solution pH is a critical factor in UA-CPE method especially if the method involves chelating metal chelation or metal-ligand complexation in which pH strongly affect the extraction efficiency. Figure 1a and Figure 1b approve this phenomenon. The effect of pH on the UA-CPE technique was studied for pH 2.0–8.0. Figure 1-

a and b represents that the recovery of cobalt ions raised to a quantitative value (98 %) at pH. The recovery values slightly changed after pH 4. Above pH 5, Co^{2+} recoveries were over 90 %. Lower recovery values of Co^{2+} ions are observed between pH 2.0 and pH 4. On the other hand, when the solution pH values were 4.0 and higher, quantitative recovery values were obtained. This allows the technique to applicate real samples up to pH 8.

The ANOVA table of Co^{2+} recovery (%) (Table 1), the adjusted R^2 of 09994 and predicted R^2 of 0.9968 were in reasonable agreement. The precision measures the signal to noise ratio and when this value is bigger than 4, it is desirable. Our ratio of 117.12 indicates an adequate signal. Consequently, this model can be used to navigate the design space.

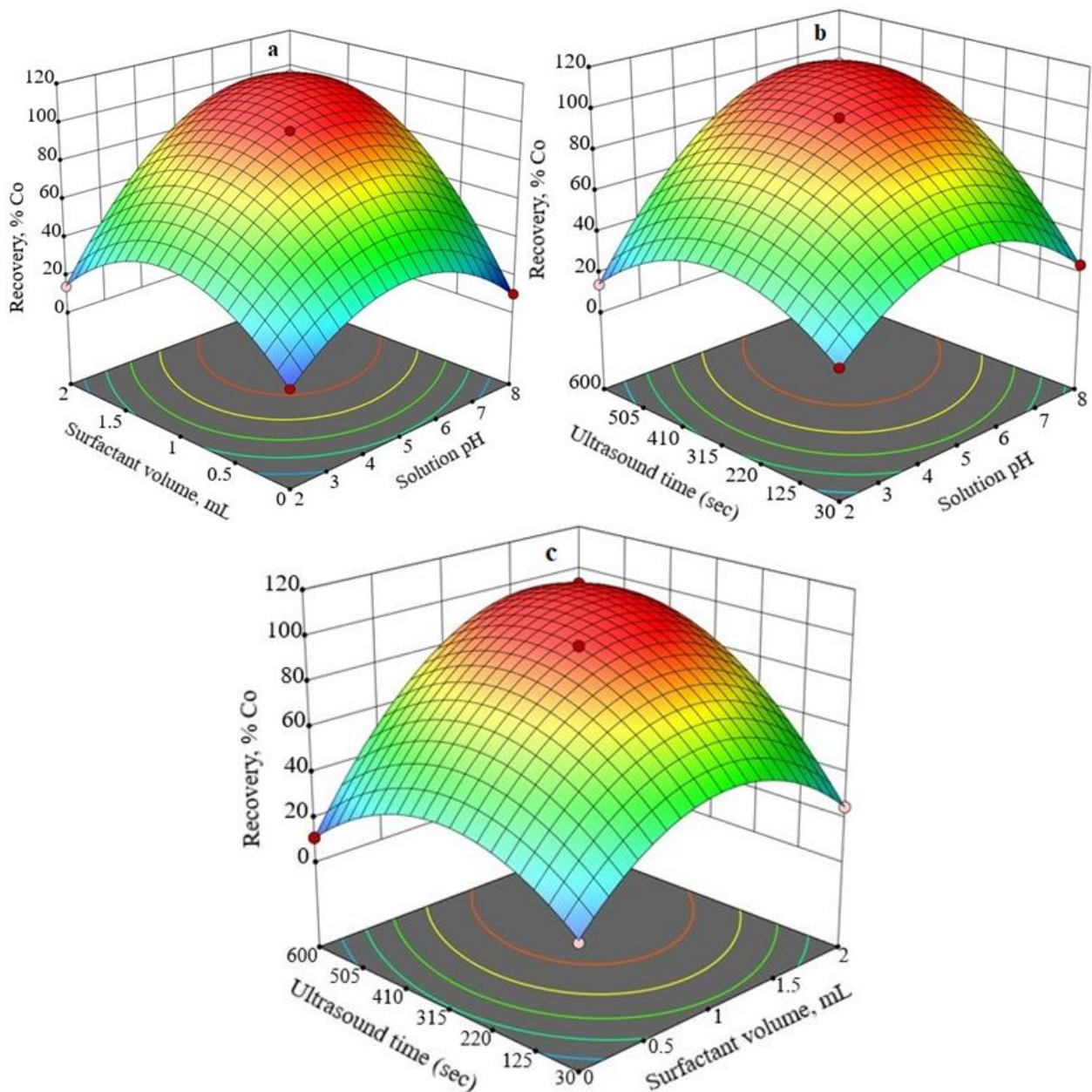


Figure 1. Three-dimensional surface response diagram of Co^{2+} recovery in terms of solution pH (a,b), ultrasound time (b,c), and surfactant volume (a,c)

Table 1. Analysis of variance for the fitted quadratic model for optimization parameters of UA-CPE

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-Value	p-value	
Model	26564.49	9	2951.61	3203.30	< 0.0001	significant
A-Solution pH	3240.13	1	3240.13	3516.41	< 0.0001	
B-Surfactant conc.	4140.50	1	4140.50	4493.57	< 0.0001	
C-Ultrasound time	1953.13	1	1953.13	2119.67	< 0.0001	
AB	1640.25	1	1640.25	1780.12	< 0.0001	
AC	1444.00	1	1444.00	1567.13	< 0.0001	
BC	1260.25	1	1260.25	1367.71	< 0.0001	
A ²	3929.69	1	3929.69	4264.78	< 0.0001	
B ²	4529.85	1	4529.85	4916.12	< 0.0001	
C ²	3080.85	1	3080.85	3343.56	< 0.0001	
Residual	6.45	7	0.9214			
Lack of Fit	5.25	3	1.75	5.83	0.0607	not significant
Pure Error	1.20	4	0.3000			
Cor Total	26570.94	16				
			R2			0.9998
			Adj R2			0.9994
			Pred R2			0.9968
			Adeq Precision			117.12

According to Table 1, the F-value of the model was 3203.3 that implies the model is significant. The P-values in Table 1 are less than 0.0500 that indicate model terms are also significant. These results make the model terms A, B, C, AB, AC, BC, A², B², C² significant. The lack of fit F-value of 5.83 which is not significant and implies there is a 6.07% chance that a lack of fit.

The graphical relationship between recovery of Co²⁺ versus surfactant volume/solution pH, ultrasound time/solution pH and ultrasound time/surfactant volume was evaluated using response surface methodology (RSM). The three dimensional graphics were given in Figure 1 based on the proposed model's equation (Equation 1).

The CPE and UA-CPE procedures are similar with each other but ultrasonic waves are in UA-CPE are used to enhance and reduce the time in the process involving reactions and clouding phenomena. The enhancement effect of sonication process between 30 to 600 s on the UA-CPE technique was shown in Figure 1b and Figure 1c. The recovery values of Co²⁺ dramatically raised by ultrasound at 150 s application time. Recoveries were quantitative and stable at higher sonication times. This means the ultrasound waves enhance 1- the complex formation between Co²⁺ and PAN molecules, 2- micelle formation of TNP-7 monomers and 3- phase transfer of the Co²⁺-PAN complexes from aqueous phase to surfactant rich phase [14].

Formation of micelles and becoming 'cloudy' of a surfactant solution is simply based on the surfactant concentration. When the concentration of a surfactant is raised in an aqueous solution, the non-ionic surfactant monomers starts to become insoluble and this aggregation is called as micelles. In the micelle formation the dielectric constant of water decreases and water acts as a weak solvent for the hydrophilic parts of the non-ionic surfactants. This behaviour leads to aggregation of monomers as micelles and

a certain phase separation between the micellar and aqueous phases [15]. The non-ionic surfactant TNP-7 has a low critical micelle concentration (CMC) about 20 °C and chosen as micelle source for our UA-CPE experiments. The effect of TNP-7 concentration on the recovery of Co²⁺ was analysed between 0–2.0 mL (from 2% w/v stock solution) and the recovery results were given in Figure 1a and Figure 1c. The recovery values increased up to 97 % Co²⁺ at 1.0 mL surfactant volume and slightly decreased with the increase of surfactant volume. The low recovery values before 1.0 mL of surfactant volume can be related to inadequate micelle formation.

Consequently, 1.0 mL of surfactant volume, 150 s of sonication time and pH 4 values were chosen as optimum conditions for UA-CPE method.

3.2 Effect of PAN concentration

The effect of PAN concentration on the separation efficiency of UA-CPE method and preconcentration of Co²⁺ ions were analysed in detail. The complete formation of Co²⁺-PAN complex strongly depends on the PAN sufficient concentration in the extraction medium. For this purpose, the PAN volume was studied between 0 to 0.50 mL (from 1x10⁻³ M stock solution) and the recovery values were given in Figure 2.

Figure 2 claims that the UA-CPE recovery of Co²⁺ ions were raised up to 96% when the PAN volume was 0.25 mL (in 50 mL test tube), and remained stable after this value. Accordingly, 0.25 mL of PAN volume was selected as optimum for studied UA-CPE experiments.

3.3 Interfering Ions

Some of the ions rather than the analyte-Co²⁺ for our experiments- in real aqueous sample solutions are the matrix or interfering ions. These ions especially the metal ions may affect the Co²⁺-PAN, complexation reaction resulting with

performance losses in proposed UA-CPE process. The tolerable levels of matrix ions on the enrichment and determination of cobalt ions defined as having a lower error of 10%. Table 2 shows the effect of interfering ions on the recovery of Co^{2+} by proposed UA-CPE.

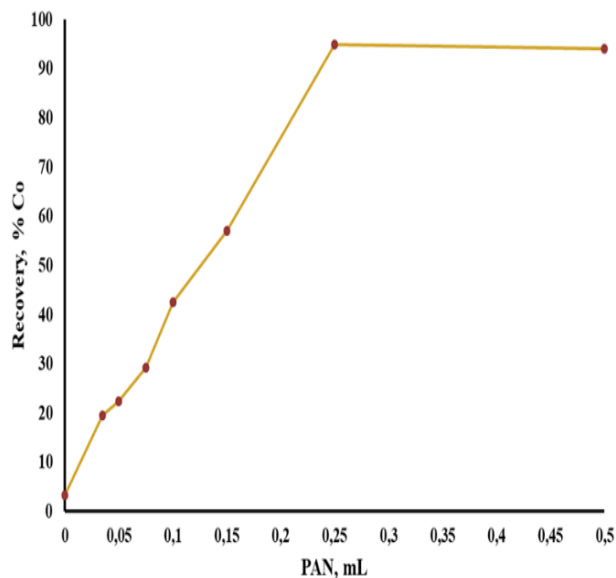


Figure 2. Effect of PAN volume on the recovery of Co^{2+} by UA-CPE

Table 2. Effects of possible interfering ions on the UA-CPE of Co^{2+}

Matrix Ions	Tolerable Conc. (mg/L)	Co^{2+} Recovery (%)
Na^+	500	98 ± 3
K^+	500	97 ± 2
Ca^{2+}	100	96 ± 2
Mg^{2+}	25	95 ± 3
Fe^{2+}	25	95 ± 4
Fe^{3+}	25	95 ± 4
Al^{3+}	25	95 ± 2
Mn^{2+}	25	96 ± 2
Cu^{2+}	50	95 ± 4
Cd^{2+}	50	96 ± 2
Ag^+	50	98 ± 3
Cl^-	500	98 ± 3
NO_3^-	500	98 ± 3
SO_4^{2-}	500	97 ± 2

According to Table 2, common anions and cations have no significant interfering effect on the proposed UA-CPE method.

3.4 Analytical figures of merit

Analytical characteristics of the proposed UA-CPE technique were evaluated for LOD (limit of detection), LOQ (limit of quantitation) and PF (preconcentration factor). The LOD and LOQ values were calculated according to the utility of $3 \times S_{\text{blank}}/m$ and $10 \times S_{\text{blank}}/m$ equations, respectively, where m is the slope of the calibration curve. The linear calibration graph Co^{2+} was obtained according to the optimized UA-CPE technique.

The correlation coefficient (R^2) for Co^{2+} was 0.9996, and this value is considered to be the evidence of high sensitivity of the optimized procedure. The LOD and LOQ of the UA-CPE method were determined as 2.9 and $9.7 \mu\text{g/L}$ of Co^{2+} . The ratio of sample volume before and after preconcentration is described as PF was calculated as 25.

3.5 Analytical eco-scale (Greenness)

The evaluation of proposed UA-CPE technique in the context of green chemistry was achieved by AGREE (Analytical GREENness Metric calculator) [16] and the obtained results were given in Figure 3.

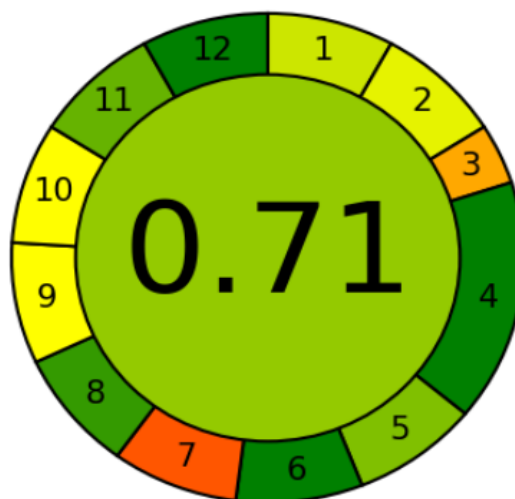


Figure 3. Pictogram of the AGREE metric for the proposed UA-CPE technique

According to AGREE pictogram, green, yellow, and red colours indicate the 12 different parameters of the method by scoring from 0 to 1. Final colour and score of the proposed technique is given in the middle [17]. The AGREE score of the UA-CPE technique was 0.71 and the colour was close to green. The number three was about the positioning of the measurement device and the number seven was concerning the amount of waste. According to these results the method can be accepted as a green technique.

3.6 Analysis of certified reference material and real samples

The accuracy of the studied UA-CPE technique was evaluated by the analysis of a certified standard reference material (UME-CRM 1204, "Elements in wastewater"). Applicability of the UA-CPE technique was tested on natural water, wastewater and tap water samples. Measurements were given in Table 3 and Table 4 respectively.

Table 3. Determination of Co^{2+} in certified reference material

Certified reference materials	Certified value (mg/L)	Co Found (mg/L)	Recovery, %
UME CRM 1204	0.419	0.40 ± 0.01^a	95.4 ± 2

^aMean \pm standard deviation

Table 4. Determination of Co²⁺ in real water samples

Samples	Added (µg)	Found (µg)	Recovery, %
Tap water	-	BDL	-
	2.0	1.92±0.05 ^a	96±2.8
	4.0	3.85±0.18	96±4.6
Natural spring water	-	BDL	-
	2.0	1.94±0.06	97±3
	4.0	3.92±0.07	98±4
Factory wastewater	-	1.41±0.04	-

^aMean ± standard deviation BDL: Below detection limit

Table 3 proves that the precision and accuracy of the proposed UA-CPE method is valid. On the other hand, the applicability of the UA-CPE technique was tested by using different real water samples and the recovery values were quantitative according to Table 4. The Co²⁺ concentration of the wastewater sample was found as 1.41±0.04 µg (in 45 mL of sample) according to proposed UA-CPE method.

4 Conclusions

A fast and simple ultrasound assisted cloud point extraction technique (UA-CPE) was optimized for the preconcentration and determination of Co²⁺ ions as its PAN complex in aqueous solutions. Experimental studies revealed that using a 1.0 mL of surfactant under 150 s of sonication allowed to recovery of 97 % of Co²⁺ ions at pH 4. The Co²⁺ metal ions were successfully separated and determined in different matrix. The UA-CPE technique procedure showed its effectiveness in the determination of cobalt ions from certified reference material and real water samples.

Acknowledgement

Authors thank to NiğdeÖmerHalisdemir University Scientific Research Projects Unit for the supporting and funding of this research by the Project Number of **FMT 2023/5-BAGEP**.

In the articles accepted for publication after the evaluation, if any, the institution, project, person, etc. information should be specified in this section.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 16%

References

- [1] R. E. Davis, Clinical Chemistry of Vitamin B₁₂. Advances in Clinical Chemistry, 24, 163-216, 1985. [https://doi.org/10.1016/S0065-2423\(08\)60273-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2423(08)60273-5).
- [2] M. H. Salmani, M. H. Ehrampoush, H. Eslami and B. Eftekhar, Synthesis, characterization and application of mesoporous silica in removal of cobalt ions from contaminated water. Groundwater for Sustainable Development, 11, 100425-100434, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100425>.
- [3] M. H. Dehghani, K. Yetilmezsoy, M. Salari, Z. Heidarinejad, M. Yousefi and M. Sillanpää, Adsorptive removal of cobalt(II) from aqueous solutions using multiwalled carbon nanotubes and γ-alumina as novel adsorbents: Modelling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network. Journal of Molecular Liquids, 299, 112154-112168, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112154>.
- [4] Technical Report – Water Quality Guidelines for Cobalt. https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/water-quality-guidelines/approved-wqgs/cobalt_tech.pdf, Accessed 26 March 2024.
- [5] G. Wang, Y. Zhang, S. Jiang, X. Ma and B. Wei, Removal and recovery of cobalt from Co(II)-containing water samples by dithiocarbonylpolyethyleneimine. Separation and Purification Technology, 251, 117338-117347, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117338>.
- [6] R. Wang, L. Deng, X. Fan, K. Li, H. Lu and W. Li, Removal of heavy metal ioncobalt (II) from wastewater via adsorption method using microcrystalline cellulose–magnesium hydroxide. International Journal of Biological Macromolecules, 189, 607-617, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.156>.
- [7] S. Mandal and S. Lahiri, A review on extraction, preconcentration and speciation of metal ions by sustainable cloud point extraction. Microchemical Journal, 175, 107150-107167, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107150>.
- [8] X. Zhou, Y. Gao, Q. Zhang, X. Li and H. Li, Cloud point extraction coupled with ultrasound-assisted back-extraction for determination of trace legacy and emerging brominated flame retardants in water using isotopic dilution high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. Talanta, 224, 121713-121722, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121713>.
- [9] S. Yang, X. Fang, L. Duan, S. Yang, Z. Lei and X. Wen, Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for copper coupled with spectrophotometric determination. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 148, 72-77, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.129>.
- [10] N. R. Biata, G. P. Mashile, J. Ramontja, N. Mketi and P. N. Nomngongo, Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination. Journal of Food Composition and Analysis, 76, 14-21, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.11.004>.
- [11] L. Nyaba and P. N. Nomngongo, Determination of trace metals in vegetables and water samples using dispersive ultrasound-assisted cloud point-dispersive μ-solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Food Chemistry, 322, 126749-126757, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126749>.

- [12] P. D. Motikar, P. R. More and S. S. Arya, A novel, green environment-friendly cloud point extraction of polyphenols from pomegranate peels: a comparative assessment with ultrasound and microwave-assisted extraction, 56(6), 1014-1025, 2021. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1746969>.
- [13] D. Mahmoodnezhad and A. Taheri, Development of a new methodology for determination of Cd, Ni, and Co at trace levels by mixed ultrasonic-assisted cloud point/solid phase extraction in micro micellar media: Optimization through response surface methodology. Journal of Food Composition and Analysis, 111, 104594-1044606, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104594>.
- [14] X. Wen, Y. Zhang, C. Li, X. Fang and X. Zhang, Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and ultrasound-assisted cloud point extraction for trace selenium coupled with spectrophotometric determination. SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 123, 200-205, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.074>.
- [15] D. Duraimurugan, L. Mathuri, J. Indulekha, R. Anantharaj and A. Arunagiri, Performance evaluation of Tergitol NP-7 and Triton X-114 for the removal of crystal violet using cloud-point extraction. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 30(2), 189-198, 2016. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2143>.
- [16] F. Pena-Pereira, W. Wojnowski and M. Tobiszewski, Analytical GREENness metric approach and software. Analytical Chemistry, 92, 10076-10082, 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887>.
- [17] Q. Salamat and M. Soylak, Novel reusable and switchable deep eutectic solvent for extraction and determination of curcumin in water and food samples. Talanta, 269, 125401-125410, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125401>.





Enhancing wave function collapse algorithm for procedural map generation problem

Prosedürel harita oluşturma problemi için dalga fonksiyonu yığılma algoritmasının geliştirilmesi

Osman Büyükşar¹ , Doğan Yıldız^{2,*} , Sercan Demirci³ 

^{1,3} Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye
² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye

Abstract

In this study, the Improved Map Generation Algorithm (IMGA) method is presented to improve traditional methods in procedural map creation. Traditional procedural map generation techniques using noise generation exhibit shortcomings in the consistent composition of a real map with its uniformly distributed features. On the other hand, procedural map creation techniques that use wave function collapse require that some map pieces already exist to create a map. The observed disadvantages were eliminated by using a hybrid technique with the designed IMGA method. The developed algorithm is similar to real maps in terms of the distribution of map regions, does not need 3D model parts, and performs map creation operations without increasing the algorithm's time complexity. The evaluation of IMGA was carried out by coding the method into the Unity game engine.

Keywords: Procedural terrain generation, Wave function collapse, Noise, Algorithm.

1 Introduction

Recently, there has been a substantial escalation in the dimensions and details of maps within the gaming industry. Therefore, the process of designing and modeling extended maps requires a more extensive investment [1, 2]. While the option to counter this by opting for smaller or less intricate maps exists, such a choice is deemed unfavorable due to its potential to curtail gameplay duration.

Creating maps and terrains can be achieved by applying procedural content generation techniques. This approach involves using algorithmic generation mechanisms instead of manual content creation. Procedural content generation (PCG) finds utility in producing diverse forms of content, spanning from three-dimensional models and textures to animated sequences and auditory elements. This methodology has gained substantial traction across different domains, notably in the domains of gaming and cinematic production, facilitating the efficient generation of substantial volumes of content. Illustrative instances of its

Öz

Bu çalışmada, prosedürel harita oluşturma alanındaki geleneksel metotları geliştirmek amacıyla Geliştirilmiş Harita Oluşturma Algoritması (Improved Map Generation Algorithm, IMGA) metodunu sunulmuştur. Gürültü üretme yöntemini kullanan geleneksel prosedürel harita oluşturma teknikleri, düzgün dağılmış özellikleriyle gerçek bir haritanın tutarlı bileşiminde eksiklikler sergiler. Öte yandan dalga fonksiyon çöküşü kullanan prosedürel harita oluşturma teknikleri ise harita oluşturabilmek için harita parçalarının bir kısmının hâlihazırda bulunmasını gerektirmektedir. Tasarlanan IMGA metoduyla hibrit bir teknik kullanılarak gözlemlenen dezavantajlar giderilmiştir. Tasarlanan algoritma, harita bölgelerinin dağılımı açısından gerçek haritalara benzeyen, 3D model parçalarına ihtiyaç duymayan ve harita oluşturma işlemlerini algoritma zaman karmaşıklığını arttırmadan gerçekleştirmektedir. IMGA'nın değerlendirilmesi ise, metodun Unity oyun motoruna kodlanması ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Prosedürel harita oluşturma, Dalga fonksiyonu yığılma, Gürültü, Algoritma.

implementation can be observed in gaming titles like "No Man's Sky," "Terraria," and "Minecraft," as well as in cinematic productions such as "The Lord of the Rings" and "Avatar."

PCG has gained significant attention in academic studies as well. These studies have been directed toward enhancing established PCG methodologies, aiming to yield superior content outcomes with reduced computational overhead. Conventional techniques for procedural content generation include noise generation [3], cellular automata [4], replacement grammars [5], optimization algorithms [6, 7], and neural networks [8]. Unlike AI-driven models like WASPAS and GANs, which have gained attraction for their ability to produce terrain resembling real-world geography, particle swarm optimization (PSO) [6] offers a distinct advantage in its capacity to provide finer-grained control over the generation process. While AI models often yield impressive results, their reliance on complex algorithms sometimes leads to less malleable terrain, limiting flexibility

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: dogan.yildiz@omu.edu.tr (D. Yıldız)

Geliş / Received: 16.09.2023 Kabul / Accepted: 26.04.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1361413

for modifications such as generating neighboring tiles. While PSO excels at providing control and adaptability, it may require extensive parameter tuning for better results.

PCG can be categorized into subtopics based on the specific type of content being generated. One such subcategory is procedural terrain generation (PTG), which involves the creation of terrains through various methodologies. A prominent and pervasive technique uses a digital elevation map (DEM) to utilize terrain objects. A DEM comprises a two-dimensional grid containing elevation values within designated grid cells. The generation of a DEM employs diverse algorithms, among which neural networks and noise generation algorithms hold significance. Noise generation, recognized for its prevalence, comprises a range of algorithms differing in quality, memory demands, and processing speed. These algorithms are the diamond-square algorithm, Worley noise, value noise, simplex noise, and Perlin noise [9].

The studies use noise generation with a combination of other techniques because noise alone results in uniform terrain without special features when used as a DEM. In a recent investigation by [10], noise generation is enriched through the implementation of octaves applied to Perlin noise. While the introduction of octaves introduces intricacy to the resultant maps, it is noted that features remain evenly dispersed across larger scales. An alternative strategy involves the integration of biomes to shape maps that align with specific biome boundaries [11]. It is worth noting that while this approach demands higher computational resources, it effectively mitigates the uniformity observed in maps generated solely through noise techniques.

In the modern era, driven by the rapid progress of Artificial Intelligence (AI), there have emerged instances of terrain and game level generation employing machine learning models like WASPAS and General Adversarial Networks (GANs) [8, 12]. Notably, the utilization of satellite imagery for training GAN models and subsequently generating DEMs has gained popularity, primarily due to its capacity to yield maps resembling real-world geographical layouts [8, 13, 14]. However, while the outcomes derived from AI models indeed offer enhanced terrain, a notable limitation is their need for more direct control over the terrain generation process. Consequently, the generated terrains become less malleable and pose challenges when attempting modifications such as generating neighbor tiles.

Erosion-based simulation has also emerged as a noteworthy approach to generating terrain that resembles actual landscapes [15, 16]. For instance, Jacob Olsen's research leveraged noise generation algorithms alongside erosion simulation techniques to enhance the authenticity of the generated terrain. Furthermore, hydrology-based methodologies have been explored, yielding comparable outcomes [17, 18]. The result has been the creation of maps that closely mimic real-world topographies. However, due to their foundation in noise-based techniques, these generated terrains face challenges in terms of malleability to suit designer preferences. Additionally, their applicability to infinitely scalable real-time maps is constrained as they struggle to produce coherent neighboring maps.

Conversely, [19] presents an approach for terrain generation that adheres to constraints defined by designers. Their methodology employs terrain reasoning agents, which operate under the influence of designer-specified constraints to produce terrains. Consequently, this method yields algorithms subject to designer control; however, the outcomes deviate significantly from real-world terrains regarding resemblance.

The core problem lies in the fact that procedural maps generated using noise algorithms yield outcomes characterized by uniformity and even distribution, a departure from the intricate variations found in real-world terrains. In contrast, GANs yield more favorable results; however, their effectiveness is confined to maps boasting extensive training data. Furthermore, even after training, these models remain incapable of generating infinitely expansive terrains automatically because they can't generate neighbor maps.

Recently, a novel procedural generation technique called "wave function collapse" has emerged, circumventing the limitations observed in preceding methodologies, which are practical design constraints. This algorithm operates by taking an input map and generating content following the provided input. Research studied in [20] underscores the feasibility of customizability within this method, enabling user-driven modifications. Furthermore, a study in [21] demonstrates the algorithm's capability to execute while imposing specific states on predetermined cells. This evidence substantiates the method's potential to generate maps on a chunk-by-chunk basis, leveraging pre-defined forms of adjacent chunks [21]. Additionally, the algorithm displays an aptitude for producing more structured maps, as highlighted in the investigation by [22]. Nonetheless, it is noteworthy that this algorithm needs pre-modelled tiles provided by the user to facilitate content generation.

Cellular automata, the prominent method in procedural content generation, shares similarities with the wave function collapse technique and has been extensively explored over the years. A notable study introduces the utilization of layered cellular automata to generate structured and intricate maps [23]. However, a drawback of this approach is its susceptibility to falling into repetitive patterns since the underlying rule is predefined.

This study presents an algorithm for procedural terrain generation that exhibits captivating terrain formations and possesses scalability without reliance on pre-established tiles while maintaining real-time computational efficiency. The main contributions of this study can be summarized as follows:

- We introduce a hybrid approach that can be used with different noise generation algorithms and wave function collapse algorithms for further work in the field of terrain generation
- Unlike conventional methods such as wave function collapse and GAN-based algorithms, our approach is free from predefined 3D models, datasets, or any prior data.

- The terrains generated allow for customizations according to user preferences, distinguishing them from maps generated using conventional noise and GAN methods.

2 Material and method

2.1 Perlin noise

Perlin noise is a noise generation algorithm recognized for producing gradient noise, characterized by its smoothly varying values [3, 24]. This technique establishes a lattice of randomly oriented unit-length vectors across distinct directions. Subsequently, an interpolation procedure is applied among these unit vectors. At any given coordinate within a grid cell, the noise value is approximated by evaluating the dot product involving the displacement vectors of the respective grid cell corners and their corresponding unit-length gradient vectors. The resultant dot products are further subject to interpolation, yielding the final Perlin noise value.

2.1.1 Octaves

Perlin noise, in its standalone form, represents a uniform texture and lacks natural variability. To introduce a more intricate and authentic character, supplementary layers of noise are incorporated through octave summation along with the fundamental noise layer. These additional layers, termed octaves, are generated by multiplying the frequency of the Perlin noise with a factor greater than one while simultaneously adjusting the amplitude by a factor less than one. The cumulative outcome produces an octave endowed with distinct noise characteristics. In the context of generating DEMs, this aggregated noise contributes to the refinement of DEM quality, imbuing it with heightened intricacy and detail.

2.2 Wave function collapse

Wave function collapse (WFC) is a texture generation algorithm engineered to produce a texture akin to a provided input texture. Maxim Gumin developed it, and the algorithm was first made publicly accessible as a GitHub repository in 2016 through an initial implementation [25]. The pseudo-code of the base WFC algorithm is shown in Algorithm 1.

Algorithm 1: Base WFC Algorithm

- 1 Initialize cell grid
- 2 **while** there are cells to collapse
- 3 Select a cell to be collapsed
- 4 Collapse the selected cell
- 5 Update neighbour cells

The WFC algorithm starts by constructing a grid with cells set to superposition. Subsequently three steps are iterated for each cell, until there is no cells remain in superposition state. The primary step involves the identification of a cell hosting the minimal count of potential states, often referred to as the cell exhibiting the lowest

entropy. Following this, a state is arbitrarily chosen from the possible states affiliated with the designated cell. After

establishing the cell's state, neighboring cells undergo updates according to the selected state. This cascade of updates extends to the neighbors' own neighbors, persisting until no further alterations to the potential states of neighboring cells are feasible.

2.3 Proposed method

The core problem is that the use of noise in DEM results in uniform terrain with evenly distributed features; the WFC algorithm is much more promising than the noise generation algorithm, but it necessitates the use of pre-designed tiles and adopts a tile-by-tile approach in generating the DEM. As a consequence of this approach, the resulting terrain exhibits visible tile boundaries, detracting from its resemblance to real-life landscapes. Hence, our goal with this proposed method is to generate expansive terrains that closely resemble real-life landscapes. We aim to achieve this without the uniform characteristics commonly associated with terrains generated using noise algorithms and without relying on pre-designed tiles, a requirement in the case of WFC.

By incorporating Perlin noise, we prevent the need for pre-modeled tiles and leverage its capacity to generate terrain. To rectify the issue of terrain uniformity and likeness to existing maps, we introduce a region map generated using a tailored wave function collapse algorithm. This map serves as a blueprint for adapting the terrain based on distinct region values, thereby reducing uniformity. Notably, this approach heightens the fidelity of the generated map by emulating real-world terrain characteristics, as regions are delineated in alignment with neighboring features. Ultimately, our approach sets itself apart from noise-based generated maps due to its distinct topographical regions and non-uniform nature. It also distinguishes itself from WFC-generated maps by eliminating discernible tile boundaries and negating the necessity for predefined tile models. Our proposed method, the Improved Map Generation Algorithm (IMGA), executes the steps in Figure 1. The pseudo-code of this algorithm is illustrated in Algorithm 2.

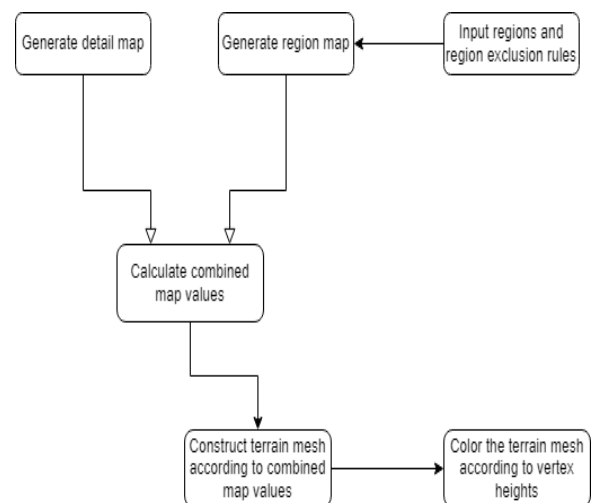


Figure 1. The proposed IMGA algorithm steps

Algorithm 2: Improved Map Generation Algorithm (IMGA)

Input: Mesh colors, region heights and exclusion rules

Output: Terrain mesh

- 1 *Generate base map with noise generation*
 - 2 *Generate region map with modified WFC based on cluster factor criteria.*
 - 3 *Procedure CombineMaps()*
 - 4 *Construct a mesh with the combined map*
 - 5 *Paint the map according to the point heights*
-

Procedure: CombineMaps()

Input: baseMap, regionMap, regionMapRatio

Output: combinedMap

```
1 Interpolate(start, end, t){
2   return (end - start) * t + start
3 }
4 scale ← baseMap.length / regionMap.length
5 for (every point (x, y) in baseMap):
6   point ← baseMap[x,y]
7   point *= 1 - regionMapRatio
8   region ← point.regionCell()
9   if (x MOD scale < scale / 2):
10    if (region.leftNeighbor is none):
11     point += regionMapRatio * region.value
12    else:
13     i ← 2 / (scale - 1) * (x MOD scale)
14     point += regionMapRatio * Interpolate(region.leftNeighbor.value, region.value, i) / 2
15   else:
16    if (region.rightNeighbor is none):
17     point += regionMapRatio * region.value
18    else:
19     i ← -2 / (scale - 1) * (x MOD scale) + 2
20     point += regionMapRatio * Interpolate(region.rightNeighbor.value, region.value, i) / 2
21   if (y MOD scale < scale / 2):
22    if (region.bottomNeighbor is none):
23     point += regionMapRatio * region.value
24    else:
25     i ← 2 / (scale - 1) * (y MOD scale)
26     point += regionMapRatio * Interpolate(region.bottomNeighbor.value, region.value, i) / 2
27   else:
28    if (region.topNeighbor is none):
29     point += regionMapRatio * region.value
30    else:
31     i ← -2 / (scale - 1) * (y MOD scale) + 2
32     point += regionMapRatio * Interpolate(region.topNeighbor.value, region.value, i) / 2
33   baseMap[x,y] ← point
33 return baseMap
```

In the initial phase, a pseudo-random generator (C# UnityEngine CoreModule) is used as a seed for the Perlin noise generation algorithm to generate a base noise with dimensions of 240 units in width and length. Subsequently, another three Perlin noise maps are generated, featuring higher frequency and lower amplitude than the maps before them. Following this, these maps are summed together. This way, we generated a fractal noise, which forms the foundational basis for our subsequent procedures.

The second phase consists of generating the region map. Unlike the base map, which has 240 cells with one-unit length each, the region map has 24 cells with ten units in width and height. This alteration allows individual cells within the region map to exert influence over more extensive areas than the base noise map we generated using the Perlin noise approach. In the context of crafting a coastal or island-themed map, three key regions are introduced: mountainous, terrestrial, and aquatic. Corresponding height values of 0.9, 0.5, and 0.1 are assigned to these regions, respectively. A stipulation is imposed to foster the creation of a region map resembling shorelines or islands where no cell of a mountainous region should share a border with a cell of an aquatic region, and vice versa. In addition to the base WFC algorithm, a cluster factor is introduced, significantly influencing the cells' selection. Specifically, when a given cell finds itself encompassed by neighboring cells belonging to the same region, it is inclined to adopt the identity of those neighboring cells' regions. A predefined cluster factor value determines the extent of this influence. By applying this mechanism during the process of region assignment, the resultant map exhibits a tendency towards forming localized clusters of regions. This aspect contributes to the emergence of coherent and concentrated region areas within the generated map.

To combine the noise and region maps, the procedure CombineMaps() is executed. The lines from 5 to 34 will be executed for every point on the map.

First, the point value is squashed to reduce the influence of the detailed map on the final combinedMap values (line 7). Then, the corresponding region for the given point is stored (line 8). This region is used to access the neighboring region values for the interpolation process. In the next step, a section of the region where the given point is located must be determined to determine the region value (lines 9-32). Suppose the index x corresponds to the left part of the region area the interpolation is made with the left region cell value (lines 10-14). In that case, the interpolated value is added on top of the base map value. If the index x corresponds to the right part of the region, the interpolation is made with the right region cell, then the interpolated value is added on top of the base map value (lines 16-20). The current region value is used alone if there is no neighboring cell to interpolate (lines 10-11 and 16-17). At the end of line 20, the interpolation for the x -axis is complete, and the interpolation for the y -axis is calculated in a similar way, but checking for bottom and top instead of left and right (lines 22-32). Finally, the calculated point is updated (line 33).

Figure 2 illustrates these sections for a single region cell. The reason for this separation is that the interpolation formula and the neighboring region cell to be interpolated change depending on which section of the region the point is located in. Initially, the interpolation for the x -axis is calculated (lines 9-20), and following that, the interpolation for the y -axis is calculated (lines 21-32). These procedures are evaluated on top of the base map value when calculated to produce the final value for that given point.

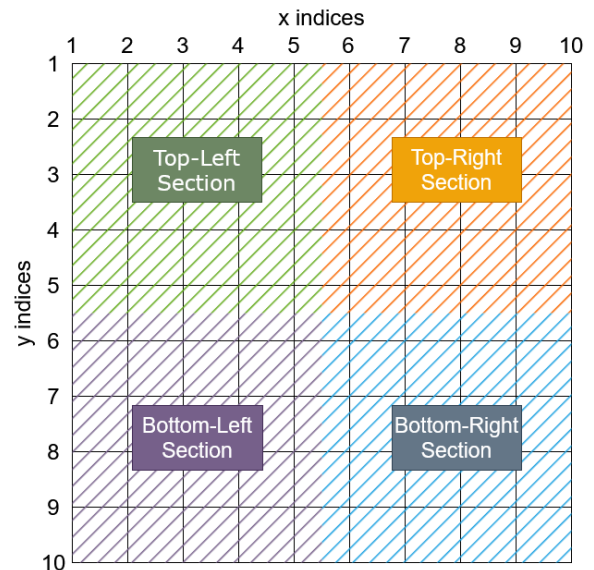


Figure 2. Illustration of four sections for a single region cell

To aid in visual understanding, Figure 3 shows the process of combining the maps for a single axis where the base map is 1000 units in total length and 250 units in length for a single region.

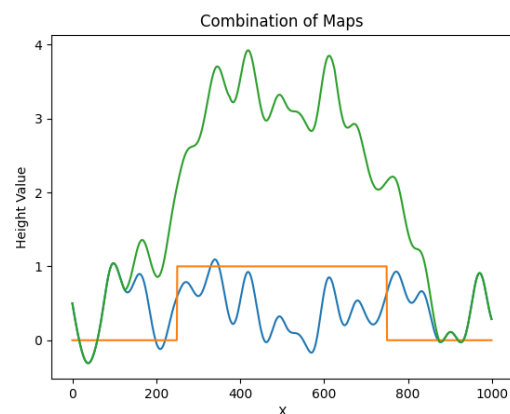


Figure 3. 1D representation of combining base map and region map

Once the computation for each point is completed, a terrain mesh object is generated, mirroring the array's dimensions. A mesh object in this context serves as a three-dimensional depiction of the terrain, encompassing its

constituent vertices. The values previously computed and combined in the map are employed as a Digital Elevation Model (DEM) for constructing the terrain. Essentially, these combined map values are utilized as vertex heights and are subsequently imparted to the mesh object. Provided in Figure 4 is an overhead illustration that mirrors the fundamental indexing process for terrain meshes, which commences from the upper left corner and progresses downward and to the right. This diagram utilizes black numerical annotations to represent vertex indices, while red numbers are employed to denote triangle indices.

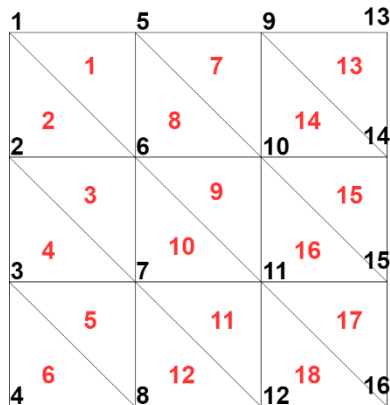


Figure 4. Vertex and triangle indexes for a 3 by 3 terrain mesh

When heights are applied to the vertexes of the mesh by using a DEM, a terrain with the elevation values of the DEM is constructed. A terrain hill constructed by applying a mountain DEM is illustrated in Figure 5.

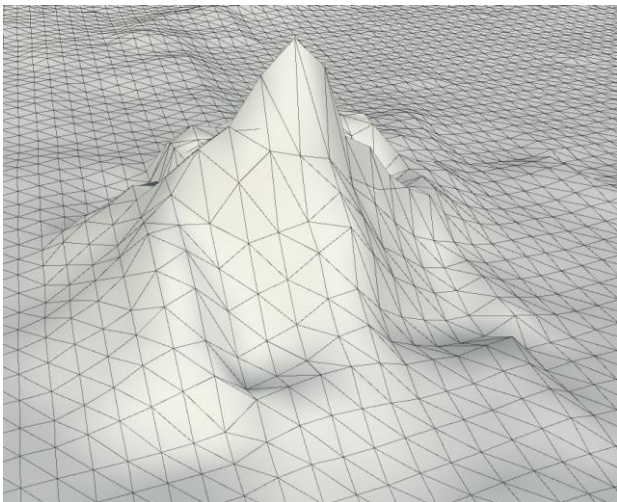


Figure 5. Small mountain constructed by using a DEM

Subsequently, the vertices of the map undergo a process of coloration based on their respective heights. The elevation range of the terrain, extending from its minimum to maximum height, is partitioned into distinct regions, each associated with a unique color. The color assigned to a particular vertex is determined by the region it belongs to.

In alignment with the objective of capturing island and shoreline aesthetics, the chosen color palette comprises blue to signify the sea, yellow to denote shores, green for forests, dark brown representing mountains, and white symbolizing snow. The colored representation of the mountain introduced in Figure 5 is showcased in Figure 6, providing a visual portrayal of the mountain using the designated color scheme.

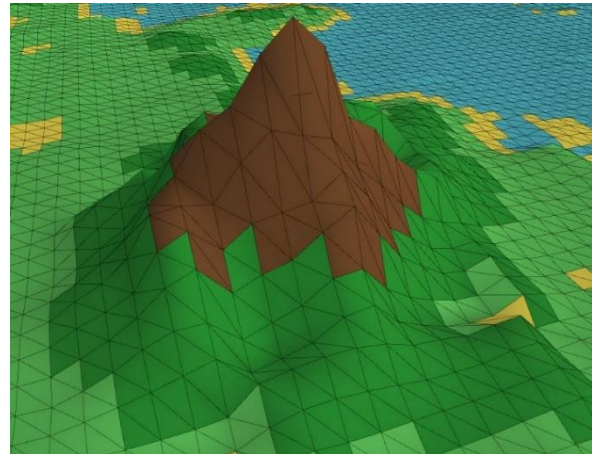


Figure 6. Small mountain painted according to vertex heights

2.3.1 Layout and structure of the map

The map generated by the IMGGA process introduces enhanced structure through the implementation of neighbor exclusion rules, a heightened ratio of region map to detail map influence during their combination, and a cluster factor influencing neighboring region selection.

An increased combined ratio signifies that the region map exerts a more pronounced influence on the final map compared to the detailed map. As a result of this heightened influence, the configuration of the map is predominantly shaped by the values from the region map, effectively outlining the map's overall layout.

Conversely, the incorporation of neighbor exclusion rules serves to instill a sense of organization within the constructed regions, imparting a semblance to real-world geographical patterns.

The cluster factor plays a pivotal role in determining region selection based on the prevalence of dominant regions among neighboring vertices. By manipulating this factor, the clustering of similar or identical regions is intensified during the process of region map generation.

3 Simulation results

We integrated the IMGGA procedure into the Unity game engine for execution. The map generation process is performed on a laptop with an Intel i7 9750h CPU and 16GB of RAM. The dimensions of the generated maps are set at 240 units in width and 240 units in length. The duration required to generate each map falls within the range of 0.5 to 0.7 seconds.

During the region map generation phase, only one constraint is upheld: the prevention of adjacency between water regions and mountain regions. The selection of the

region map to noise map ratio is fixed at 1.4, signifying that region map values wield 1.4 times greater influence compared to the base map values within the final map outcomes. In conjunction with this, a clustering factor of 0.7 is designated, indicating that neighboring regions are 70% more inclined to match.

To enable meaningful comparisons, the map generated using the wave function collapse algorithm employs region height values for the construction of a mesh. This way, the algorithm is executed without the need for pre-designed tiles.

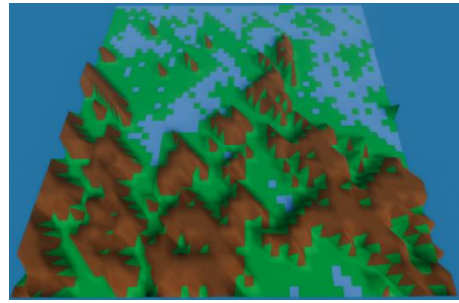


Figure 9. Procedural map generated with region map which is generated by Wave Function Collapse Algorithm



Figure 7. Procedural map generated with IMGAs

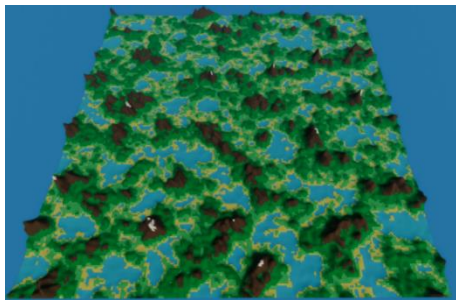


Figure 8. Procedural map generated with Perlin Noise Algorithm

Figures 7, 8, and 9 illustrate insights into maps generated through distinct algorithms. Notably, the map depicted in Figure 7 emerges from the IMGAs approach, while the one in Figure 8 is a product of the Perlin Noise method. In contrast, the map showcased in Figure 9 stems from a region map generated by the wave function collapse algorithm. Comparing Figures 7 and 8, it is evident that the proposed IMGAs technique yields a map of uneven characteristics in contrast to the Perlin noise-generated map, which presents a more uniform appearance. Furthermore, the map portrayed in Figure 7 exhibits a discernible organizational structure due to the application of rule-based generation, setting it apart from the Perlin noise counterpart. Conversely, the map resulting from the wave function collapse algorithm, as depicted in Figure 9, requires a substantial 2-second interval for generation. This lag in real-time generation efficiency is noteworthy, especially given that the map's size is smaller than a quarter of the maps generated using IMGAs and Perlin noise methods.

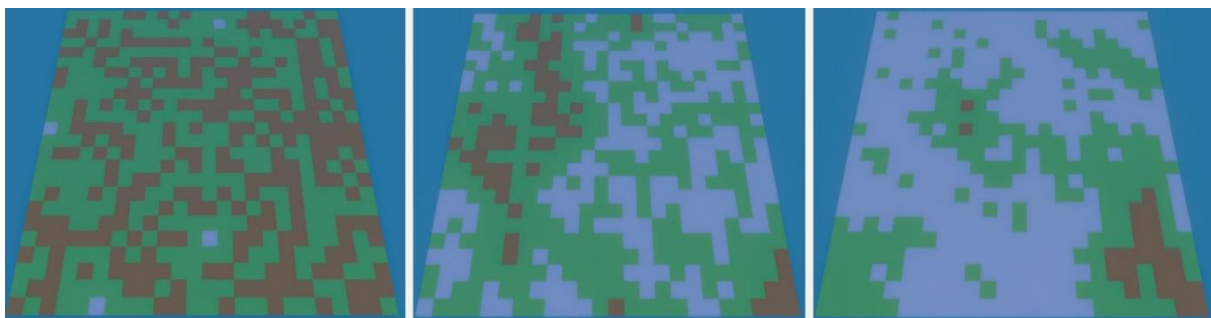


Figure 10 Region maps generated with cluster factors of 0.4, 0.62 and 0.84 from left to right



Figure 11. Maps generated with region map / base map ratio of 0.3 , 0.6 and 0.9 from left to right

Displayed in Figure 10 are region maps generated using varying cluster factor values of 0.4, 0.62, and 0.84, progressing from left to right. The cluster factor parameter contributes to map clustering, its impact growing as the value increases. The leftmost image in Figure 10 portrays a map predominantly featuring land and mountain regions. This observation aligns with the constraint that prevents water regions from neighboring mountainous regions, resulting in the generation of maps predominantly characterized by mostly land regions when the cluster factor is set to an extremely low value. Although the low values impact negatively, values starting from 0.6 generate maps that contribute to the overall structure.

Figure 11 illustrates maps generated under different conditions of the region map to base map ratio. This ratio determines the extent to which region map values influence the final map; higher values amplify the impact of region map values. The depicted ratio values in the images are 0.3, 0.6, and 0.9, progressing from left to right. Notably, lower ratio values lead to final maps that exhibit a more remarkable resemblance to maps generated purely by noise algorithms. Conversely, when the ratio becomes excessively high, the resulting map tends to resemble tile-based maps, indicating a reduction in the influence of natural variations present in noise-based maps. It is noted that extremely low or extremely high values yield maps that closely resemble either solely the base map or solely the. In contrast, intermediate values lead to enhanced map quality.

4 Discussions and conclusions

This study introduces an innovative hybrid approach for procedural terrain generation, effectively addressing the limitations inherent in using Perlin noise and wave function collapse algorithms. The proposed method overcomes the shortcomings associated with each of these approaches. Noise generation lacks the structure and characteristics of an interesting map, but its computational cost is low. On the other hand, WFC provides structure in its map through neighbor constraints, but it is computationally high and needs predefined models to work with. Our proposed approach eliminates uniformity by combining the generated map with a modified WFC. It is computationally lower than pure WFC since the algorithm uses the WFC as a region map generator, which has a much smaller cell count than the actual map.

The strengths and weaknesses of this study can be discussed as follows:

- Unlike GANs and erosion simulations, our algorithm operates without the need for training or simulation, and it can be parallelized to achieve near real-time terrain generation.
- In comparison to maps generated solely through Perlin noise, our method produces more diverse maps with structured layouts. Additionally, it eliminates the necessity for manually crafted tiles, offering a significant advantage over the wave function collapse algorithm.

- The techniques and methodologies utilized in this study facilitate the generation of neighboring terrains, a capability lacking in current state-of-the-art map generation using GANs.
- The abstract parameters render the algorithm challenging to configure.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 17%

References

- [1] R. M. Smelik, K. J. De Kraker, T. Tutenel, R. Bidarra, and S. A. Groenewegen, A survey of procedural methods for terrain modelling. In Proceedings of the CASA Workshop on 3D Advanced Media In Gaming And Simulation (3AMIGAS), pp. 25-34, Amsterdam, The Netherlands, 2009.
- [2] M. Hendriks, S. Meijer, J. Van Der Velden, and A. Iosup, Procedural content generation for games: A survey. ACM Transactions on Multimedia Computing, Communications, and Applications (TOMM), 9 (1), 1-22, 2013. <https://doi.org/10.1145/2422956.2422957>.
- [3] K. Perlin, Improving noise. In Proceedings of the 29th annual conference on Computer graphics and interactive techniques, pp. 681-682, San Antonio Texas, USA, 2002.
- [4] C. Adams, H. Parekh, and S. J. Louis, Procedural level design using an interactive cellular automata genetic algorithm. In Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference Companion, pp. 85-86, Berlin, Germany, 2017.
- [5] R. Zmugg, W. Thaller, U. Krispel, J. Edelsbrunner, S. Havemann, and D. W. Fellner, Procedural architecture using deformation-aware split grammars. The Visual Computer, 30, 1009-1019, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00371-013-0912-3>
- [6] De Pontes, R. G., Gomes, H. M., and Seabra, I. S. R., Particle swarm optimization for procedural content generation in an endless platform game. Entertainment Computing, 43, 100496., 2022. <https://doi.org/10.1016/j.entcom.2022.100496>
- [7] Volz, V., Naujoks, B., Kerschke, P., and Tušar, T., Tools for landscape analysis of optimisation problems in procedural content generation for games. Applied Soft Computing, 136, 110121., 2023. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2023.110121>
- [8] C. Beckham, and C. Pal, A step towards procedural terrain generation with gans. arXiv preprint, arXiv:1707.03383, 2017. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1707.03383>
- [9] T. J. Rose, and A. G. Bakaoukas, Algorithms and approaches for procedural terrain generation-a brief review of current techniques. In 2016 8th International Conference on Games and Virtual Worlds for Serious Applications (VS-GAMES). pp. 1-2, Barcelona, Spain, 2016.

- [10] F. Gürler and E. Onbaşıoğlu, Applying Perlin noise on 3D hexagonal tiled maps. In 2022 International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT), pp. 670-673, Ankara, Turkey, 2022.
- [11] R. Fischer, P. Dittmann, R. Weller and G. Zachmann, AutoBiomes: procedural generation of multi-biome landscapes. *The Visual Computer*, 36, 2263-2272, 2020. <https://doi.org/10.1007/s00371-020-01920-7>
- [12] A. Petrovas and R. Bausys, Procedural video game scene generation by genetic and neutrosophic WASPAS algorithms.. *Applied Sciences*, 12(2), 772, 2022. <https://doi.org/10.3390/app12020772>
- [13] E. Panagiotou and E. Charou, Procedural 3D terrain generation using Generative Adversarial Networks. arXiv preprint arXiv:2010.06411, 2020. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2010.06411>
- [14] A. Wulff-Jensen, N. N. Rant, T. N. Møller and J. A. Billeskov, Deep convolutional generative adversarial network for procedural 3D landscape generation based on DEM. In *Interactivity, Game Creation, Design, Learning, and Innovation: 6th International Conference, ArtsIT 2017, and Second International Conference*, pp. 85-94, Heraklion, Crete, Greece, 2017.
- [15] J. Olsen, Realtime procedural terrain generation. 2004.
- [16] G. C. Backes, T. A. Engel, and C. T. Pozzer, Real-Time Massive Terrain Generation using Procedural Erosion on the GPU. In *Proceedings of 17th Brazilian Symposium on Computer Games and Digital Entertainment (SBGames)*, pp. 675-678, Foz do Iguaçu, Brazil, 2018.
- [17] H. Zhang, D. Qu, Y. Hou, F. Gao and F. Huang, Synthetic modeling method for large scale terrain based on hydrology. *IEEE Access*, 4, 6238-6249, 2016. [10.1109/ACCESS.2016.2612700](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2016.2612700)
- [18] J. D. Gènevaux, É. Galin, E. Guérin, A. Peytavie and B. Benes, Terrain generation using procedural models based on hydrology. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, 32(4), 1-13, 2013. <https://doi.org/10.1145/2461912.2461996>
- [19] J. Doran and I. Parberry, Controlled procedural terrain generation using software agents. *IEEE Transactions on Computational Intelligence and AI in Games*, 2(2), 111-119, 2010. [10.1109/TCIAIG.2010.2049020](https://doi.org/10.1109/TCIAIG.2010.2049020)
- [20] T. S. L. Langendam and R. Bidarra, miWFC-Designer empowerment through mixed-initiative Wave Function Collapse. In *Proceedings of the 17th International Conference on the Foundations of Digital Games*, pp. 1-8, Athens, Greece, 2022.
- [21] Q. E. Morris, Modifying Wave function collapse for more complex use in game generation and design. *Computer Science Honors Theses*. USA, 2021.
- [22] S. Alaka and R. Bidarra, Hierarchical Semantic Wave function collapse. In *Proceedings of the 18th International Conference on the Foundations of Digital Games*, pp. 1-10, Lisbon, Portugal, 2023.
- [23] Wu, Z., Mao, Y., and Li, Q., Procedural game map generation using multi-leveled cellular automata by machine learning. In *Proceedings of the 2nd International Symposium on Artificial Intelligence for Medicine Sciences*, pp. 168-172. <https://doi.org/10.1145/3500931.3500962>
- [24] K. PERLIN, An image synthesizer. *ACM Siggraph Computer Graphics*, 1985, 19 (3), 287-296. <https://doi.org/10.1145/325165.325247>
- [25] Gumin, M. 2016. Wave Function Collapse Algorithm (Version 1.0) [Computer software]. <https://github.com/mxgmn/WaveFunctionCollapse>, Accessed: 15 September 2023





Conversion of chicory to valuable chemical LA and by-products with LABSA and BSA

Hindibanın LABSA ve BSA katalizörleri ile değerli kimyasal LA ve yan ürünlere dönüştürülmesi

Özge Biçer^{1,*} , Nihal Üremek Cengiz² 

^{1,2} Ege University, Department of Chemical Engineering, 35040, İzmir, Türkiye

Abstract

This work examined the hydrothermal breakdown of biomass into platform chemicals, including acetic acid (AA), formic acid (FA), 5-hydroxy methyl furfural (5-HMF), and levulinic acid (LA). Chicory was selected as feedstock because of its high potential to produce valuable chemicals. Reactions were performed with BSA (benzenesulfonic acid) and LABSA (linear alkyl benzene sulfonic acid) as sulfonic acid catalysts. The studies were conducted with different catalyst concentrations (100, 300, and 600 mM) for 110 minutes at 200 °C with a biomass-to-solvent ratio of 1g/25 mL. The variation of product yield and composition on parameters such as time, sulfonic acid concentration, and type of catalyst were investigated. The maximum levulinic acid yields in wt.% achieved through the experiments of this study were 22.65 wt.% (9.05 g/L) for 600 mM BSA and 85.93 wt.% (34.37 g/L) for 600 mM LABSA at 200 °C.

Keywords: Chicory, Levulinic acid, Biomass, Sub-critical water

1 Introduction

The decrease in fossil resources and environmental concerns has increased the need to research chemical production from renewable resources. Biomass is considered as a potential feedstock to obtain valuable chemicals from renewable resources, therefore its utilization in chemical synthesis carries importance.

Plant biomass is a complex and diverse material consisting of various components that are of interest for producing platform chemicals such as levulinic acid (LA). These components can be broadly categorized as polysaccharides (such as cellulose, hemicellulose, starch, inulin, chitin, etc.), lignin, protein, and extractives [1]. Through the hydrolysis of polysaccharides, monosaccharides like glucose and fructose can be obtained [2]. The initial step in the synthesis of LA involves the acid-catalyzed dehydration of monosaccharides to produce 5-HMF. LA is obtained through the subsequent rehydration of 5-HMF, with formic acid being co-produced as the side product [3]. LA is a highly desirable chemical intermediate for the synthesis of synthetic liquid fuels, valuable chemicals, and polymers. It is considered a promising

Öz

Bu çalışmada biyokütle levulinik asit, 5-hidroksi metilfurfural, formik asit ve asetik asit gibi değerli kimyasallara hidrotermal dönüşümü araştırılmıştır. Değerli kimyasalların üretimi amacıyla yüksek potansiyeli sebebiyle hindiba biyokütle olarak seçildi. Reaksiyonlar, sülfonik asit katalizörleri olarak BSA (Benzensülfonik asit) ve LABSA (Doğrusal alkil benzen sülfonik asit) varlığında gerçekleştirildi. Deneysel, 110 dakikalık bir reaksiyon süresinde, 200°C sıcaklıkta, 1g/25mL biyokütle/çözücü oranında ve değişen katalizör konsantrasyonlarında (100, 300 ve 600 mM) yapılmıştır. Ürün verimi ve bileşiminin zaman, sülfonik asit konsantrasyonu ve katalizör türü gibi parametreler ile ilişkisi araştırıldı. Bu çalışmada elde edilen maksimum levulinik asit verimi olarak, 200°de 600 mM BSA için ağırlıkça %22.65 (9.58 g/L) ve 600 mM LABSA için ağırlıkça %85.93 (34.37 g/L) elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Hindiba, Levulinik asit, Biyokütle, Kritik altı su

product derived from biomass by the Biomass Program of the US Department of Energy, owing to its unique chemical structure containing active ketonic and carboxylic functional groups [4].

LA finds extensive applications in the production of resins, solvents, polymers, and chemical intermediates. It is also a crucial ingredient in the manufacturing of spices, cosmetics, pharmaceuticals, pesticides, and fungicides [5]. With its bi-functional group comprising a carboxylic acid and a ketone, both possessing active acidic hydrogens, LA exhibits high reactivity and versatility for various chemical reactions and transformations [6]. It can be involved in esterification, redox, substitution, and condensation reactions which make it a valuable platform chemical [7]. Some compounds that can be synthesized from LA include, gamma-valerolactone, and levulinic esters which are produced through hydrogenation of LA, angelica lactone, diphenolic acid, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-butanediol and, 1,4-pentanediol [7,8]. Furthermore, LA acts as a feedstock for the synthesis of liquid hydrocarbon fuels through various catalytic pathways [8]

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: nihal.cengiz@ege.edu.tr (N. Üremek Cengiz)
Geliş / Received: 23.02.2024 Kabul / Accepted: 01.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1442011

Numerous studies have been conducted in the literature regarding the production of LA from various feedstocks and biomass. Signoretti categorized these studies from three different generations of biomass as basically food crops, non-food crops, and algae [2]. Antonetti et al. [9] classified research on this field based on the employed catalyst systems in the catalytic conversion of cellulose and biomass they reviewed four types of catalyst systems, homogeneous mineral acids, and salts in water, heterogeneous catalysts in water which are also employed in C₆ sugars [10]. Homogenous mineral acid catalysts such as HCl, H₂SO₄, HNO₃, and H₃PO₄ are widely used in the oldest methods and the highly efficient catalysts for sugar decomposition into LA [9–12].

Zheng et al. performed a study on LA synthesis from corn stalks using FeCl₃ as the catalyst [13]. The highest yield of LA achieved was 48.89% (concentration of 16.14 g/L) at 180 °C with 0.5 mol/L FeCl₃. Qing et al. investigated the production of LA from corncobs using tin tetrachloride (SnCl₄) as the catalyst. The highest LA yields obtained at temperatures of 170, 180, and 190 °C were 65.81%, 68.34%, and 69.50%, respectively, achieved within 36, 26, and 24 minutes. The results indicated that the reaction time required to achieve maximum yields decreased significantly with increasing temperature [4].

Cheng et al. studied glucose conversion to LA over a solid acid catalyst. They utilized CH₃-SBA-15-SO₃H as a catalyst and γ -valerolactone as the solvent for the conversion. The hydrothermal experiments were conducted at temperatures between 140 and 180°C. The highest yield of LA (60 mol%) was achieved in 150 minutes at 180°C [11]. Weiqi and Shubin [15] investigated the conversion of glucose to LA using various homogeneous Brønsted acids or Lewis acids in a batch reactor system. They explored the synergistic catalytic effect of mixed acid systems consisting of Brønsted and Lewis acids. Among the systems tested, the H₃PO₄-CrCl₃ system showed optimal performance. A maximum LA yield of 54.24% was obtained in 100 % glucose conversion at 170 °C for 240 min.

In this study, the aim is to investigate the reaction yields and product composition of the acid-catalyzed hydrolysis process of chicory. Chicory is a promising biomass due to its high content of carbohydrates such as inulin. Inulin is hydrolyzed and decomposed into structural units which are fructose and glucose in an acidic medium. So, it is a significant alternative raw material in LA and HMF production [16,17]

Specifically, the goal of this research is to investigate the potential of BSA and LABSA as a catalyst for biomass conversion to LA and the effects of their different concentrations on the reaction yields. BSA and LABSA are novel catalysts that have comparable catalytic performance with mineral acids and are less corrosive. From an environmental point of view using sulfonic acid catalysts provides an advantage in this manner. The selection of chicory as the biomass type and its interaction with aromatic sulfonic acid catalysts makes this study original, as there are a few studies in the literature that focus on the acidic hydrolysis of real biomass with a sulfonic acid catalyst.

Exploring the potential of these catalysts and process configurations can contribute to the development of economically viable and sustainable pathways for the synthesis of LA from biomass. The findings provide valuable insights for further research and development in this field, intending to commercialize LA as a platform chemical for a wide range of applications.

An optimization process was performed by using Response surface methodology (RSM). The analysis of variance (ANOVA) test was conducted to evaluate the influence of independent variables (catalyst type, catalyst concentration, and reaction time) on the LA yield, which is the dependent variable using Minitab software. Optimization of the process is significant to produce LA at higher concentrations and it decreases the cost of the refining process.

2. Material and method



Figure 1. The reactor system

2.1 Materials

In this study, chicory was selected as biomass feedstock. Experimental runs were carried out in the presence of BSA (Benzenesulfonic acid) and LABSA (Linear alkyl benzene sulfonic acid). BSA (>97%) was purchased from Merck, and LABSA (>95%) was purchased from Sigma-Aldrich. The necessary quantities of catalysts containing sulfonic acid were dissolved in distilled water to produce solutions with predetermined concentrations. Before use, the biomass samples were dried and pulverized into 1 mm particles.

2.2. Methods

2.2.1. Experimental system

In this work, stirring batch autoclave systems were used to perform hydrothermal cracking studies at the reaction temperature of 200 °C. The experiments were conducted in a reactor setup that provided easy sampling at predetermined intervals. The slight internal volume change did not affect the concentration of the solution in the reactor. Eight samples, each with a volume of 0.5 mL, were taken during the reaction time, and one sample at the beginning of the run. Manometers, high-pressure valves, ovens, PID temperature control units, autoclave stirring systems, cooling water circulation lines, and sample lines are all parts of the reactor system's equipment. The reactor system is given in Figure 1. Within the reactor is a vessel with a capacity of 25 mL.

2.2.2 Experimental procedure

A biomass sample and 25 mL of sulfonic acid solution were added to the reactor to start the experiment. The valves were closed after the components were supplied in the proper amounts and the system was flushed with N₂ gas to eliminate any remaining air. After that, the reactor was put in a heater, which raised the system's temperature to the required reaction temperature. Experiments were carried out in sub-critical water due to the high yields obtained at sub-critical conditions. The studies were carried out for 110 minutes, agitating the reaction liquid with a magnetic bar. After the reaction was finished, the reactor was cooled, and the solid residue was removed from the aqueous component by filtration.

2.2.3. Analytical methods

Analytical methods were employed to analyze the products obtained from the experiments using HPLC and GC-MS instruments. These devices facilitated the determination of the existing compounds in the products, as well as the quantification of specific compounds present in the liquid products.

Numerous samples were gathered for the investigation, both before the reaction reached the desired temperature and while the reaction was maintained during the reaction time. Samples were taken at 0, 10, 20, 30, 50, 70, 90, and 110 minutes of reaction. Refractive index (RI) detector-equipped Agilent 1200 HPLC system and Biorad column were used to measure the concentrations of organic acids, 5-HMF, and sugar monomers. The yields of various acids, including levulinic acid (LA), 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), formic acid (FA), and acetic acid (AA), as well as various sugar molecules, including glucose, sucrose, arabinose and the summation of mannose, fructose, galactose, xylose, and rhamnose (M+F+G+X+R) were determined. Aminex HPX-87H Column #1250140 and 0.5 mM H₂SO₄ as mobile phase was used with a flow rate of 0.6 mL/min. The column and detector temperature of 30 °C are set in the method. Analysis run time is 50 min and the injection volume is 20 µL.

To determine the various chemical compounds that might have been generated in the aqueous product, GC-MS equipment was used. Agilent Technologies' 7890A GC system and 5975C VL MSD with triple-axis detector make up the GC-MS device. The carrier gas is Helium, and the flow rate is 1.2 mL/min is adjusted. Detector and Injector temperatures are set to 250 °C. The oven is kept at 40°C.

2.2.4. Calculation of product yields and Carbon liquefaction efficiency

Amount of the species "i" in the product [mg], m_i

Carbon ratio in the molecular formula of the species, X_C

Amount of Carbon of the species in the product [mg],

$$C_i = m_i \times X_C \quad (1)$$

$$\text{Carbon-based yield, \%} = \frac{C_i}{C_{feed}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Weight-based yield, \%} = \frac{m_{product}}{m_{biomass}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Carbon Liquefaction Efficiency:} \quad (4)$$

$$CLE_i (\%) = \left(\frac{\sum C_i}{C_{feed}} \right) \times 100$$

3. Results and discussion

Chicory's elemental composition was examined using elemental analysis. The results are given in Table 1.

Table 1. Elemental analysis results of chicory

Elements	(% Weight)
C	40.78
H	6.12
N	1.83
S	-
O	51.27

The composition of the structural components of the biomass, which include cellulose, hemicellulose, lignin, and extractives was determined according to the Van Soest methodology [18]. Table 2 shows the results of this analysis.

Table 2. The composition of chicory

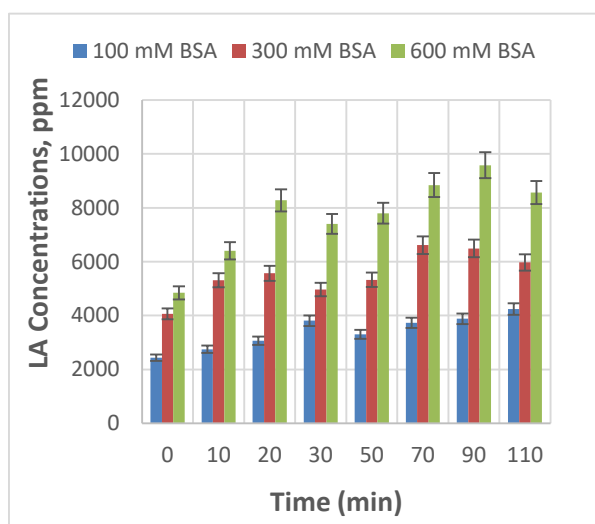
Components	(% Weight)
Moisture (% weight)	7.05
Ash (% weight)	15.80
Extractive Matter (Water soluble)	14.30
Extractive Matter (In organic solvents) (% weight)	10.26
Total Extractives (% weight)	24.56
Lignin, %	8.0
Cellulose, %	37.54
Hemicellulose, %	10.89

As stated by Signoretto et al. [2] the acid-catalysed hydrolysis process has been recognized as a pivotal stage in chemical production, conducted at a moderately low-temperature range of 100–250°C [2]. To obtain LA from biomass and glucose, Girisuta et al. used sulfuric acid as a catalyst, with concentrations ranging from 0.11 to 0.55 M and 0.05 to 1 M, respectively [19,20]. Based on this literature and our previous works [21], we have selected sulfonic acid concentrations (ranging from 0.1 to 0.6 M) and a reaction temperature of 200 °C for our study. It was planned to work in below-critical conditions of water to obtain higher LA yields. We have found through our experiments that with the sulfonic acid catalysts used in this study, acid formation occurs at temperatures above 180 °C, and our results proved that 200 °C was a suitable temperature for this conversion.

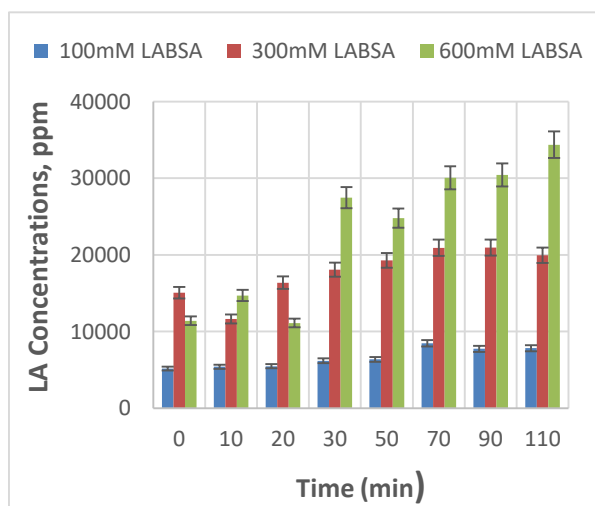
The sulfonic acid catalysts' effects on levulinic acid production are given in sections 3.1 and 3.2, and the other products such as organic acids, 5-HMF, and sugar compounds are given in section 3.3. The performance of LABSA and BSA are compared and evaluated in Section 3.4. The Carbon content of the species in the product stream is found by Equation 1 and the product yields are calculated

based on the carbon content of the feed stream and the weight of biomass as shown in Equations 2 and 3, respectively. Carbon liquefaction efficiency shows what percentage of Carbon content in the feed is converted to aqueous products and is shown in Equation 4. 3.1. Effects of BSA Concentration on Levulinic Acid Production.

Experiments employing various BSA concentrations (100, 300, and 600 mM) were carried out to evaluate the effect of BSA concentration on LA yield. For every reaction, the feed content was 1g/25mL and the reaction temperature was kept at 200 °C. To investigate the impact of BSA concentration on LA yield, experiments were conducted using different concentrations of BSA (100, 300, and 600 mM). Figure 2a illustrates the variation in the weight-based yields of LA with varying BSA concentrations.



(a)



(b)

Figure 2. The effect of catalyst concentration on the levulinic acid concentration (T=200 °C, Concentrations: 100, 300, 600mM, b/s:0.04 g/mL) with (a) BSA and (b) with LABSA.

Specifically, when using 100 mM BSA, the highest amount of LA was achieved after 110 minutes of reaction time. The maximum amount of LA was obtained with 300 mM BSA, within 70 minutes while for 600 mM BSA in 90 minutes of reaction time. The highest LA concentrations obtained with 100, 300, and 600 mM BSA are 4.25, 6.61, and 9.58 g/L, respectively. These results indicate that the concentration of BSA plays a significant role in determining the yield of LA. While the concentration of the sulfonic acid is lower, the reaction proceeds slower, and the optimum reaction time was found as 110 min at 100 mM. At higher concentrations, the highest yields were reached in shorter reaction times.

Kang et al. [22] investigated the effects of p-toluene sulfonic acid in varying concentrations of 0.2 mol/L to 0.6 mol/L in the conversion of glucose into LA. They found little increases in yields of LA which are close to yields obtained with H₂SO₄. Yüksel et al. focused on the conversion of safflower with BSA, PTSA, and LABSA in the catalyst concentration range of 30-300 mM. PTSA showed better catalytic activity than other catalysts at the highest concentration [21]. These findings are consistent with our results, and it can be concluded that higher amounts of LA are obtained at higher acid concentrations.

3.2. Effects of LABSA concentration on Levulinic Acid production

Three tests with varying LABSA concentrations (100, 300, and 600 mM) were carried out to investigate the impact of LABSA concentration on LA production. For every reaction, the feed content was 1g/25mL and the reaction temperature was kept at 200 °C. Figure 2b illustrates the variation in the weight-based yields of LA with varying LABSA concentrations.

Among the different LABSA concentrations tested, the experiment with 600 mM LABSA exhibited higher amounts of LA. The maximum concentration of LA, 34,372 ppm was achieved after 110 minutes of reaction time. In comparison, the greatest LA production was observed for 100 mM and 300 mM LABSA as 8,484 ppm and 20,931 ppm respectively, obtained at reaction times of 70 and 90 minutes.

Throughout the reaction duration, the conversion of chicory to LA was more stable with 100 mM and 300 mM LABSA, while at the highest concentration of 600 mM LABSA, the amount of LA was steeply increased especially from 20 min to 30 min of reaction time. This suggests that an optimal LABSA concentration plays a crucial role in achieving higher and more consistent yields of LA. It is worth noting that LABSA generally outperformed BSA in terms of the overall production of LA.

3.3. Variation in product concentrations and yields

The graphs in this section provide information about the C-based yields of these different acids and sugar compounds and their varying proportions in the products of the reactions. Tables 3-4 show the carbon liquefaction efficiency (CLE) values calculated for the samples from these reactions. The carbon liquefaction efficiency (CLE) indicates the

conversion of biomass to products (acids and sugars) on a carbon basis.

3.3.1. Effects of BSA on product concentrations and yields.

The variation in acid and sugar yields in reactions catalyzed by different concentrations of BSA at 200°C were obtained as a result. The effects of BSA concentration on the product concentrations for the optimum reaction times are illustrated in Figure 3a.

Sugar formation starts to occur at temperatures lower than 200 °C, and sugar levels decrease over time in the runs carried out with both sulfonic acid catalysts. The reason for this trend is that the carbohydrates present in the biomass are hydrolyzed to sugar monomers first; then, they are converted into acids. As the temperature approaches 200 °C acids start to form and with increasing reaction time LA yield peaks and stabilizes towards the end of the reactions at 200 °C.

In terms of sugar monomers, the highest concentration in the products belonged to glucose. This is due to the biomass containing a high percentage of cellulose, which is the polymer of glucose. This result indicates that effective hydrolysis of the cellulose fraction of the biomass was achieved with both catalysts, under these reaction conditions. Acid-catalyzed dehydration of monosaccharides produces 5-HMF, which was efficiently achieved with the acid

catalysts in this study. Within the 0–30-minute period, 5-HMF is formed and consumed rapidly as the LA yield increases. This is because 5-HMF is the source of LA production and is converted into LA at a fast rate. The results indicated that the 5-HMF formed during the catalytic reactions is not very stable and can be easily rehydrated into LA and other by-products that support the quick decomposition of HMF found in previous studies [19,23].

LA makes up a high percentage of the final products, which was proved through HPLC and GC-MS analyses. Acetic acid and formic acid were also detected in the product samples in smaller amounts. This indicates that the reaction conditions and catalysts in this study provide a good alternative and selective for the synthesis of the target product LA. The total yield of acids decreased with increasing concentration of BSA as shown in Table 3. 100 mM BSA gave the highest total acid yields for the reaction. A more rapid decrease in sugar yields occurred when using the higher concentrations of the sulfonic acid catalyst.

The highest amounts of LA were obtained at 200°C, 9,580 ppm with 34,373 ppm with 600 mM BSA and 600 mM LABSA, respectively as the highest. LA yields are found as greater while HMF is decreased towards the end of the reaction as expected.

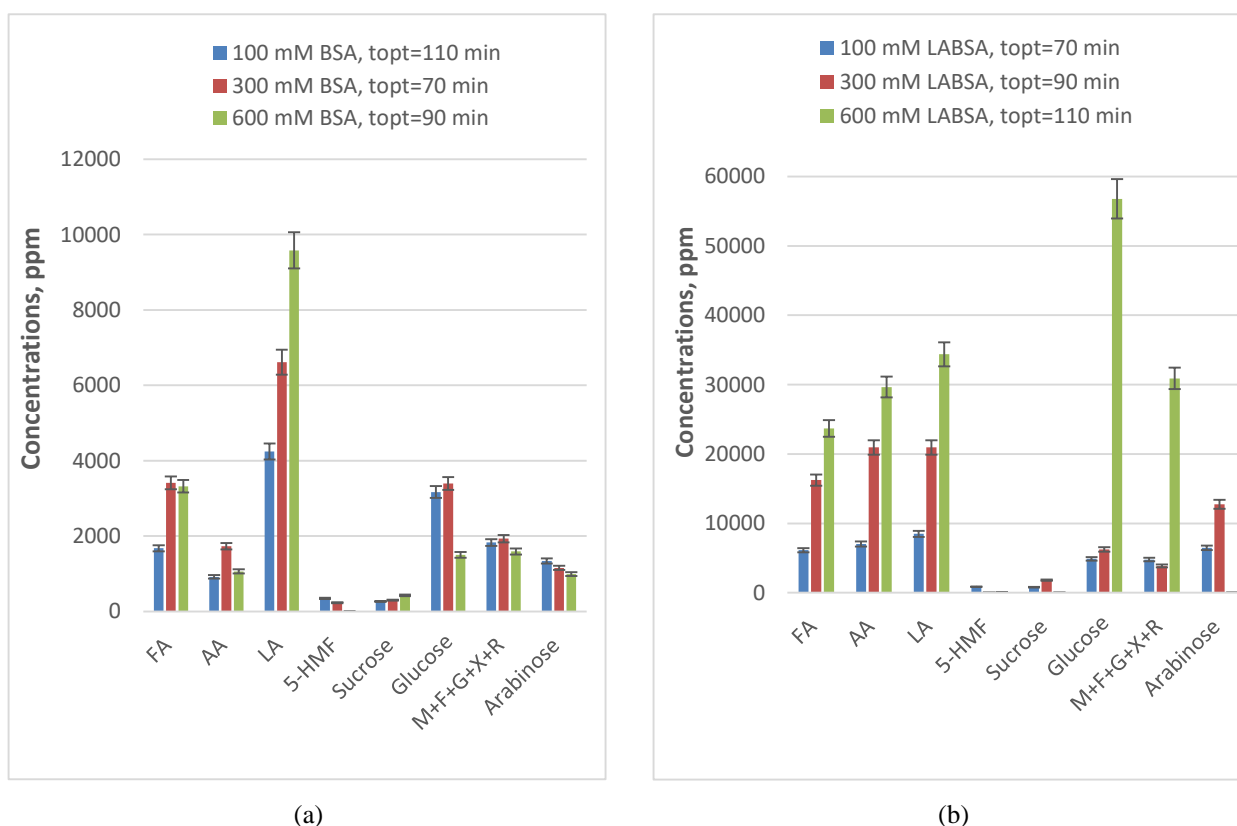


Figure 3. The concentrations of acids and sugars in the products (weight-based) for the optimum reaction time, t_{opt} (T=200 °C, b/s:0.04 g/mL), (a) with BSA, and (b) with LABSA

Table 3 presents the total acid and sugar yields, as well as the carbon liquefaction efficiencies, resulting from the hydrolysis of chicory using different concentrations of BSA (100, 300, and 600 mM). These reactions were conducted at 200 °C with a biomass/solvent ratio of 0.04. The highest acid yield of 20.4 % was obtained in 30 minutes, while the maximum sugar yield reached 42.6% at the beginning of the reaction with the lowest concentration of BSA. The total sugar yield decreased to 12.3% and 6.3% with 300 mM, and 600 mM, respectively at the start of the reaction since the sugar compounds converted to organic acids in the heating stage before the reaction temperature reached. At a concentration of 300 mM of BSA, the yield for organic acid compounds increased up to 13.6% within 90 min, and at 600 mM BSA, it increased up to 12.3% within 20 minutes, then decreased during the reaction time. These findings suggest that while BSA can catalyze the hydrothermal conversion of chicory, higher concentrations of BSA may be more favorable for achieving higher amounts of acid products in milder reaction conditions as displayed in Figure 3a in terms of concentration.

Table 3. Variation of Total Acid and Sugar Yields (C-based) in the aqueous products and Carbon liquefaction efficiencies at 200 °C, with 0.04 biomass/solvent ratio, in the presence of different concentrations of BSA (TAY: Total Acid yield, TSY: Total Sugar Yield, CLE: Carbon Liquefaction Yield)

C (mM)	Time (min)				
	0	10	20	30	
100	TAY	16.5±1.0	18.5±0.9	17.8±1.0	20.4±1.1
	TSY	42.6±2.2	41.4±2.0	31.5±1.7	34.5±1.9
	CLE	59.1±3.2	59.9±2.9	49.3±2.7	54.9±3.0
		50	70	90	110
	TAY	14.3±0.8	14.8±0.6	13.8±0.7	13.6±0.6
	TSY	15.4±0.8	15.4±0.9	12.0±0.6	11.2±0.8
	CLE	29.9±1.6	30.3±1.5	25.1±1.3	24.8±1.4
		0	10	20	30
	TAY	12.7±0.7	12.7±0.6	12.5±0.7	12.0±0.5
	TSY	12.3±0.6	9.8±0.6	7.6±0.5	10.3±0.5
300	CLE	24.9±1.3	22.6±1.2	20.6±1.2	22.4±1.0
		50	70	90	110
	TAY	10.1±0.6	13.5±0.7	13.6±0.7	11.0±0.6
	TSY	7.4±0.4	7.1±0.4	6.1±0.3	6.4±0.3
	CLE	17.7±1.0	20.7±1.1	19.8±1.0	17.5±0.9
		0	10	20	30
	TAY	6.3±0.3	8.3±0.5	12.3±0.7	8.6±0.4
	TSY	6.3±0.3	5.5±0.3	4.3±0.3	6.8±0.4
	CLE	12.6±0.6	13.8±0.7	16.6±1.0	15.5±0.8
	600		50	70	90
TAY		8.5±0.5	9.6±0.6	10.5±0.5	9.4±0.5
TSY		4.4±0.3	3.4±0.2	3.0±0.2	2.5±0.2
CLE		12.5±0.8	13.1±0.8	13.5±0.7	12.0±0.7

The CLE values were within the range of 24.8-59.9 % for the reaction catalyzed by 100 mM BSA. The carbon liquefaction efficiencies reflect the conversion of carbon feed into products and indicate that the reactions with 100 mM BSA had higher efficiencies. The higher concentrations of this catalyst gave lower carbon liquefaction efficiencies which may indicate that more unidentified compounds might have formed at these conditions. CLE values showed a decrease with time for all the reactions catalyzed by BSA while at 600 mM concentration, CLE firstly increased up to 16.6 % and then decreased towards to end of the reaction.

3.3.2. Effects of LABSA on the product concentration and yields

The impact of LABSA concentration on the variation in product yields was examined in reactions conducted at 200°C. Figure 3b presents the acid and sugar amounts obtained using different concentrations of LABSA (100, 300, and 600 mM) for the optimum reaction times. Table 4 complements these findings by providing comprehensive data on total acid and sugar yields, as well as the carbon liquefaction efficiencies, obtained from the acidic hydrolysis of chicory using 100, 300, and 600 mM LABSA, at a fixed temperature of 200 °C.

Table 4. Variation of Total Acid and Sugar Yields (C-based) in the aqueous products and Carbon liquefaction efficiencies at 200°C, with 0.04 biomass/solvent ratio, in the presence of different concentrations of LABSA with a given margin of error range (TAY: Total Acid yield, TSY: Total Sugar Yield, CLE: Carbon Liquefaction Yield, C: Concentration)

C (mM)	Time (min)				
	0	10	20	30	
100	TAY	19.6±1.0	19.4±0.8	17.9±1.0	20.9±0.9
	TSY	29.7±2.1	23.2±1.6	17.5±0.9	19.7±0.6
	CLE	49.3±3.1	42.7±2.4	35.4±1.9	40.7±1.5
		50	70	90	110
	TAY	19.7±1.1	24.5±1.7	21.2±1.4	21.8±1.6
	TSY	18.9±1.4	17.9±0.7	14.3±0.4	14.3±0.5
	CLE	38.6±2.5	42.4±2.4	35.5±1.8	36.1±2.1
		0	10	20	30
	TAY	23.2±1.1	17.4±0.8	23.7±1.2	25.9±1.0
	TSY	13.3±0.7	8.7±0.4	11.8±0.8	10.9±0.6
300	CLE	36.5±1.8	26.2±1.2	35.5±2.0	36.9±1.6
		50	70	90	110
	TAY	27.2±1.5	29.2±1.3	28.9±1.6	28.2±1.5
	TSY	11.7±0.5	13.7±0.8	12.2±0.6	11.4±0.8
	CLE	38.9±2.5	43.0±2.1	41.1±2.2	39.7±2.3
		0	10	20	30
	TAY	9.4±0.4	12.6±0.5	9.3±0.5	18.6±0.7
	TSY	4.5±0.2	5.5±0.3	3.6±0.2	24.5±1.2
	CLE	14.0±0.6	18.2±0.8	12.9±0.7	43.2±1.9
	600		50	70	90
TAY		16.3±0.7	21.7±1.1	20.9±1.1	24.5±1.3
TSY		17.1±0.9	16.3±0.7	12.8±0.6	24.0±1.4
CLE		33.5±1.6	38.3±1.8	32.7±1.7	48.6±2.7

It was observed that the highest total organic acid compound yields were achieved when the LABSA concentration was 300 mM, indicating the catalytic efficiency of this concentration. On the other hand, the maximum sugar formation occurred with a lower LABSA concentration of 100 mM at the beginning of the reaction. The catalytic decomposition of sugar compounds is observed as time proceeds with 100 mM LABSA.

The carbon liquefaction efficiencies (CLE) for the reactions catalyzed by 100 mM LABSA were found to range between 35.5% and 49.3%. As observed with the BSA, higher concentrations of LABSA led to lower CLE values. However, an interesting trend was observed with the reactions using 300 and 600 mM LABSA. Unlike the reactions with BSA, where CLE values decreased with time, the CLE values for the higher concentrations of LABSA showed an increase over time. This suggests a different reaction mechanism or kinetics associated with LABSA catalysis compared to BSA. Further investigation can be beneficial to understand the underlying factors influencing the CLE values in these reactions.

3.4. Evaluation of LABSA and BSA performance

Chang et al. investigated the kinetics of LA formation through the hydrolysis of wheat straw using dilute sulfuric acid as the catalyst. The experiments were conducted at temperatures ranging from 190 to 230 °C and acid concentrations ranging from 1 to 5 wt. %. A kinetic model consisting of first-order serial reactions was developed and the consumption rate of 5-HMF was found to be the fastest step in the series. The maximum LA concentration obtained was 10.40 g/L, achieved at 210 °C with 3% H₂SO₄ in 42.4 minutes [24]. The results showed that temperature and acid concentration had a significant effect on the yield of LA as found in our study. These findings of the study are consistent with the results previously reported in the literature [4, 10-13].

The evaluation of LABSA and BSA performance in this study focused on comparing different sulfonic acid catalysts for LA production. A comparison was made among the catalysts tested based on the reaction yields presented in Table 5. Maximum LA yields obtained at 200 °C and various concentrations of the catalysts at certain times are given as t_{opt} .

Table 5. Maximum levulinic acid yields obtained with different catalysts at 200 °C

Catalyst	Catalyst concentration (mM)	LA Yield%	t_{opt} (min)
		(wt.%) (g/g biomass)	
BSA	100	10.6±0.6	110
BSA	300	16.5±1.1	70
BSA	600	23.9±2.0	90
LABSA	100	21.2±1.3	70
LABSA	300	52.4±3.1	90
LABSA	600	85.9±4.2	110

Specifically, the highest yield of LA, reaching 85.9 wt.% was obtained at 200 °C with 600 mM LABSA within a reaction time of 110 minutes. Many studies on LA synthesis from biomass, use mineral acid catalysts for this conversion. The most used mineral acid catalyst is H₂SO₄. The product yields obtained with the sulfonic acid catalyst used in this study, are comparable with the results found in the literature. Girisuta et al. conducted a study on the acid-catalyzed hydrolysis of sugar cane bagasse as a real biomass to LA. The experiments were carried out at reaction temperatures ranging between 150 and 200 °C using a homogeneous mineral acid catalyst, sulfuric acid (0.11-0.55 M) in water. The highest yield of LA obtained was 63 mol %, achieved at 150 °C with 0.55 M H₂SO₄ [20]. In this study, LA Yield of 61.5 mol% was obtained with 300 mM BSA at 200 °C which is in close agreement with the yields reported in the study.

Shen and Wyman [26] studied the kinetics of hydrochloric acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic and formic acids. The research focused on the acid-catalyzed hydrolysis of microcrystalline cellulose to levulinic and formic acids using a batch reactor at temperatures ranging from 160 to 200 °C, catalyst concentrations from 0.309 to 0.927 M, cellulose concentrations of 49.8 to 149 mM, and residence times of 0 to 50 minutes. The highest theoretical yield of LA achieved was 60%, obtained with an initial cellulose concentration of 99.6 mM, 0.927 M HCl, and temperatures between 180 and 200 °C. In previous research, the conversion of Jerusalem artichoke to LA was investigated by using an H₂SO₄-catalyzed hydrothermal reaction. A maximum LA yield of 32.3 wt.% (based on biomass weight) was reported under the optimum conditions of 185 °C, 30.8 kg m⁻³ H₂SO₄, and 33.7 min [27]. A different study on the H₂SO₄ catalyzed conversion of wheat straw to LA reported a maximum LA yield of 19.86 wt.% and the optimal conditions were found to be 209.3 °C, 3.5% acid concentration, 15.6 liquid: solid ratio, and 37.6 min of reaction time [28]. In this study, comparable LA yields of 23.9 wt.% were achieved with 600 mM BSA at 200°C, and it reached 85.93 wt.% for 600 mM LABSA, experimentally.

3.5. GC-MS analysis results

Figure 4 provides the GC-MS analysis results of several selected samples from BSA-catalyzed reactions during the acidic hydrolysis of chicory. A total of 7 compounds were found in the sample taken from the reaction catalyzed by 100 mM LABSA, while only 2 compounds were identified in the sample of 300 mM LABSA catalyzed reaction. The common compounds are oxime methoxy phenyl and LA (pentanoic acid, 4-oxo-). 2-Furancarboxaldehyde, 5 hydroxymethyl (5-HMF) made up a high percentage of the sample taken at 10 min from 100 mM LABSA-catalysed reaction. The percentage of LA was greater for the sample taken at 50 min from 300 mM LABSA catalyzed reaction while 5-HMF was not present. It confirmed the conversion of 5-HMF to LA in these reactions over time.

The GC-MS analysis results indicate the formation of compounds that are commonly expected to be produced through the acidic hydrolysis of biomass, such as LA

(pentanoic acid, 4-oxo-), furfural, formic acid, and acetic acid. The results show that these compounds make up a high percentage of the product samples. When we examine the graph in terms of formic acid production, it can be concluded that the BSA catalyst promotes the formation of formic acid, while no formic acid formation was observed in the experiments with LABSA. In addition, several other chemicals such as oxime-methoxy phenyl (methyl N-hydroxybenzenecarboximidate), levoglucosenone, diethyl phthalate, and diphenyl sulfone were detected in the samples in lower percentages.

These findings can be attributed to the usage of an aromatic sulfonic acid catalyst and its interaction with the components of the biomass or 5-HMF and LA further converting into different chemicals. A high percentage between 88-98 % of the compounds that make up the product samples were identified by GC-MS.

3.6. Statistical analysis and optimization

The optimization of process conditions was conducted to maximize the LA yield. The optimal combination of processing factors was determined and the highest LA yields that can be achieved with the catalytic systems in this study were predicted. Independent variables (factors) and levels defined in the experimental program are as follows:

Catalyst concentration: 100, 300, and 600 mM
Reaction time: 0,10,20,30,50,70,90, and 110 minutes

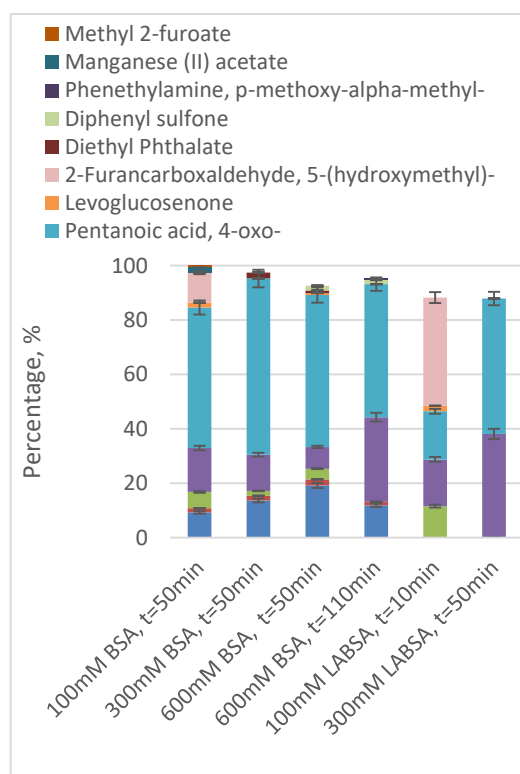


Figure 4. GC-MS analysis results of sample obtained from acidic hydrolysis of chicory (experimental conditions: T=200°, catalyst:100, 300, 600mM BSA, b/s:1g/25 mL, t=50,110min and catalyst:100, 300mM LABSA, b/s:1g/25 mL, t=10,50min)

The impact of these parameters on the yield of LA was investigated, and the optimal conditions were determined using Minitab software. Response surface methodology (RSM) was employed as an efficient approach to determine the optimal combination of variables, where the objective was to maximize the yield of LA, which is the response variable. The following regression equations were obtained for each catalyst:

BSA

$$\text{LA yield, wt. \%} = 3.16 + 0.1013 t + 0.02950 C - 0.000730 t^*t - 0.000017 C^*C + 0.000085 t^*C$$

(S: 1.43, R-sq: 94.0 % , R-sq(adj): 92.33% , R-sq(pred): 87.85%)

LABSA

$$\text{LA yield, wt. \%} = - 4.34 + 0.202 t + 0.1728 C - 0.00236 t^*t - 0.000192^*C^*C + 0.000927 t^*C$$

(S: 6.66, R-sq: 92.96 % , R-sq(adj): 91.01% , R-sq(pred): 88.53%)

The R-square values indicate a good fit of the models to the data. The analysis of variance (ANOVA) test was conducted to assess the influence of independent variables on the dependent variable. The P-values obtained from the ANOVA test indicate the significance of the interactions between different factors. The detailed ANOVA results can be found in Table 6 and 7.

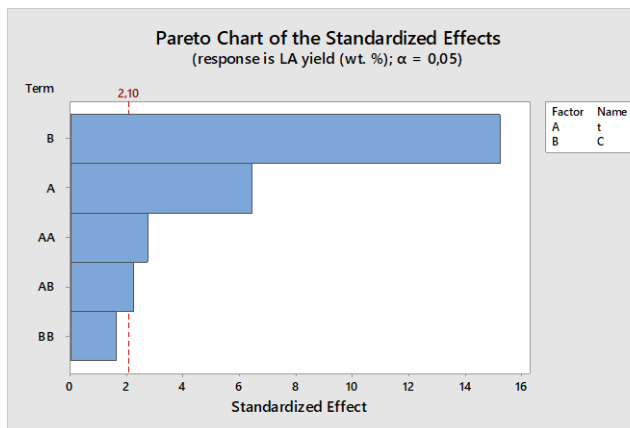
Table 6. ANOVA results for the reactions catalyzed by different concentrations of BSA.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	10558.7	2111.75	47.55	0.000
Linear	2	9838.9	4919.44	110.77	0.000
t	1	2317.4	2317.42	52.18	0.000
Conc	1	7653.2	7653.20	172.33	0.000
Square	2	860.6	430.28	9.69	0.001
t*t	1	160.3	160.34	3.61	0.074
Conc*Conc	1	700.2	700.21	15.77	0.001
2-Way Interaction	1	1192.8	1192.85	26.86	0.000
t*Conc	1	1192.8	1192.85	26.86	0.000
Error	18	799.4	44.41		
Total	23	11358.1			

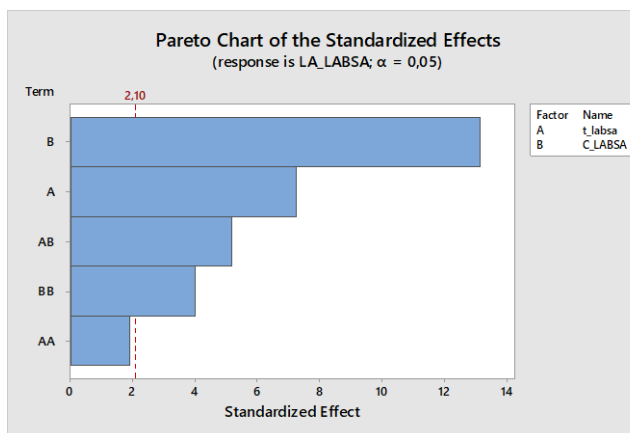
The statistical analysis using ANOVA revealed that the P-values for the independent variables were all less than 0.05, indicating that the effects of these variables on the response variable (yield of LA in wt. %) were statistically significant. However, three interactions between the variables showed higher P-values, suggesting that these interactions were not significant for the study.

Table 7. ANOVA results for the reactions catalyzed by different concentrations of LABSA.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	573.992	114.798	56.36	0.000
Linear	2	551.079	275.540	135.27	0.000
t	1	84.133	84.133	41.30	0.000
C	1	473.165	473.165	232.28	0.000
Square	2	20.859	10.429	5.12	0.017
t*t	1	15.293	15.293	7.51	0.013
C*C	1	5.566	5.566	2.73	0.116
2-Way Interaction	1	10.068	10.068	4.94	0.039
t*C	1	10.068	10.068	4.94	0.039
Error	18	36.666	2.037		
Total	23	610.658			



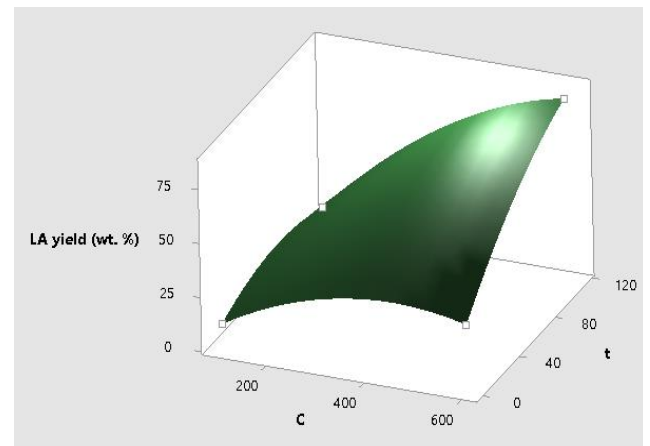
(a)



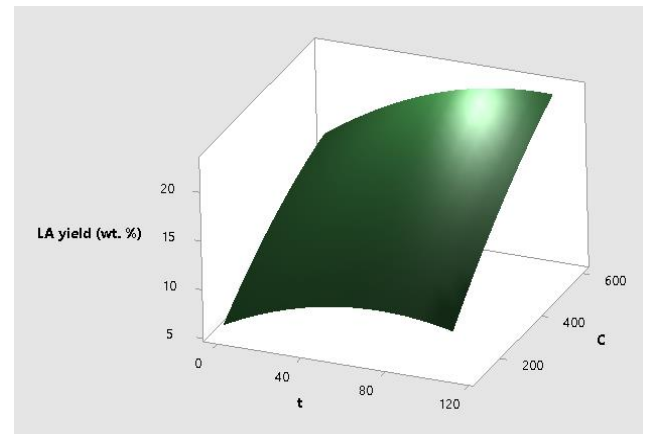
(b)

Figure 5. Pareto chart for the reactions catalyzed by different concentrations of (a) BSA and (b) LABSA

The Pareto analysis revealed that among the independent variables, catalyst concentration is the most significant parameter on the yield of LA it is followed by reaction time. Also, the effect of catalyst type is very significant, and it can be seen by comparing the optimum yields of LA with BSA (22.65 wt.%) and LABSA (85.9 wt.%). Each variable played a crucial role in determining the outcome of the experiments. To further understand the impact of the independent variables and interactions on the response, a Pareto analysis was conducted. The Pareto chart, depicted in Figure 5, presents the effect (%) of the independent variables and interactions on the response variable. This chart helps visualize the relative importance of each variable and interaction in influencing the yield of LA.



(a)



(b)

Figure 6. Surface plot of LA yield vs catalyst concentration, time for BSA (a) Surface plot of LA yield vs catalyst concentration, time for LABSA (b)

To further investigate the interactions between the independent variables and their influence on the yield, surface plots were generated. Figures 6a and 6b depict these surface plots, which provide a visual representation of how the response variable (yield of LA) changes with variations in the catalyst concentration and reaction time for LABSA and BSA, respectively. These plots help in understanding the

complex relationships and interactions between the variables and their impact on the overall outcome of the reactions. The optimum yield of LA in runs carried out with the catalyst of BSA is found at 104.4 minutes of reaction time and 600 mM of catalyst concentration as 22.65 wt.% by the Response Optimizer tool. This result indicates that by carefully controlling the catalyst concentration and reaction time, it is possible to enhance the production of LA, thereby maximizing the efficiency of the process. The response optimization results revealed that the maximum yield of LA can be achieved by using 600 mM of LABSA as the catalyst in a reaction time of 110 minutes. Under these optimized conditions, the LA yield was found to be 85.9 wt.%.

Lopes et al. developed a mechanistic model to simulate the kinetics of LA production from sugarcane bagasse, rice husk, and soybean straw [19]. The production process followed a biorefinery concept and consisted of three stages: acid pre-treatment, alkaline pre-treatment, and catalytic depolymerization of cellulose. The study adopted a kinetic model previously developed by Girisuta et al. [10]. Experimental yields under the optimum conditions (190 °C, 7.0% w/v H₂SO₄, 75 min) were 60.5 mol% for sugarcane bagasse, 65.2 mol% for rice husk, and 61.5 mol% for soybean straw.

4. Conclusion and suggestions

In this study, a comprehensive investigation of the biomass hydrolysis process to produce LA was conducted. Hydrothermal conversion of chicory with varying concentrations of BSA (Benzenesulfonic acid) and LABSA (Linear alkyl benzene sulfonic acid) was investigated. The optimization of process conditions was conducted to maximize the LA yield. The optimal combination of processing factors was determined and the highest LA yields that can be achieved with the catalytic systems in this study were predicted. The factors of reaction time, catalyst type, and concentration were found to influence the LA yield. LABSA emerged as the catalyst with the highest overall yields of LA.

The maximum LA yields (wt.%) and concentrations achieved through the experiments of this study were 22.65 wt.% (9.05 g/L) for BSA and 85.9 wt.% (34.37 g/L) for LABSA. These results were obtained for the 600 mM concentrations of these catalysts at 200 °C at 104.4 and 110 min, respectively. Throughout the reactions, the yields of acids in the products mostly increase with time as the sugar yields decrease. The intermediate product 5-HMF is converted into LA rapidly, so the observed concentrations of this compound are very low.

The results of this study were compared with existing literature on LA synthesis, particularly using mineral acid catalysts such as H₂SO₄. The yields obtained with the sulfonic acid catalysts in this study were found to be comparable to those reported in previous research. The findings suggest that BSA and LABSA have the potential to be effective catalysts for the conversion of biomass to LA. The study also highlights the significance of reaction time catalyst concentration as a key factor influencing the hydrothermal conversion of biomass to LA. The findings can

aid in the selection and optimization of catalysts and concentrations to maximize the yield of LA in future biomass conversion processes. These results contribute to the ongoing efforts to develop sustainable and efficient processes to produce LA from renewable resources. The use of sulfonic acid catalysts presents a viable alternative to mineral acid catalysts, offering similar or improved yields and reducing the environmental impact associated with mineral acids.

In conclusion, the findings of this study contribute to the growing body of knowledge on LA production and lay the foundation for future advancements in the field of biomass conversion to valuable chemicals.

Acknowledgment

We are appreciative of Ege University's financing of the FGA-2019-20183 research project. We express our gratitude to Prof. Dr. Levent BALLICE for his tremendous contributions and assistance over the entire project.

Conflict of interest

There is no financial conflict of interest with any institution, organization, or person regarding our article titled "Conversion of chicory into valuable chemical LA and by-products with sulfonic acid catalysts" and there is no conflict of interest between the authors. The authors declare that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 15%

References

- [1] F.D. James H. Clark, Introduction to Chemicals from Biomass, John Wiley & Sons, 2015.
- [2] M. Signoretto, S. Taghavi, E. Ghedini, F. Menegazzo, Catalytic production of levulinic acid (LA) from Actual Biomass, *Molecules*. 24, 1–20, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24152760>.
- [3] Z. Fang, R.L. Smith, X. Qi, Production of platform chemicals from sustainable resources, Springer Singapore, 2017.
- [4] Q. Qing, Q. Guo, P. Wang, H. Qian, X. Gao, Y. Zhang, Kinetics study of levulinic acid production from corncobs by tin tetrachloride as a catalyst, *Bioresour. Technol.* 260, 150–156, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.073>.
- [5] S. Kang, J. Fu, G. Zhang, From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94, 340–362, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>.
- [6] A. Mukherjee, M.-J. Dumont, V. Raghavan, Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities, *Biomass and Bioenergy*. 72, 143–183, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.007>.
- [7] C. Liu, X. Lu, Z. Yu, J. Xiong, H. Bai, R. Zhang, Production of levulinic acid from cellulose and cellulosic biomass in different catalytic systems, *Catalysts*. 10 1–22, 2020.

- <https://doi.org/10.3390/catal10091006>.
- [8] W. Wei, S. Wu, Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid in aqueous medium over Cr/HZSM-5 catalyst, *Fuel*. 225, 311–321, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.120>.
- [9] C. Antonetti, D. Licursi, S. Fulignati, G. Valentini, A.M.R. Galletti, New frontiers in the catalytic synthesis of levulinic acid: From sugars to raw and waste biomass as starting feedstock, *Catalysts*, 6, 1–29, 2016. <https://doi.org/10.3390/catal6120196>.
- [10] K. Kumar, S. Pathak, S. Upadhyayula, 2nd generation biomass-derived glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid catalyzed by ionic liquid and transition metal sulfate: Elucidation of kinetics and mechanism, *J. Clean. Prod.* 256, 120292, 2020., <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120292>.
- [11] X. Cheng, Q. Feng, D. Ma, F. Xing, X. Zeng, X. Huang, J. Teng, L. Feng, Kinetics for glucose conversion to levulinic acid over solid acid catalyst in γ -valerolactone solution, *Biochem. Eng. J.* 180, 108360, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108360>.
- [12] J.F. Saeman, Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature, *Ind. Eng. Chem.* 37, 43–52, 1945. <https://doi.org/10.1021/ie50421a009>.
- [13] X. Zheng, Z. Zhi, X. Gu, X. Li, R. Zhang, X. Lu, Kinetic study of levulinic acid production from corn stalk at mild temperature using FeCl_3 as catalyst, *Fuel*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.019>.
- [14] N.A.S. Ramli, N.A.S. Amin, Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst, *Chem. Eng. J.* 283, 150–159, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.044>.
- [15] W. Weiqi, W. Shubin, Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids, *Chem. Eng. J.* 307, 389–398, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.08.099>.
- [16] W.J.M. Meijer, E.W.J.M. Mathijssen, Crop characteristics and inulin production in chicory, *Eur. J. Agron.* 1, 99–108, 1992. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(14\)80007-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1161-0301(14)80007-5).
- [17] X.H. Long, H.B. Shao, L. Liu, L.P. Liu, Z.P. Liu, Jerusalem artichoke: A sustainable biomass feedstock for biorefinery, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 1382–1388, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.063>.
- [18] P.J.V. Soest, Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin, *J. Assoc. Off. Agric. Chem.* 46, 829–835, 1963.
- [19] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, H.J. Heeres, A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethyl furfural into levulinic acid, *Green Chem.* 8, 701–709, 2006. <https://doi.org/10.1039/B518176C>.
- [20] B. Girisuta, K. Dussan, D. Haverty, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes, A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid, *Chem. Eng. J.* 217, 61–70, 2013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>.
- [21] D.E. Yüksel, L. Ballice, N. Cengiz, M. Sağlam, M. Yüksel, Aromatic sulfonic acid-catalyzed conversion of safflower stalk into levulinic acid, *Biomass Convers. Biorefinery*, 14, 1105–1116, 2024. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02920-4>.
- [22] S. Kang, G. Zhang, X. Yang, H. Yin, X. Fu, J. Liao, J. Tu, X. Huang, F.G.F. Qin, Y. Xu, Effects of p-Toluenesulfonic Acid in the conversion of glucose for levulinic acid and sulfonated carbon production, *Energy and Fuels*, 31, 2847–2854, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02675>.
- [23] H. Jeong, S.Y. Park, G.H. Ryu, J.H. Choi, J.H. Kim, W.S. Choi, S.M. Lee, J.W. Choi, I.G. Choi, Catalytic conversion of hemicellulosic sugars derived from biomass to levulinic acid, *Catal. Commun.* 117, 19–25, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.04.016>.
- [24] C. Chang, X. Ma, P. Cen, Kinetic studies on wheat straw hydrolysis to levulinic acid, *Chinese J. Chem. Eng.* 17835–839, 2009. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60284-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60284-0).
- [25] E.S. Lopes, E.C. Rivera, J.C. de Jesus Gariboti, L.H.Z. Feistel, J.V. Dutra, R. Maciel Filho, L.P. Tovar, Kinetic insights into the lignocellulosic biomass-based levulinic acid production by a mechanistic model, *Cellulose*. 27, 5641–5663, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03183-w>.
- [26] J. Shen, C.E. Wyman, Center, Hydrochloric Acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose: data and kinetic model to maximize yields, *AIChE J.* 59, 215–228, 2012. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- [27] G.T. Jeong, Catalytic conversion of Helianthus tuberosus L. to sugars, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid using hydrothermal reaction, *Biomass and Bioenergy*. 74, 113–121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.014>.
- [28] C. Chang, P. Cen, X. Ma, Levulinic acid production from wheat straw, *Bioresour. Technol.* 98, 1448–1453, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.03.031>.





Fabrication of CZTS thin film on flexible Cu-foil substrate by two-stage process

İki aşamalı yöntem ile CZTS ince filmlerinin esnek Cu-folyo altlık üzerine büyütülmesi

Mehmet Ali Olğar^{1,*}, Recep Zan²

^{1,2} Niğde Ömer Halisdemir University, Department of Physics, 51240, Niğde Türkiye

^{1,2} Niğde Ömer Halisdemir University, Nanotechnology Application and Research Center, 51240, Niğde, Türkiye

Abstract

In this research, CZTS thin films were grown on flexible Cu-foil substrates with varying sulfurization times. Distinct characterization methods were employed, including X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM), optical transmission, and Photoluminescence (PL) measurements. Distinctive diffraction peaks characteristic of the kesterite CZTS phase were observed in the XRD analysis, occurring around at $2\theta = 28.45^\circ$ (112), 47° (220/204), and 56° (312/116). Additionally, some secondary phases such as Cu_2S and SnS were identified. Raman spectroscopy confirmed the presence of the kesterite CZTS phase, with a prominent peak detected at approximately $\sim 336 \text{ cm}^{-1}$, attributed to sulfur atom vibrations within the kesterite structure. Apart from CZTS structure, minor peaks suggesting the presence of the Cu_2SnS_3 (CTS) phase was detected. EDX analysis revealed compositions with Cu-poor content and Zn-rich content across all samples, with slight variations in sulfurization dwell times affecting the chemical composition. SEM imaging at different magnifications showed alterations in surface morphology and grain structures. Films sulfurized for 30 s and 60 s displayed a granular structure morphology, while extending the dwell time to 120 s resulted in a more compact surface morphology. Optical band gap values ranged between 1.57 and 1.60 eV. PL measurements consistently exhibited strong PL emission around 1.25 eV for all samples, attributed to various transitions within the band structure of CZTS film. The absence of observable band-to-band transitions in the PL measurements indicated the presence of intrinsic defect levels and recombination centers within CZTS. Overall, it was demonstrated in this study that CZTS thin films can be produced on flexible Cu-foils with short sulfurization times, thereby expanding the application areas of CZTS thin-film solar cells.

Keywords: CZTS thin film, Cu-foil, Sputtering, RTP, Short sulfurization time

1 Introduction

The CdTe and CIGS based thin film solar cells have already reached conversion efficiency above 20%, which is

Öz

Bu araştırmada, farklı sülfürleme süreleri ile esnek Cu-folyo üzerine büyütülmüş CZTS ince filmler incelendi. X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), optik geçirgenlik ve fotoluminesans (PL) ölçümleri de dahil olmak üzere çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanıldı. XRD analizinde kesterit CZTS fazına özgü belirgin kırınım pikleri $2\theta = 28.45^\circ$ (112), 47° (220/204) ve 56° (312/116) civarında meydana gelen pikler gözlemlendi. Ayrıca, Cu_2S ve SnS gibi bazı ikincil fazlar tespit edildi. Raman spektroskopisi, kesterit CZTS fazının varlığını doğruladı ve kesterit yapısı içindeki kükürt atomu titreşimlerine atfedilen yaklaşık $\sim 336 \text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bir pik tespit edildi. CZTS yapısının yanı sıra, Cu_2SnS_3 (CTS) fazının varlığını işaret eden az sayıda pik de tespit edildi. EDX analizi, tüm örneklerin Cu-fakiri ve Zn-zengini kompozisyona sahip olduğunu göstermiştir. Farklı büyütme oranlarında yapılan SEM görüntülemeleri yüzey morfolojisinde ve tane yapılarında değişiklikler olduğunu gösterdi. 30 ve 60 saniye süreyle sülfürlenmiş filmler taneli bir yapı morfolojisi sergilerken, bekleme süresini 120 saniyeye uzatmak daha kompakt bir yüzey morfolojisine katkı sağladığı tespit edilmiştir. Optik bant aralığı değerleri 1.57 ile 1.60 eV arasında değişkenlik göstermiştir. PL ölçümleri, tüm örneklerde 1.25 eV civarında güçlü bir PL emisyonu sergiledi ve bu, CZTS yapısı içindeki çeşitli geçişlere atfedildi. PL ölçümlerinde gözlemlenen banttan banta geçişlerinin olmaması, CZTS içindeki özden kusur seviyeleri ve rekombinasyon merkezlerinin varlığını işaret ettiği belirlenmiştir. Genel olarak, bu çalışmada CZTS ince filmlerin kısa sülfürleme süreleriyle esnek Cu-folyolar üzerine üretilebileceği ve bu sayede CZTS ince film güneş pillerinin uygulama alanlarının genişletilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: CZTS ince film, Cu-folyo, Saçtırma, RTP, Kısa sülfürleme süresi

competitive with Si-based solar cells. However, toxicity of cadmium (Cd) and the limited availability of indium (In) and gallium (Ga) pose constraints on these thin film solar cells. In this context, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film has emerged as

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mehmetaliolgar@ohu.edu.tr (M. A. Olğar)
Geliş / Received: 01.04.2024 Kabul / Accepted: 02.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1462925

a highly promising absorber layer for photovoltaic industry (PV). It possesses several advantageous properties including the utilization of earth-abundant, environmental-friendly and cost-effective raw materials. Furthermore, CZTS exhibits a direct optical band gap of approximately 1.5 eV, which can be tuned to 1.0 eV by incorporation of Se into structure [1]. CZTS also demonstrates a high optical absorption coefficient ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) in the visible range and exhibits p-type conductivity [2]. Moreover, CZTS boasts a theoretically high efficiency of approximately 30% according to the theoretical limit [3]. However, the current record conversion efficiency of CZTS stands at around 14% when fabricated on rigid glass substrates [4]. This indicates that there is considerable gap for improvement in enhancing the performance of CZTS as a thin film material for solar cells.

There exist various methods for the growth of CZTS thin films, categorized as physical (vacuum-based) and chemical (non-vacuum-based) growth methods. Physical methods include sputtering techniques such as DC and RF sputtering [5-7], thermal evaporation [8], pulsed laser deposition [9], e-beam evaporation [10], and etc. Chemical methods, on the other hand, encompass spin-coating [11], dip-coating [12], spray pyrolysis [13], electro-deposition [14], and similar approaches. Among these methods, sputtering is widely employed due to its ability to provide homogenous films with controlled thickness and the capability for large-scale production.

There are numerous strategies have been explored to optimize the structural, compositional, optical properties and also electrical characteristics of CZTS-based thin films to enhance conversion efficiency. These approaches involve the manipulation of various factors such as growth parameters (pressure, deposition rate, etc.) [15], chemical compositions (Cu-poor/Zn-rich or Cu-rich/Zn-rich) [16], annealing parameters (temperature, heating rate, dwell time, chalcogen source, etc.) [17], incorporation of different doping atoms (Al, In, Cd, Li, Ge, Ag, Na, K, etc.) [18-20], utilization of diverse back contact materials (Ag, Bi, Ti, Mo, etc.) [21], implementation of different interlayer materials (Al_2O_3 , TiN, MoO_x , graphene, MoS_2 , etc.) to achieve clear and well-defined interfaces [22, 23], utilization of a single quaternary target [24, 25] and exploration of different stacking orders [26] to enhance the homogeneity and crystal quality of the films. These strategies offer avenues for fine-tuning the features of the samples and advancing their performance in practical applications.

Thin film solar cells find application in various fields such as building integration, wearable technologies, space applications, and the automotive sector [27]. However, the use of rigid substrates limits their application in these fields, and therefore, flexible substrates are more preferred. The

most common flexible substrates which used to growth CZTS thin film solar cells are stainless steel (SS) [28], aluminum (Al) [29], titanium (Ti) [30], molybdenum (Mo) [31], flexible glass (FG) [32], polyimide (P) [36], etc. Among these, FG and P substrates are organic-based and have a maximum sustainable temperature underlain by 500 °C, which is epically lower as compared with metal foils (Al, Ti, Mo, SS) that can withstand temperatures of 600 °C or higher [33].

Table 1 provides information on the price, electrical resistivity, and conductivity properties of various materials. Among the available metal foils, Mo foil is commonly used due to its linear thermal expansion coefficient of $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. However, Mo foil is associated with drawbacks such as high price (76.67 USD/kg) [34], high resistivity ($4.99 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) [35], and low conductivity ($17.9 \times 10^6 \text{ S/m}$) [36] when compared to other materials. Therefore, there is a demand for a foil material that exhibits low cost, low resistivity, and high conductivity, enabling the fabrication of high-performance CZTS thin film solar cells. Among the listed materials, copper (Cu) foil possesses the most desirable properties, including lower cost (9.17 USD/kg) [34], lower resistivity ($1.68 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$) [36], and higher electrical conductivity ($5.96 \times 10^7 \text{ S/m}$) [37]. Due to these advantageous properties, Cu foil is widely used as an electrical conductor in circuit boards, batteries, and solar energy appliances.

Work function of back contact, absorber layer, etc. is crucial for enhancing cell parameters and this can be important property to select the flexible foils for CZTS based thin film solar cells. If the work function of metal foil is smaller than semiconductor absorber layer, the Schottky contact is formed between the metal and semiconductor according to the Schottky contact model [38]. The work function of CZTS absorber layer is $\sim 5.7 \text{ eV}$ [39] and work function of Cu, Mo, Ti and Al foil which presented in Table 1 is determined as 5.10 eV, 5.0 eV, 4.33 eV, and 4.2 eV, respectively. The enhanced work function is belong to the Cu foil and the higher work function of back contact (foil) is enhance to the built-in potential of device [40]. The built-in potential is a consequence of the potential decrease across the width of the absorber layer. This gradual decrease in potential is responsible for generating an electric field directed towards the p-n junction. Consequently, this electric field drives the charge carriers towards the junction. Moreover, the electric field induces an increase in the diffusion length of carriers, enhancing their collection on the n-side of the junction. In the literature, the open-circuit voltage (V_{OC}) exhibits high sensitivity to changes in Φ_M values, while the short-circuit current (J_{SC}) and fill factor (FF) demonstrate relatively minor dependence on Φ_M [38].

Table 1. Properties of some metals

Subs.	Price (USD/kg) [34, 41]	Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$) [35, 42]	Conductivity (S/m) [36, 43]	Work Function (eV) [44, 45]	Therm. Exp. (K^{-1}) at $>500 \text{ K}^\circ$ [40, 46, 47]
Cu	9.17	1.68×10^{-8}	5.96×10^7	5.10	16×10^{-6}
Mo	76.67	4.99×10^{-6}	17.9×10^6	5.0	4.8×10^{-6}
Ti	8.26	4.20×10^{-7}	2.38×10^6	4.33	$8.4-8.6 \times 10^{-6}$
Al	2.56	2.82×10^{-8}	3.5×10^7	4.2	21×10^{-6}

In light of all this information, in this study, CZTS thin films will be produced for the first time on Cu foil using Cu-foil/ZnS/Cu/Sn/Cu stacking order (and RTP method. To investigate the impact of different sulfurization times on the properties of the CZTS thin films, we tested short dwell times (30, 60 and 120 sec.) at reaction temperature of 425 °C. By varying the dwell times, we aimed to understand how it affected the structural, optical, and electrical properties of the CZTS thin films. It should be noted that higher reaction temperatures (> 425°C) have been tried for fabrication of CZTS thin films. However, the most suitable temperature has been determined to be 425°C due to occurrences of fragmentation and detachment on the substrate surface.

2 Material and methods

2.1 Cleaning of substrates

The study involved a specific pre-treatment process for the glass and flexible Cu-foil substrates before the CZTS thin film deposition. The pre-treatment steps are as follows:

- The glass substrate was cleaned for 5 minutes in an ultrasonic bath with acetone.
- Then, it was cleaned for another 5 minutes in an ultrasonic bath with isopropanol alcohol (IPA).
- Finally, it was cleaned for 10 minutes in an ultrasonic bath with distilled water (DW).
- After the cleaning process, all substrates (both glass and flexible Cu-foils) were dried using N₂ gas.
- All substrates, after the drying process, were exposed to an ultrasonic plasma cleaner system for 30 minutes. The ultrasonic plasma cleaning is a method used to remove any remaining impurities and contaminants from the substrate surfaces, ensuring a clean surface for thin film deposition.
- Once the plasma cleaning was completed, the substrates were placed in a PVD system. Before starting the deposition process, a bias voltage was applied to the substrates for 10 min. This step was carried out under a vacuum level of < 2x10⁻⁶ Torr, ensuring a low-pressure environment to prevent contamination during the deposition process.

The purpose of these pre-treatment steps is to create a clean and well-prepared surface for the subsequent CZTS thin film deposition. Proper cleaning and surface preparation are crucial in ensuring good adhesion and quality of the deposited CZTS thin films, which, in turn, will impact the performance of the fabricated CZTS thin film solar cells.

2.2 Deposition of CZTS precursor and thin films

The CZTS samples were grown on glass and flexible Cu-foils using sputtering and RTP methods, respectively. Firstly, high purity Cu (5N), Sn (5N) and ZnS (4N) sputter targets were used to form stacks on flexible Cu-foils via magnetron sputtering (DC and RF). Cu layers were deposited using a DC power supply, while the Sn and ZnS layers were deposited using an RF power supply. Deposition parameters such as 2x10⁻⁶ mTorr base pressure, 10⁻³ mTorr operating pressure, 0.9-1.0 Å/s deposition rate was used for the deposition of Cu, Sn and ZnS precursor films. The thickness

of ZnS, Cu, Sn, and Cu layers was given in our previously study [48]. The second stage of fabrication is annealing of precursor layers to form CZTS thin films by RTP system. Annealing parameters of Cu foil/CZTS were illustrated in Table 2. Cu-foil/CZTS samples were labeled as CZTS-30, CZTS-60, and CZTS-120.

Table 2. The sample ID, stacking order and annealing parameters of CZTS precursor films

Sample ID	Stacking Order	Annealing Parameters
CZTS-30	Cu-foil/ZnS/Cu/Sn/Cu	425 °C, 1 °C/s, 30 s, 5 mg S
CZTS-60		425 °C, 1 °C/s, 60 s, 5 mg S
CZTS-120		425 °C, 1 °C/s, 120 s, 5 mg S

2.3 Characterization of CZTS thin films

The chemical composition and structural properties of all samples were determined using various techniques. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) (PANalytical-EMPYREAN instrument), and Raman spectroscopy (Renishaw inVia Spectrometer) were employed for structural characterization. EDX measurements were performed on a 115×135 μm² area, and XRD patterns were obtained using CuKα (λ = 1,5406 Å) radiation. Raman spectroscopy measurements performed by 633 nm of wavelength. Additionally, scanning electron microscopy (SEM) using a ZEISS-GeminiSEM instrument was utilized to examine the surface properties of the samples.

The optical properties of the samples were determined using two techniques: spectroscopic ellipsometry (J.A. Woollam Co., Inc.) and photoluminescence (PL). Transmittance measurements were conducted on samples deposited on glass substrates ranging from 620 nm to 1240 nm. Room temperature PL measurements were obtained using a hybrid Raman spectroscopy system employing laser excitation wavelength of 633 nm.

3 Result and discussion

The EDX analysis of precursor films annealed using 30 s, 60 s, and 120 s dwell times deposited on flexible Cu-foil at 425 °C reaction temperature to form CZTS films are given in Table 3. In Table 3, regardless of dwell times, all samples exhibited Cu-poor (Cu/(Zn+Sn)<1) chemical compositions. However, it was observed that, only sample which annealed using 30 dwell time had Zn-rich (Zn/Sn>1) composition, while samples which annealed by using 60 and 120 s dwell times had stoichiometric Zn (Zn/Sn=1) composition. The Cu-poor and Zn-rich chemical composition is a desired property for CZTS-based thin film solar cells, as this composition gives rise to the formation of Cu vacancies (V_{Cu}) and Cu_{Zn} antisite defects. These defects contribute to achieving strong p-type conductivity and, consequently, higher solar cell performance [48].

The diffraction pattern of annealed samples for 30 s, 60 s, and 120 s dwell times on flexible Cu-foil was presented in Figure 1. The main diffraction peaks of CZTS samples observed at around 2θ = ~28.45° (112), ~47° (220/204) and ~56° (312/116) that are attributed to kesterite CZTS structure (98-018-4358). The other observed peaks are also marked on the Figure 1. Also, the diffraction peaks at 2θ = ~43.25°, and

~50.40° positions stemming from the Cu-foil (98-062-7117) were observed. Moreover, the peak we determined at $2\theta = \sim 38.9^\circ$ position was attributed to the SnS secondary phase (98-006-7442) and peaks at around $2\theta = 27.20^\circ, 39.8^\circ, 40.75^\circ, 45.75^\circ, 48.41^\circ, 53.71^\circ$ and 54.96° are attributed to the Cu_2S secondary phase (98-002-3596). It is predicted that the formation of the Cu_2S phase which detected in the diffraction patterns is caused by the interaction of the sulfur vapor with the Cu foil. In addition, the formation of SnS phase which observed in XRD patterns is due to the inability to provide sufficient sulfur vapor pressure in the structure due to low reaction temperature. It was determined that the diffraction peaks of the mentioned secondary phases decreased significantly by increasing the dwell time from 30 to 120 s [49].

Table 3. The EDX measurements of the sulfurized samples on flexible Cu-foil using different dwell times

Sample	Atomic Weight (%)				Atomic Ratio		
	Cu	Zn	Sn	S	Cu/ (Zn+Sn)	Zn/ Sn	S/ Metal
CZTS-30	22.4	12.4	12.0	53.2	0.92	1.03	1.13
CZTS-60	22.1	12.3	12.2	53.4	0.90	1.00	1.15
CZTS-120	21.9	12.1	12.1	53.8	0.91	1.00	1.17

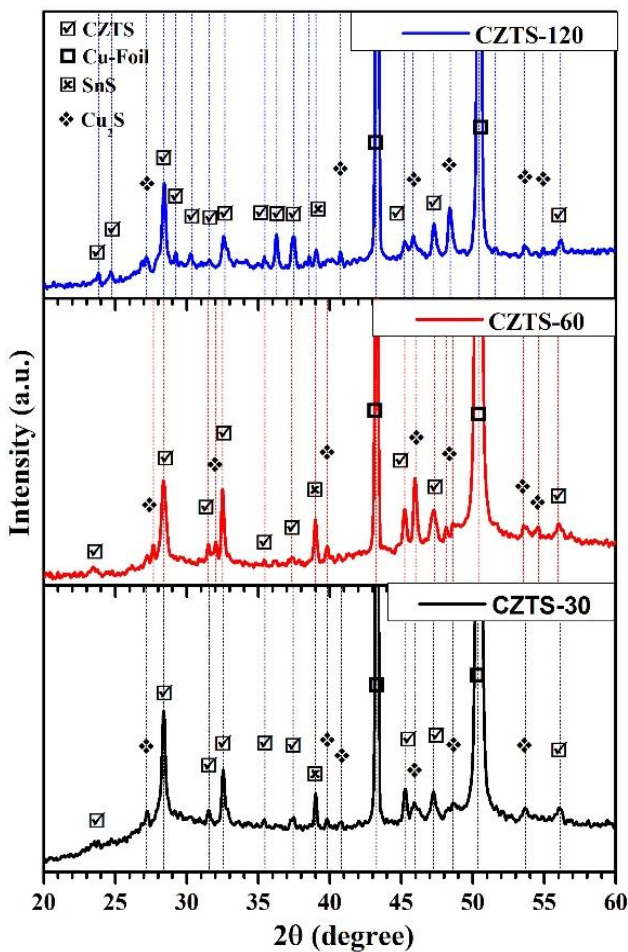


Figure 1. The XRD pattern of annealed samples for 30 s, 60 s and 120 s sulfurization times

In order to investigate and compare crystal quality of the samples, some structural parameters of CZTS thin films were determined by using main diffraction peak belongs to (112) diffraction plane of kesterite CZTS structure. First, the Debye-Scherrer formula (Equation (1)) were used to calculate the crystallite size (D) of films by using the Full Width Half Maximum (FWHM) values (β) of the (112) diffraction peak. In addition, the micro-strain values (ϵ) inside the lattice were calculated by Equation (2). The dislocation density (δ) and the number of crystals per unit surface area (N) were determined with Equation (3) and Equation (4). T represents thickness of the film. Moreover, the inter-planar spacing and lattice parameters such as a and c were calculated by using Equation (5) and Equation (6).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

$$N = \frac{T}{D^3} \quad (4)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad (5)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

The crystallite sizes of kesterite CZTS films sulfurized for 30, 60, and 120 s dwell times were found to be 34.51 nm, 22.88 nm, and 32.18 nm, respectively. In addition, for 30 s, 60 s and 120 s sulfurization dwell times, 1.05×10^{-3} , 1.58×10^{-3} , 1.13×10^{-3} micro-strain, 8.4×10^{-4} , 1.9×10^{-3} , 9.6×10^{-4} dislocation density, 3.4×10^{-2} , 11.6×10^{-2} , 4.2×10^{-2} number of crystal per unit surface area values were calculated and presented in Table 4. As a result of the calculations, it was seen that CZTS-30 thin film exhibited higher crystallite size and better structural properties. The smaller crystallite size means that formation of more grain boundaries and accordingly more recombination centers for charge carriers [50]. Furthermore, in the lattice, increasing or decreasing of the strain can change all the physical properties of the films (for example, the position of the atoms). Additionally, secondary phase formations (Cu_2S , SnS, etc.) causes to decrease the active region in the films, the shunt resistance and accordingly cell performance [51].

The diffraction patterns of kesterite CZTS phase is similar with some other secondary phases (CTS, ZnS, etc.) [52]. Thus, Raman spectra was used as a complementary technique. The Raman spectra of annealed films for different sulfurization times (30, 60, and 120 s) are given in Figure 2. Considering the Figure 2, irrespective of the sulfurization times, the main peak position was observed at around ~ 336 - 338 cm^{-1} which is attributed to the kesterite phase in all samples. This peak is ascribed to vibration of S atoms in kesterite structure [53, 54]. The other peaks are marked on the graphs [55, 56]. Apart from Raman modes of kesterite

phase, the minor peaks determined in all samples at around 292-298 cm⁻¹ are associated with the Cu₂SnS₃ (CTS) phase [57, 58].

Table 4. The structural parameters of CZTS samples sulfurized for 30 s, 60 s and 120 s dwell times

Parameters	CZTS-30	CZTS-60	CZTS-120
2θ (°)	28.39	28.40	28.41
FWHM (°)	0.248	0.374	0.266
D (nm)	34.51	22.88	32.18
ε (a.u.)	1.05x10 ⁻³	1.58x10 ⁻³	1.13x10 ⁻³
δ (nm ⁻²)	8.4x10 ⁻⁴	1.9x10 ⁻³	9.6x10 ⁻⁴
N (nm ⁻²)	3.4x10 ⁻²	11.6x10 ⁻²	4.2x10 ⁻²
d (Å)	3.1412	3.1401	3.1339
a (Å)	5.4356	5.4269	5.4356
c (Å)	10.9023	10.9261	10.8797
c/2a	1.0028	1.0067	1.0008

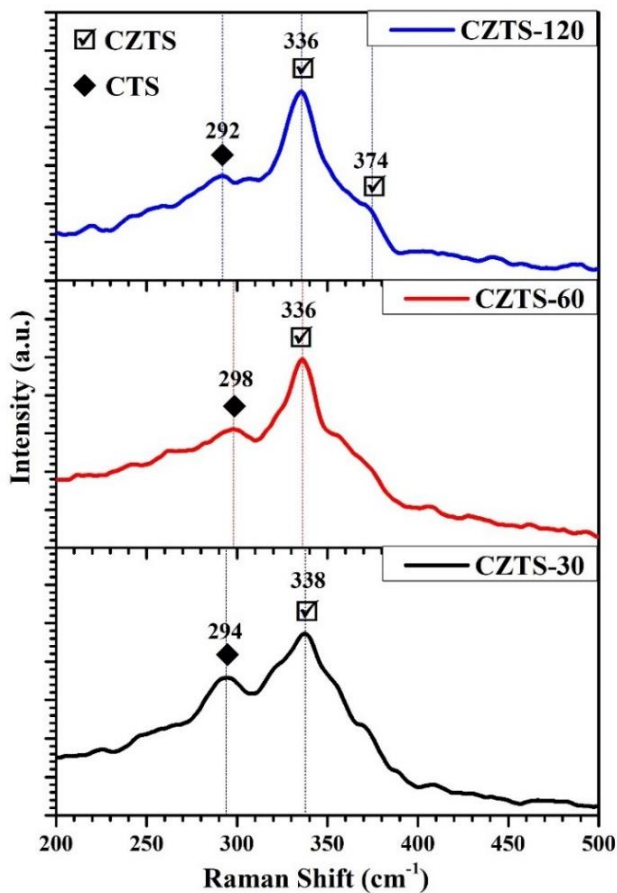


Figure 2. The Raman spectra of annealed samples with different sulfurization dwell times

The effect of sulfurization time on the surface morphologies and microstructure features of all samples were determined by SEM measurements employing two different magnifications (10 kX and 50 kX). The SEM images of CZTS thin films grown on the flexible Cu-foil using different sulfurization times are given in Figure 3. It was observed that all samples had dense and homogenous polycrystalline surface structure. CZTS samples which are sulfurized for 30 and 60 s dwell times have a granular structure morphology (Figure 3a-d). After sulfurization time

increased from 60 to 120 s (Figure 3e, f), the grain boundaries were disappeared, and the more compact surface morphology was formed.

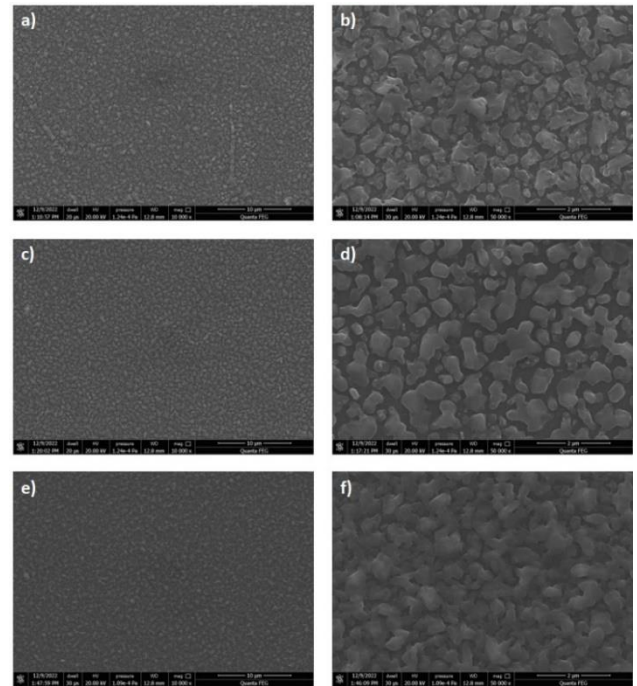


Figure 3. The SEM images of kesterite samples sulfurized for different dwell times; (a-b) 30 s, (c-d) 60 s, (e-f) 120 s

Optical properties of CZTS thin films grown on Cu foil using various sulfurization times (30 s, 60 s, and 120 s) characterized by two distinct approaches. In the first method, CZTS thin films were deposited on glass substrates to ascertain the optical band gaps by employing optimized sulfurization parameters for Cu-foil based samples. The optical band gap of the CZTS thin films was calculated based on the absorption coefficient (α), as determined by applying the Lambert-Beer law outlined in Equation (7) [59]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

where, T and d are transmission and thickness parameters of the film. After calculating α , absorption coefficient spectra were given in Figure 4a. It was observed that all samples have absorption coefficient above 10⁴ cm⁻¹. However, CZTS-30 thin film has slightly higher than the others. In addition, the Tauc plot [60] was used to estimate the optical band gap of the films using Equation (8);

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

where, A represents a constant, $h\nu$ denotes photon energy, and E_g signifies the optical band gap energy of the films. The optical band gap was ascertained through the plot of $(\alpha h\nu)^2$ against photon energy (eV), as depicted in Figure 4b. Figure 4b displays the determination of the optical band gap for CZTS thin films, yielding values of 1.57 eV, 1.58 eV, and 1.60 eV for sulfurization times of 30 s, 60 s, and 120 s,

respectively. Notably, these obtained optical band gap values align with previously reported findings in the literature [61]. The minor variations observed in the optical band gaps (ranging from 1.57 eV to 1.60 eV) have been attributed to the presence of secondary phases within the kesterite structure. Consequently, these slight differences in the chemical composition of the films and the stresses induced within the structure by these secondary phases are believed to be contributing factors [62].

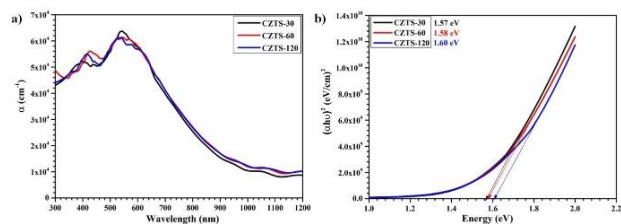


Figure 4. The plots for absorption coefficient and optical band gap of CZTS samples

The optical properties of CZTS thin films subjected to various sulfurization dwell times were additionally assessed through room temperature PL measurements, as illustrated in Figure 5. In all cases, the films displayed a prominent PL emission at approximately 1.25 eV. When comparing the band gap values and PL emissions of these samples (as depicted in Figure 4), it is reasonable to suggest that the PL emissions can be ascribed to transitions occurring from the conduction band to acceptor energy levels, band tailing, or other defect levels (such as V_{Cu} , Cu_{Zn} , etc.) [63]. In summary, the lack of observable band-to-band transitions in the PL measurements can be linked to the intrinsic defect levels and recombination centers present within the CZTS structure [64].

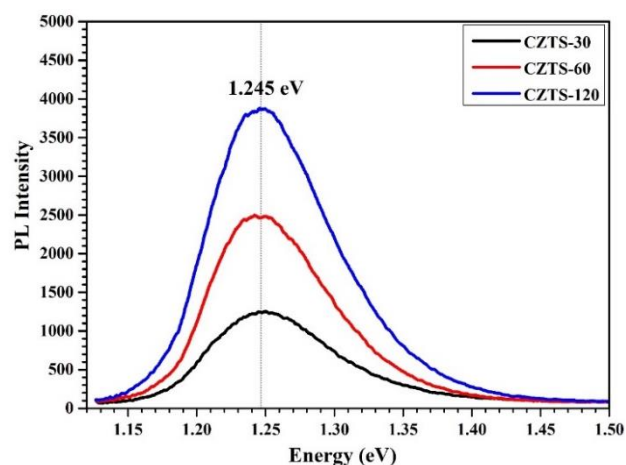


Figure 5. Room temperature PL measurements of CZTS thin films sulfurized with different dwell times

4 Conclusion

This study presents a detailed investigation of kesterite CZTS thin films deposited on flexible Cu-foil with varying sulfurization dwell times. The XRD analysis identified distinctive kesterite CZTS phase peaks at $2\theta = 28.45^\circ$ (112), 47° (220/204), and 56° (312/116). Additional peaks

corresponding to Cu-foil, Cu_2S secondary phase, and SnS secondary phase were also observed. Raman spectroscopy confirmed the kesterite phase, notably with a dominant peak at $\sim 336 \text{ cm}^{-1}$ attributed to S atom vibrations within the kesterite structure. Minor peaks indicated the presence of Cu_2SnS_3 (CTS) phase not discernible by XRD. EDX analysis revealed consistent Cu-poor and Zn-rich compositions across for some samples, with slight variations due to sulfurization dwell times. SEM imaging at different magnifications (10 kX and 50 kX) displayed changes in surface morphology and grain structures. Films sulfurized for 30 s and 60 s exhibited a granular structure, whereas extending to 120 s resulted in a more compact surface. Optical band gap values ranged from 1.57 to 1.60 eV. PL measurements consistently showed strong emission at around 1.25 eV for all samples, indicating transitions related to defect levels within the CZTS structure. The absence of observable band-to-band transitions in PL suggested the presence of intrinsic defect levels and recombination centers within CZTS. These findings provide significant insights into developing sustainable and efficient solar energy utilizing flexible Cu-foil as a promising substrate for CZTS-based thin film solar cells.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the funding from The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK-120F275). The authors also acknowledge Serkan Erkan for his experimental support during this study.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 17 %

References

- [1] A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, John Wiley & Sons, 2011.
- [2] H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida and K. Saito, Characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by vapor phase sulfurization, Japanese Journal of Applied Physics, 40, 500, 2001. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.500>.
- [3] W. Shockley and H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, 32, 510-519, 1961.
- [4] Y. Gong, Q. Zhu, B. Li, S. Wang, B. Duan, L. Lou, C. Xiang, E. Jedlicka, R. Giridharagopal and Y. Zhou, Elemental de-mixing-induced epitaxial kesterite/CdS interface enabling 13%-efficiency kesterite solar cells, Nature Energy, 1-12, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01132-4>
- [5] J. Jiang, L. Zhang, W. Wang and R. Hong, The role of sulphur in the sulfurization of CZTS layer prepared by DC magnetron sputtering from a single quaternary ceramic target, Ceramics International, 44, 11597-11602, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.225>

- [6] N. Akcay, E. Zaretskaya and S. Ozelik, Development of a CZTS solar cell with CdS buffer layer deposited by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 772, 782-792, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.126>.
- [7] M.A. Olğar, A. Seyhan, A.O. Sarp and R. Zan, The choice of Zn or ZnS layer in the stacked precursors for preparation of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films, *Superlattice Microst.*, 146, 106669, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106669>.
- [8] E. Garcia-Llamas, J. Merino, R. Gunder, K. Neldner, D. Greiner, A. Steigert, S. Giraldo, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo and M. León, Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells grown by fast thermal evaporation and thermal treatment, *Solar Energy*, 141, 236-241, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.11.035>.
- [9] A. Lokhande, R. Chalapathy, J. Jang, P. Babar, M. Gang, C. Lokhande and J.H. Kim, Fabrication of pulsed laser deposited Ge doped CZTSSe thin film based solar cells: Influence of selenization treatment, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161, 355-367, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.016>.
- [10] M. Azim-Araghi and N. Safaie, Structural, optical and electrical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin film deposited by electron beam evaporation method, *Optik*, 258, 168936, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.168936>.
- [11] H. Xin, J.K. Katahara, I.L. Braly and H.W. Hillhouse, 8% Efficient Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells from redox equilibrated simple precursors in DMSO, *Advanced Energy Materials*, 4, 1301823, 2014. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301823>.
- [12] A. Ziti, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, H.J. Tchognia Nkuissi, A. Ridah, M. Tahri and P. Thevenin, Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique, *Applied Physics A*, 125, 1-9, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2513-0>.
- [13] M. Courel, E. Valencia-Resendiz, J. Andrade-Arvizu, E. Saucedo and O. Vigil-Galán, Towards understanding poor performances in spray-deposited Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells, *Solar energy materials and solar cells*, 159, 151-158, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.004>.
- [14] C. Chan, H. Lam and C. Surya, Preparation of Cu₂ZnSnS₄ films by electrodeposition using ionic liquids, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 207-211, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.09.003>.
- [15] S. Alamri, Effect of Working Pressure on the Composition of a Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Deposited by RF Sputtering of a Single Target, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1-8, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06991-3>.
- [16] A. Moholkar, S. Shinde, G.L. Agawane, S. Jo, K. Rajpure, P. Patil, C. Bhosale and J. Kim, Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency, *Journal of Alloys and Compounds*, 544, 145-151, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.108>.
- [17] M.A. Olğar, S. Erkan and R. Zan, Dependence of CZTS thin film properties and photovoltaic performance on heating rate and sulfurization time, *J Alloy Compd*, 963, 171283, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171283>.
- [18] O.P. Singh, A. Sharma, K. Gour, S. Husale and V. Singh, Fast switching response of Na-doped CZTS photodetector from visible to NIR range, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 28-34, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.058>.
- [19] A. Migdadi, F.Y. Alzoubi, H. Al-Khateeb and M. Alqadi, Structural and optoelectronic characterization of synthesized undoped CZTS and Cd-doped CZTS thin films, 60, 138-149, 2022. <https://doi.org/10.56042/ijpap.v60i2.54638>.
- [20] K. Kaur, K. Arora, B. Behzad, Q. Qiao and M. Kumar, Nanoscale charge transport and local surface potential distribution to probe defect passivation in Ag doped Cu₂ZnSnS₄ absorbing layer, *Nanotechnology*, 30, 065706, 2018. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf185>.
- [21] S. Englund, Alternative back contacts for CZTS thin film solar cells, in: *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2020.
- [22] E. Ojeda-Durán, K. Monfil-Leyva, J. Andrade-Arvizu, I. Becerril-Romero, Y. Sánchez, R. Fonoll-Rubio, M. Guc, Z. Jehl, J. Luna-López and A. Muñoz-Zurita, CZTS solar cells and the possibility of increasing VOC using evaporated Al₂O₃ at the CZTS/CdS interface, *Solar Energy*, 198, 696-703, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.009>.
- [23] M. Vishwakarma, N. Thota, O. Karakulina, J. Hadermann and B. Mehta, Role of graphene inter layer on the formation of the MoS₂-CZTS interface during growth, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC, 1953, 100064, 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5033000>.
- [24] J. He, L. Sun, K. Zhang, W. Wang, J. Jiang, Y. Chen, P. Yang and J. Chu, Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target, *Applied Surface Science*, 264, 133-138, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.140>.
- [25] M.A. Olğar, A. Seyhan, A.O. Sarp and R. Zan, Impact of sulfurization parameters on properties of CZTS thin films grown using quaternary target, *J Mater Sci-Mater El*, 31, 20620-20631, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04582-2>.
- [26] M.A. Olğar, Enhancement in photovoltaic performance of CZTS Thin-film solar cells through varying stacking order and sulfurization time, *J Mater Sci-Mater El*, 33, 20121-20133, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08829-y>.
- [27] J. Ajayan, D. Nirmal, P. Mohankumar, M. Saravanan, M. Jagadesh and L. Arivazhagan, A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar

- cells for future renewable and sustainable energy technologies, *Superlattices and Microstructures*, 143, 106549, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106549>.
- [28] K. Ahn, S.-Y. Kim, S. Kim, D.-H. Son, S.-H. Kim, S. Kim, J. Kim, S.-J. Sung, D.-H. Kim and J.-K. Kang, Flexible high-efficiency CZTSSe solar cells on stainless steel substrates, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 24891-24899, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9TA08265D>.
- [29] Q. Tian, X. Xu, L. Han, M. Tang, R. Zou, Z. Chen, M. Yu, J. Yang and J. Hu, Hydrophilic Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for printing flexible, low-cost and environmentally friendly solar cells, *CrystEngComm*, 14, 3847-3850, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2CE06552E>.
- [30] L. Sun, H. Shen, H. Huang, A. Raza, Q. Zhao and J. Yang, Influence of Ge layer location on performance of flexible CZTSSe thin film solar cell, *Vacuum*, 165, 186-192, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.026>.
- [31] Y. Zhang, Q. Ye, J. Liu, H. Chen, X. He, C. Liao, J. Han, H. Wang, J. Mei and W. Lau, Earth-abundant and low-cost CZTS solar cell on flexible molybdenum foil, *Rsc Advances*, 4, 23666-23669, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA02064B>.
- [32] C.-Y. Peng, T.P. Dhakal, S. Garner, P. Cimo, S. Lu and C.R. Westgate, Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ solar cell on a flexible glass substrate, *Thin Solid Films*, 562, 574-577, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.054>.
- [33] I. Becerril-Romero, L. Acebo, F. Oliva, V. Izquierdo-Roca, S. López-Marino, M. Espíndola-Rodríguez, M. Neuschitzer, Y. Sánchez, M. Placidi and A. Pérez-Rodríguez, CZTSe solar cells developed on polymer substrates: Effects of low-temperature processing, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26, 55-68, 2018. <https://doi.org/10.1002/pip.2945>.
- [34] M. Insider, *Price of Metals*, 2023.
- [35] M. Ohring, *Engineering materials science*, Elsevier, 1995.
- [36] P. Desai, T. Chu, H.M. James and C. Ho, Electrical resistivity of selected elements, *Journal of physical and chemical reference data*, 13, 1069-1096, 1984. <https://doi.org/10.1063/1.555723>.
- [37] ThoughtCo., *Table of Electrical Resistivity and Conductivity*, 2023.
- [38] S. Zee, *Physics of semiconductor devices*/In 2 books. Book. 1. Per. from English.-2nd revision. and additional ed, M.: Mir, 1984.
- [39] A. Kumar and A.D. Thakur, Role of contact work function, back surface field, and conduction band offset in Cu₂ZnSnS₄ solar cell, *Japanese Journal of Applied Physics*, 57, 08RC05, 2018. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.08RC05>.
- [40] T. Jäger, Y.E. Romanyuk, B. Bissig, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, P. Reinhard, J. Steinhauser, J. Schwenk and A.N. Tiwari, Improved open-circuit voltage in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with high work function transparent electrodes, *Journal of Applied Physics*, 117, 2015. <https://doi.org/10.1063/1.4922351>.
- [41] B. Theler, S.K. Kauwe and T.D. Sparks, *Materials Abundance, Price, and Availability Data from the Years 1998 to 2015*, *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 9, 144-150, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40192-020-00173-5>.
- [42] U. Ugur and G. Elert, Resistivity of steel, in: *The physics factbook*, School Sci., 2006.
- [43] L. MatWeb, *Material property data*, MatWeb,[Online]. Available: <http://www.matweb.com>, 2016.
- [44] J. Hölzl and F.K. Schulte, *Work function of metals*, *Solid surface physics*, 1-150, 2006.
- [45] B. Singh and B. Mehta, Relationship between nature of metal-oxide contacts and resistive switching properties of copper oxide thin film based devices, *Thin Solid Films*, 569, 35-43, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.030>
- [46] Best Research-Cell Efficiency chart, regularly updated by NREL, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, 2021.
- [47] E. ToolBox, *Thermal Expansion - Linear Expansion Coefficients*, 2023.
- [48] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong and S.H. Wei, Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth-abundant solar cell absorbers, *Adv Mater*, 25, 1522-1539, 2013. <https://doi.org/10.1002/adma.201203146>
- [49] H.R. Jung, S.W. Shin, K. Gurav, M. Suryawanshi, C.W. Hong, H.S. Yang, J.Y. Lee, J.H. Moon and J.H. Kim, Phase evolution of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) kesterite thin films during the sulfurization process, *Ceramics International*, 41, 13006-13011, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.145>.
- [50] Y. Wei, D. Zhuang, M. Zhao, Q. Gong, R. Sun, G. Ren, Y. Wu, L. Zhang, X. Lyu and X. Peng, An investigation on the relationship between open circuit voltage and grain size for CZTSSe thin film solar cells fabricated by selenization of sputtered precursors, *Journal of alloys and compounds*, 773, 689-697, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.258>.
- [51] B.G. Mendis, M.C. Goodman, J.D. Major, A.A. Taylor, K. Durose and D.P. Halliday, The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) photovoltaic absorber layer material, *Journal of applied physics*, 112, 124508, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4769738>
- [52] M.A. Olğar, B.M. Basol, M. Tomakin and E. Bacaksiz, Phase transformation in Cu₂SnS₃ (CTS) thin films through pre-treatment in sulfur atmosphere, *J Mater Sci-Mater El*, 32, 10018-10027, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05660-9>
- [53] P. Fernandes, P. Salomé and A. Da Cunha, Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering, *Journal of alloys and compounds*, 509, 7600-7606, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.097>
- [54] M. Guc, S. Levcenko, I.V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L.V. Volkova, E. Arushanov and A. Pérez-

- Rodríguez, Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals, *Scientific reports*, 6, 1-7, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep19414>
- [55] P. Prabeesh, V. Sajeesh, I.P. Selvam, M.D. Bharati, G.M. Rao and S.J.S.E. Potty, CZTS solar cell with non-toxic buffer layer: A study on the sulphurization temperature and absorber layer thickness, 207, 419-427, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.06.103>
- [56] M.Y. Valakh, O. Kolomys, S. Ponomaryov, V. Yukhymchuk, I. Babichuk, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, S. Schorr and I. V. Bodnar, Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 7, 258-261, 2013. <https://doi.org/10.1002/pssr.201307073>
- [57] X. Liu, X. Li, X. Li, Q. Li, D. Zhang, N. Yu and S. Wang, Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film solar cells via a sol-gel technique in air, *Physica B: Condensed Matter*, 627, 413613, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413613>
- [58] M.A. Olğar, Improvement in the structural and optical properties of Cu_2SnS_3 (CTS) thin films through soft-annealing treatment, *Superlattice Microst*, 138, 106366, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106366>
- [59] J. Pankove, *Photoelectric Emission, Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 287, 301, 1971.
- [60] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.*, 3, 37-46, 1968. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
- [61] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu and D.B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, *Advanced energy materials*, 4, 1301465, 2014. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- [62] C. Kim and S. Hong, Band gap shift of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by residual stress, *Journal of Alloys and Compounds*, 799, 247-255, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.290>
- [63] S. Chen, X.-G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei, Structural, electronic and defect properties of Cu_2ZnSn (S, Se) 4 alloys, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1370, 2011. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.764>
- [64] D. Han, Y. Sun, J. Bang, Y. Zhang, H.-B. Sun, X.-B. Li and S.J.P.R.B. Zhang, Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 87, 155206, 2013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155206>





Vidalı kazıkların çekme ve basınç kuvveti altında davranışının incelenmesi

Investigation of the behaviour of screw piles under uplift and compressive forces

Talha Sarıcı^{1,*} , Mustafa Özcan² 

^{1,2} İnönü Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 44210, Malatya Türkiye

Öz

Vidalı kazıklar kullanımı gittikçe yaygınlaşan zemin iyileştirme yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada, doğrusal, üçgen ve kare örüntülü grup halindeki vidalı kazıkların çekme ve basınç kuvveti etkisi altındaki davranışları araştırılmıştır. Bu amaçla, literatürde kazıklar üzerinde gerçekleştirilen model deneyler sonlu elemanlar yöntemi ile modellenmiş ve deneysel sonuçlar ile son derece iyi bir uyum elde edilmiştir. Daha sonra deneysel çalışmada kullanılan kazıkların helezon sayısı ve helezon çapları değiştirilerek, helezon sayısı ve çap değişiminin taşıma gücüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca vidalı kazıkların yük altındaki davranış ve yenilme yüzeyleri araştırılmıştır. Sonuç olarak, helezon sayısını arttırmak taşıma gücü kapasitesini önemli ölçüde arttırmıştır. Öyle ki, taşıma gücünde elde edilen %100'e varan artış sayesinde, helezon sayısındaki artışın kazık sayısını azaltacak mertebeyle geldiği görülmüştür. Ek olarak helezonun çapının 1.8 kat artması ile taşıma gücü değerleri %80 ile %100 arasında artışa neden olmuştur. Bununla birlikte taşıma gücü artışlarının her örüntüde farklı oranda olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Taşıma gücü, Vidalı kazık, Plaxis, Sayısal analiz, Çekme ve basınç kuvveti

1 Giriş

Dünya genelinde artan nüfusun yerleşim ihtiyaçlarını karşılamak üzere şehir merkezleri hızla genişlemekte ve bu merkezlerde yoğunlaşan nüfusun ihtiyaçlarını gidermek için kurulan tesisler imara uygun alanların dışına çıkarak hızla yayılmaktadır. Bu nedenle zemin özellikleri açısından yerleşime uygun bölgeler bu talepleri karşılamakta yetersiz kalabilmektedir. Dolayısıyla taşıma gücü, oturma, şişme vb. parametreler açısından zayıf zeminlere sahip bölgeler de yerleşime açılabilir. Bahse konu zeminlerin yerleşime uygun hale getirilebilmesi amacıyla zemin iyileştirme yöntemlerine başvurulmakta ve bu yöntemler her geçen gün geliştirilmektedir. Zemin enjeksiyonu, jet grouting, forekazıklar ve minikazıklar, taş kolonlar, kompaksiyon vb. zemin özelliklerini iyileştirmeye örnek yöntemlerdir. Zemin iyileştirme yöntemlerinden biri olan vidalı kazıklar ise son yıllardaki araştırmalarda kendine daha fazla yer bulmaktadır.

Abstract

The usage of screw piles is one of the increasingly widespread ground improvement methods. In this study, the behaviour of linear, triangular, and square pattern screw piles in groups under tensile and compressive forces is investigated. The model experiments in the literature on screw piles were modelled by finite element method and a reasonably accurate agreement with the experimental results was obtained. Then, the number of helixes and helix diameters of the screw piles used in the experimental study were changed and the effect of the change in the number of helixes and diameter on the bearing capacity was investigated. Also, the behaviour and failure surfaces of screw piles under load were investigated. In conclusion, increasing the number of helixes significantly increased the bearing capacity. In fact, it was observed that the increase in the number of helixes was sufficient to reduce the number of piles as a result of the increase in the bearing capacity up to 100%. In addition, the increasing the diameter of the helixes by 1.8 times resulted an increase in the bearing capacity values between 80% and 100%. However, it was determined that the bearing capacity increases were different in each pattern.

Keywords: Bearing capacity, Screw pile, Plaxis, Numerical analysis, Tensile and compression force

Vidalı kazıklar ilk kez İngiltere'de yaşayan Alexander Mitchell tarafından, 1863 yılında, deniz fenerlerini desteklemek için kullanılmıştır [1]. Fakat buhar çekicinin geliştirilmesiyle beraber, çakma kazıklar daha az insan gücü ihtiyacı sebebiyle, sadece insan gücüyle uygulanabilen vidalı kazıklara göre daha tercih edilir olmuştur. Fakat teknoloji geliştikçe, hidrolik tork uygulamaları dünya genelinde yeniden vidalı kazıkların kullanımının artmasına sebep olmuştur. Vidalı kazıklar ile ilgili ilk literatür çalışması Trofimenkov ve Maruipolshii [2] tarafından tekil helisel kazıklar için taşıma metodu geliştirilmesiyle yapılmıştır. Adams ve Klymn [3] ise bu metodu çoklu helisel kazıklara uygulayan ilk çalışmayı yapmışlardır. Mitsch ve Clemence [4] ile Mooney vd. [5] daha sonralarda silindirik kesme metodu analizi ile bütün taşıma plakalarının beraber işleyişini incelemişlerdir. Ok ve Demir [6], tabakalı zeminlerde helisel kazıkların çekme kapasitelerini araştıran çalışmalar yapmışlardır ve kum sıkılığının taşıma gücüne etki ettiğini belirlemişlerdir. Seifi vd. [7], kıyı zeminlerine

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: talha.sarici@inonu.edu.tr (T. Sarıcı)

Geliş / Received: 24.10.2023 Kabul / Accepted: 07.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1380651

uygulanan helisel, deplasman kazıkları ve çakma kazıkların taşıma kapasitesini inceleyen çalışmalar yapmışlardır ve helisel kazıkların diğer kazık türlerinin sahip olduğu dezavantajlara sahip olup olmadığını araştırmışlardır. Helisel kazıkların bazı avantajlarının olduğunu ve kazık geometrisinin daha fazla araştırma ile ortaya konulması gerektiğini belirtmişlerdir. Wang vd. [8] siltli kum zemine uygulanan helisel kazıkların yatay taşıma kapasitesini incelemek için sonlu elemanlar yöntemi ile çalışan bir paket program üzerinden modellemeler yapmışlardır. Yatay taşıma gücünün, zemin kütlelerinin plastik bölgesinin, zemin kütlelerinin yenilme türünün ve kazık deformasyon türünün etki faktörleri ile varyasyon kurallarını incelemişlerdir. Yuan vd. [9], derin helisel kazıkların çekme ve yanal yük altındaki davranışını incelemek üzere arazi deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında tek helezonlu ve çift helezonlu kazıklar kullanmışlardır. Ayrıca kazıkların grup halindeki davranışını da araştırmak üzere çeşitli kombinasyonlarda kazık grupları oluşturmuşlardır. Araştırmacılar çift helezonlu kazıkların grup verimliliği değerinin 1'in üzerinde olduğunu belirtmişlerdir. Simonenko vd. [10] vidalı kazıkların basınç kuvveti ve yanal yüklemeye altındaki davranışını araştırmak üzere çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında helezon sayısını değişken olarak seçmişler ve helezon konumu ile helezon sayısının taşıma kapasitesine etkisini araştırmışlardır. Ek olarak, en iyi sonuçlara 3 helezon kullanımı ile ulaştıklarını da belirtmişlerdir.

Vidalı kazıkların yaygın avantajları olarak literatürde, sınırlı erişime sahip alanlara uygun olması, sökülebilir ve yeniden kullanılabilir olması, drenaj uygulamasına çok az ihtiyaç duyulması, yüksek çekme ve basınç kapasitelerine sahip olması, eğimli arazilerde kullanılabilmesi, uygulama sırasında minimal düzeyde ses ve titreşim üretmesi ve ekonomik olması şeklinde sıralanmıştır [11-16]. Schmidt ve Nasr [12] vidalı kazıklar için, taşlı zeminlerin, kaya yataklarının ve kaya kütlelerinin dezavantajlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Fakat bu dezavantajların çözümü de mevcuttur. Örneğin, kaya zeminler ile karşılaşıldığında daha keskin bir uç kullanılarak kaya içerisindeki hareket kolaylaştırılabilir [17].

Literatürde vidalı kazıkların çekme ve basınç kuvveti altındaki davranışını inceleyen yeterli çalışma olmadığı düşünülmüştür. Grup örüntüleri ve vidalı kazık aralıkları ile ilgili çalışmalar yapılmış olsa da farklı örüntülerde helezon sayısının ve helezon çapı etkisinin yeteri kadar irdelenmediği görülmüştür. Bu bağlamda bu çalışma kapsamında çekme ve basınç kuvvetleri altında, farklı örüntülere sahip grup halindeki vidalı kazıkların davranışına helezon çapı ve helezon sayısının etkisi araştırılmıştır.

2 Materyal ve metot

Bu çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, Vignesh ve Muthukumar [18] tarafından helisel kazıklar üzerinde yapılan model yüklemeye deneyi sonlu elemanlar yöntemi ile çalışan Plaxis 3D ile modellenmiştir. Vignesh ve Muthukumar [18], kil zeminde vidalı kazıkların çekme kuvveti altında davranışlarını araştırmak üzere deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında

kullandıkları vidalı kazıklar 14 mm shaft çapı, 40 mm helezon çapı, 500 mm kazık boyu ve helezonlar arası 50 mm boşluğa sahiptir. Araştırmacılar kazıkları belirledikleri örüntülerde kil zemine monte ederek vidalı kazıkların üzerine yükü aktarmak üzere bir plaka yerleştirmişler ve kazıkları yüke maruz bırakmışlardır. Sonraki aşamada, model yüklemeye deneyi sonuçları ile Plaxis 3D'den elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak oluşturulan modelin doğruluğu kanıtlanmıştır. Son aşamada ise doğrulanmış model ile çap etkisi ve helezon sayısı etkisini araştırmak üzere parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2.1 Araştırma kapsamında modellemede kullanılan zemin

Araştırmadaki modellemelerde Vignesh ve Muthukumar [18] tarafından yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan zemin seçilmiştir. Zemin ile ilgili parametreler Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Modellemede kullanılan zemin özellikleri [18]

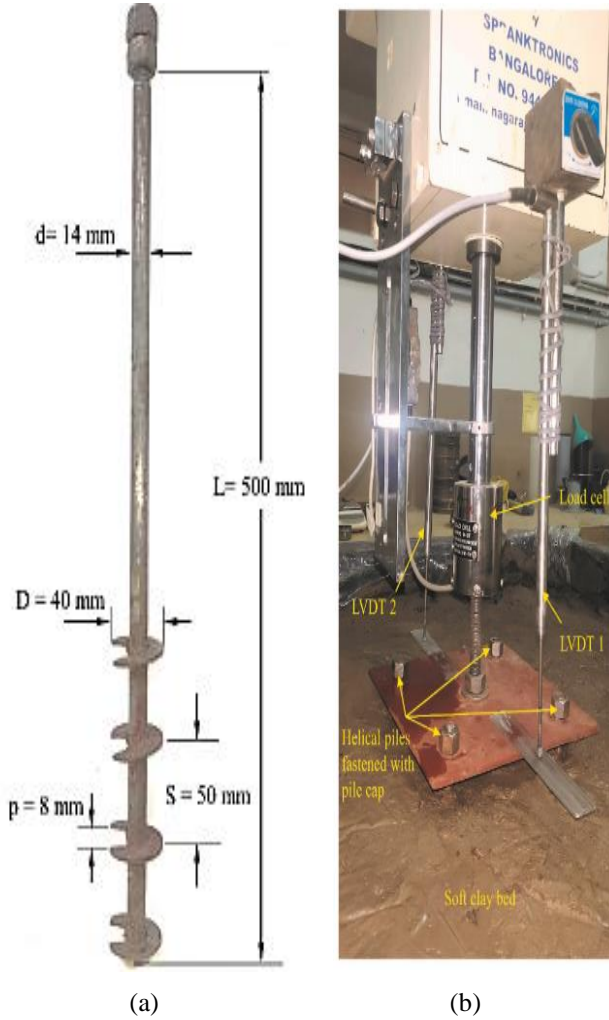
Parametre	Değer
Birim Hacim Ağırlıkları (kN/m ³)	$\gamma_k=16$ $\gamma_{doy}=17$
Young Modülleri (E, kN/m ²)	Sekant Sertliği, $E_{50}^{ref}=24550$ Ödometre Sertliği, $E_{oed}^{ref}=28000$ Boşaltma/Geri Yükleme Sertliği $E_{ur}^{ref}=73650$
Poisson Oranı (μ)	0.3
Zemin mukavemeti (s_u , kN/m ²)	7.5
Sürtünme Açısı (ϕ_u)	0

2.2 Araştırma kapsamında modellemede kullanılan kazıklar

Bu araştırmadaki modellemelerde ilk olarak Vignesh ve Muthukumar [18] tarafından yapılan deneysel çalışmada (Şekil 1b) kullanılan 4 helezonlu helisel kazık (Şekil 1a) modellenmiştir. Sonraki aşamada, bu helisel kazığın helezon sayısının 4 artırılmış hali modellenmiştir. Son aşamada ise Şekil 2'de fotoğrafı ve modellemesi verilen vidalı kazığın modellemesi yapılmıştır. Kazıklar ile ilgili parametreler Tablo 2'de verilmiştir. Plaxis 3D üzerinden modellenen bu kazıklar grup halinde 3 ayrı örüntüde incelenmiştir. 1. örüntü doğrusal yerleşimli 2 adet kazıktan, 2. örüntü üçgen yerleşimli 3 adet kazıktan ve 3. örüntü kare yerleşimli 4 adet kazıktan oluşmaktadır. Örüntüler Şekil 3'te verilmiştir. Modellenen 4 helezonlu kazıklar için deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Plaxis 3D'de yapılan analiz sonuçları ile karşılaştırılarak modelin doğruluğu kontrol edilmiştir. Doğrulama yapıldıktan sonraki aşamada aynı örüntüye sahip kazık gruplarında helezon sayısı 8'e çıkarılmıştır. Deneysel çalışmalar (4 helezonlu) ve 8 helezonlu helisel kazıklarda kullanılan kazıkların shaft çapı 40 mm, helezon çapı 60 mm, deney için oluşturulan zemin ortamının boyutları 1 m x 1 m x 1 m olarak belirlenmiştir.

Tablo 2. Modellemede kullanılan kazık özellikleri [18]

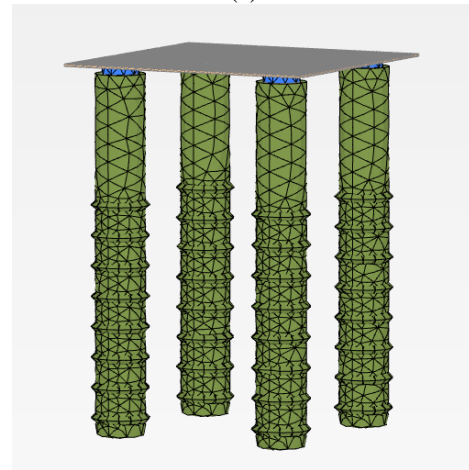
Parametre	Kazık İçin Oluşturulan Zemin Kütlesi	Kazık Gövdesi Plakası	Helezon Plakaları	Interface için Tanımlamalar	Kazıkları Birlikte Yükleme İçin Kullanılan Plaka
Birim Hacim Ağırlık (kN/m^3)	78.5	0.0785	78.5	$\gamma_k=17$ $\gamma_{doğ}=17$	78.5
Young Modülü (E, kN/m^2)	200×10^6	200	200×10^6	24550	200×10^6
Poisson Oranı μ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Zemin mukavemeti s_u (kN/m^2)	-	-	-	7.5	-
Sürtünme Açısı (ϕ_u)	-	-	-	0	-



Şekil 1. Vignesh ve Muthukumar [18] tarafından deneysel çalışmalarda kullanılan kazık (a), model deney seti görüntüsü (b)

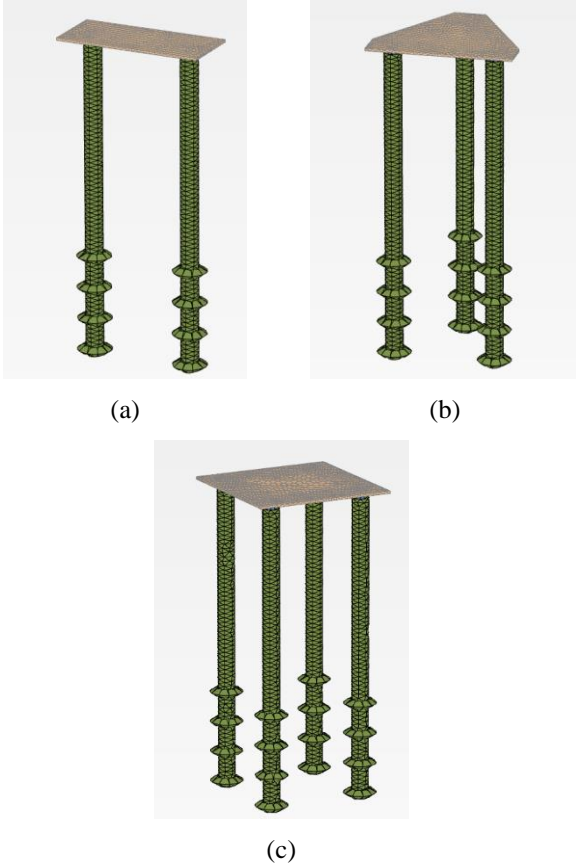


(a)



(b)

Şekil 2. Modellemede tasarlanan vidalı kazık (a) [19] ve modelleme görüntüsü (b)



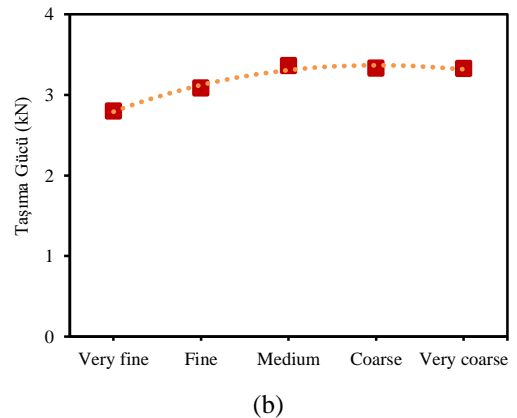
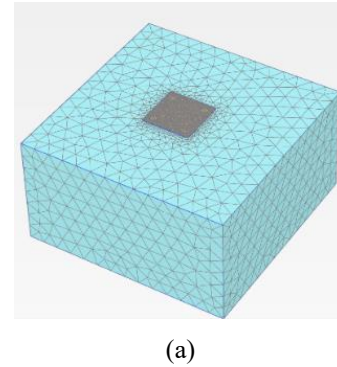
Şekil 3. Kazık grupları: 2 adet kazık lineer örüntü (a), 3 adet kazık üçgen örüntü (b), 4 adet kazık kare örüntü (c)

Burada genişlik değerleri helezon çapının (D) 25 katını, derinlik ise kazık uzunluğunun (L) 2 katını temsil edecek şekilde belirlenmiştir. Son olarak, Şekil 2a’da modellenen vidalı kazıklarda ise; 60 mm shaft çapı, 74 mm helezon çapı, 600 mm kazık uzunluğu seçilmiştir. Ayrıca zemin ortamı yine 25D olacak şekilde 1.85 m genişlik, 1.85 m uzunluk ve kazık uzunluğunun 2 katı olan 1.2 m derinlik olarak modellenmiştir.

2.3 Mesh oluşturulması

Modellemeler yapılırken kazık gövdesini temsil etmek üzere Tablo 2’de verilen kazık için oluşturulan zemin parametrelerini programa tanımlayarak kazık gövdesi bir zemin gibi oluşturulmuştur. Helezonlar plate eleman olarak Tablo 2’de verilen değerler ile modellenmiştir. Daha sonrasında helezonlar ile kazık gövdesinin birlikte çalışmasını sağlamak üzere yine Tablo 2’de verilen kazık gövdesi plakası değerlerine göre plate ataması yapılmıştır. Burada tanımlanan plate helezonda kullanılan plate elemanına göre çok daha az dayanıma sahiptir. Dolayısıyla bu plate tabakasının sadece helezonlar ile bağlantı yapması hedeflenmiştir. Yine bu plaka üzerine Tablo 2’de verilen interface parametrelerine göre pozitif yönlü interface tanımlanmıştır. Bu interface komutu üzerine tanımlandığı eleman ile mesh oluşturulurken kopukluk sağlayarak, elemanın, onu çevreleyen zeminden ayrı çalışmasını sağlamaktadır. Helezonların aksine shaft plakasına yalnızca

pozitif interface vererek, plakanın shaft için oluşturulan zeminle etkileşimli fakat shaftı saran zemin ile ayrı çalışması sağlanmıştır. Yine tanımlanan interface parametreleri içerisinde bu parametrelerin çalışma etkisi $R_{interface}$ Vignesh ve Muthukumar [18] tarafından önerildiği üzere 0.65 seçilmiştir. Böylelikle zemin ile kazık elemanlarının davranışının deneysel çalışmalara daha yakın düzeye taşındığı öne sürülmüştür. Daha sonra helezon plakaları oluşturulmuş ve kazık shaft merkezi ile helezonların merkezi çakıştırılmıştır. Helezonlar arası mesafe 50 mm olarak seçilmiştir. Helezonlara pozitif ve negatif olmak üzere iki yönlü interface tanımlanmıştır. Tüm kazık grubu örüntüleri için merkezden merkeze kazık aralığı S_g helezon çapının 4 katı olacak şekilde seçilmiştir. Yine kazık grupları oluşturulduktan sonra kazıklar Tablo 2’de verilen kazık başlığı ile birleştirilmiş ve tanımlı deplasman bu kazık başlığına uygulanmıştır. Çekme ve basınç kuvveti altında nihai dayanımı belirlemek üzere helezon çapının yüzde 10 değerine karşılık gelen deplasmanlar tanımlanmıştır. Analizler gerçekleştirilmeden önce doğru mesh boyutunu belirlemek üzere “mesh sensitivity” analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı tane büyüklüklerine karşılık gelen taşıma kapasiteleri belirlenmiş aralarında optimum olan “medium” mesh seçilmiştir. Analizler için oluşturulan modelin mesh görüntüsü ve “mesh sensitivity” grafiği Şekil 4’te görülmektedir.

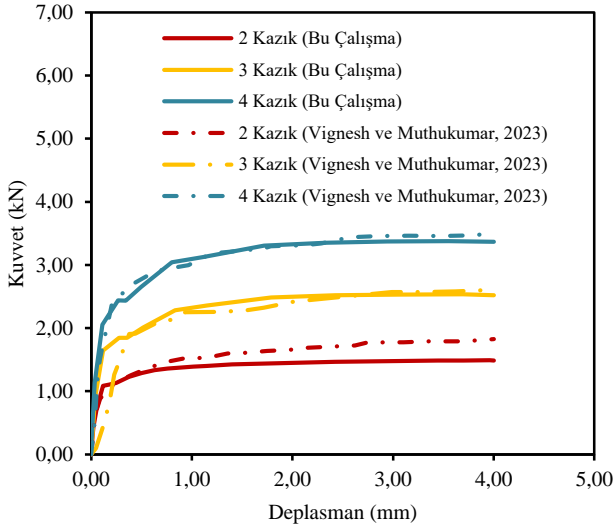


Şekil 4. Sonlu elemanlar yönteminde oluşturulan mesh görüntüsü (a) ve mesh sensitivity grafiği (b)

3 Bulgular ve tartışma

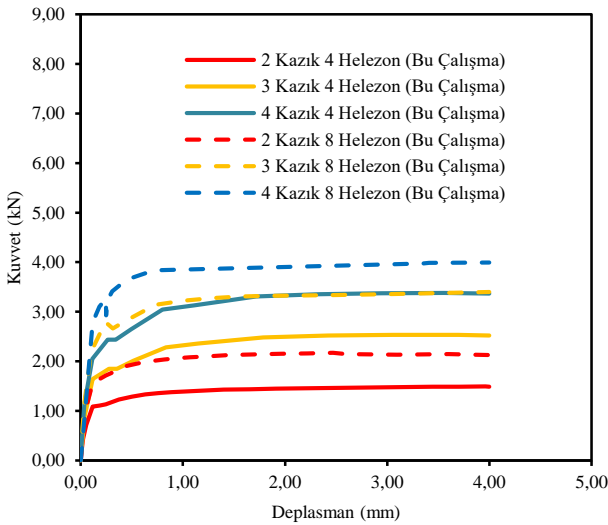
3.1 Kazık gruplarının çekme kuvveti altındaki davranışı

Modellenen kazıklar ilk aşamada çekme kuvvetine maruz bırakılarak modelin doğruluğu araştırılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen yük deplasman davranışları ile Plaxis 3D analizlerinden elde edilen davranışlar karşılaştırılmış ve önemli derecede uyum gözlemlenmiştir. İlgili grafik Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Deneysel çalışma [18] sonuçları ile sayısal analiz (Bu çalışma) sonuçlarının karşılaştırılması

Elde edilen uyum neticesinde ikinci aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada vidalı kazıkları temsil etmesi için deneysel çalışmalarda kullanılan kazıklara 4 adet helezon daha eklenerek 8 helezonlu kazıklar oluşturulmuş ve aynı çekme kuvveti etkisine tabi tutulmuştur. Analiz sonuçları Şekil 6'da verilmiştir.



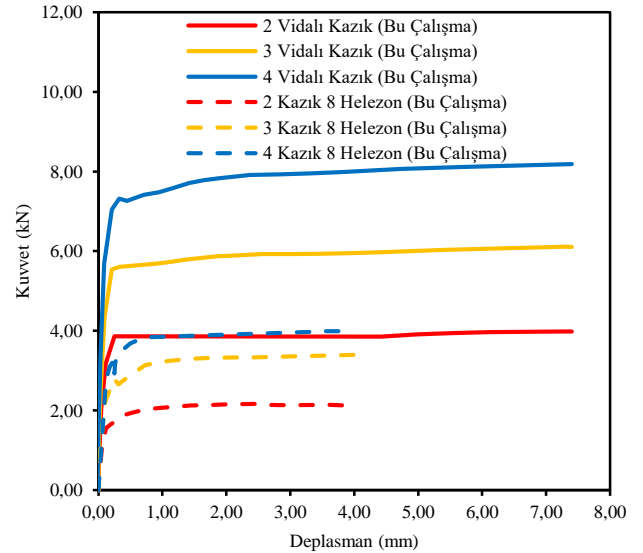
Şekil 6. Sayısal analizlerde modellenen 4 helezonlu ve 8 helezonlu kazıkların karşılaştırılması

Şekil 6'da görüldüğü üzere 4 helezon daha eklemek nihai taşıma kapasitesini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu değerler 2 adet kazık grubu için %43, 3 adet kazık grubu için %35, 4 adet kazık grubu için ise %18 olarak ölçülmüştür. Ayrıca helezon artışı sebebiyle 8 helezonlu 2'li kazık grubu 4 helezonlu 3'lü kazık grubunun taşıma kapasitesinin %85'ine, 8 helezonlu 3'lü kazık grubu 4 helezonlu 4'lü kazık grubunun taşıma kapasitesinin %100'üne ulaşmıştır.

Helezon sayısındaki artış ile taşıma kapasitesindeki artış belirlendikten sonra üçüncü aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada hedeflenen vidalı kazık çapı ve uzunluğunda aynı örüntüye sahip vidalı kazıklar sayısal analizlere tabi tutulmuştur. Sayısal analizlerin sonucunda 8 helezonlu kazıkların sonuçları ile vidalı kazıkların sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 7'de verilmiştir.

Şekil 7 incelendiğinde, 8 helezonlu daha geniş çaplı vidalı kazık olarak modellenen kazıkta, 2'li kazık grubu, 8 helezonlu deney kazık grubunda 4'lü kazık grubuna karşılık gelen dayanımı göstermiştir. Örüntüler içerisinde önceki kazık deney setlerine oranla artışlar gözlemlenmiştir ve bu artışlar sırasıyla 2'li kazık grubu için %100, 3'lü kazık grubu için %79, 4'lü kazık grubu için ise %100 mertebesindedir.

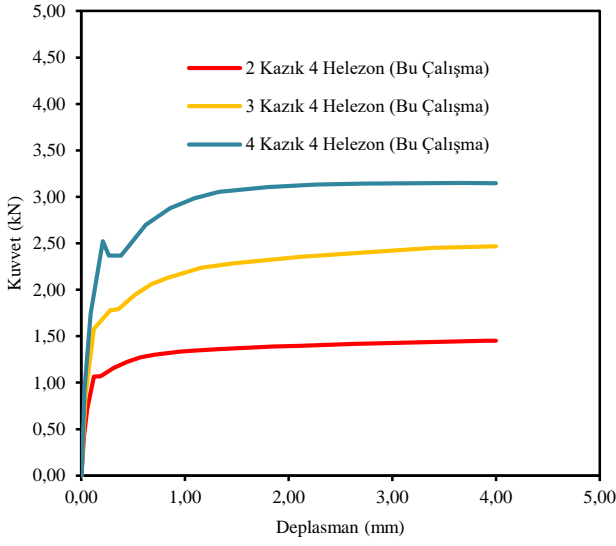
Çekme kuvveti altında yapılan tüm analiz sonuçları incelendiğinde, helezon sayısının ve helezon çapının artırılması, yani diğer bir deyişle helisel kazıktan vidalı kazığa geçiş, aynı örüntülü kazık grupları için taşıma kapasitesinde önemli derecede artışa neden olmuştur. Bu duruma, yenilme yüzeylerinin helezonlar boyunca gerçekleşmesi sebebiyle artan helezon sayısının ve çapının fazladan gerilme alanları oluşturmasının sebep olduğu düşünülmüştür.



Şekil 7. Oluşturulan 8 helezonlu kazıkların vidalı kazıklar ile karşılaştırılması

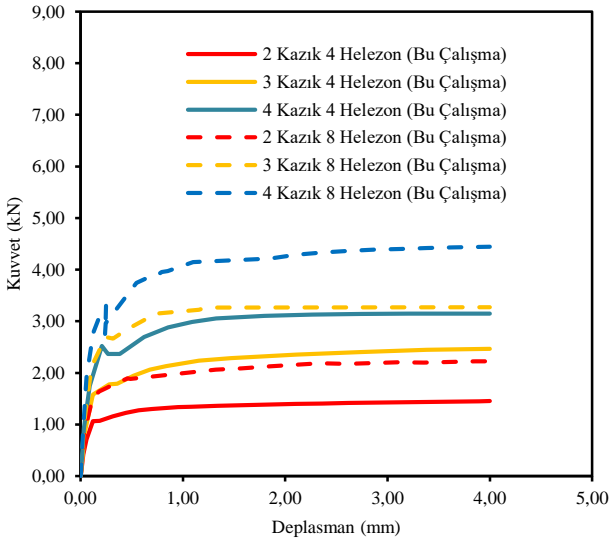
3.2 Kazık gruplarının basınç kuvveti altındaki davranışı

İlk aşamada 2'li, 3'lü ve 4'lü örüntüdeki 4 helezonlu kazıklar basınç kuvvetine maruz bırakılmıştır. İlgili grafik Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Modellenen kazıkların basınç altındaki yük deplasman eğrileri

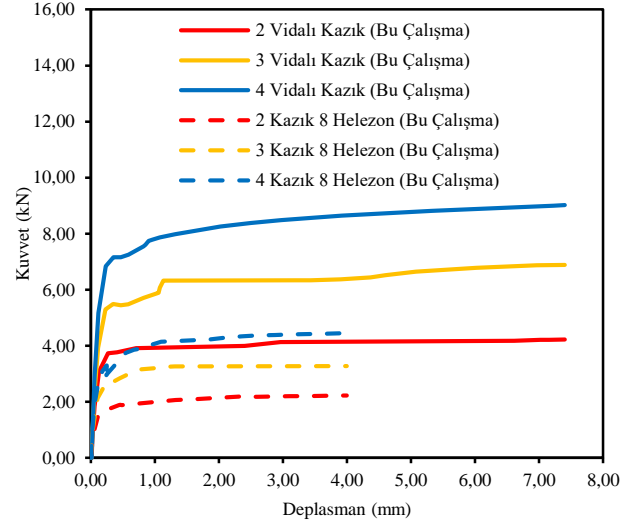
İkinci aşamada vidalı kazıkları temsil etmesi için deneysel çalışmalarda kullanılan kazıklara 4 adet helezon daha eklenerek 8 helezonlu kazıklar oluşturulmuş ve aynı basınç kuvveti etkisine tabi tutulmuştur. Analiz sonuçları Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. Modellemede kullanılan 4 helezonlu ve 8 helezonlu kazıkların karşılaştırması

Şekil 9'da görüldüğü üzere 4 helezon daha eklemek nihai taşıma kapasitesini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu değerler 2 adet kazık grubu için %54, 3 adet kazık grubu için %32, 4 adet kazık grubu için ise %41 olarak ölçülmüştür. Ayrıca helezon artışı sebebiyle 8 helezonlu 2'li kazık grubu 4 helezonlu 3'lü kazık grubunun nihai taşıma kapasitesinin %70'ine, 8 helezonlu 3'lü kazık grubu 4 helezonlu 4'lü kazık grubunun nihai taşıma kapasitesinin %104'üne ulaşmıştır.

Helezon sayısındaki artış ile taşıma kapasitesindeki artış belirlendikten sonra üçüncü aşamaya geçilmiştir. Bu aşamada hedeflenen vidalı kazık çapı ve uzunluğunda aynı örüntüye sahip vidalı kazıklar sayısal analizlere tabi tutulmuştur. Sayısal analizlerin sonucunda 8 helezonlu kazık ve vidalı kazıkların karşılaştırılması Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Oluşturulan 8 helezonlu kazıkların vidalı kazıklar ile karşılaştırılması

Şekil 10 incelendiğinde, 8 helezonlu daha geniş çaplı vidalı kazık olarak modellenen kazıkta, 2'li kazık grubu 8 helezonlu deney kazık grubunda neredeyse 4'lü kazık grubuna karşılık gelen dayanımı göstermiştir. Örüntüler içerisinde önceki kazık deney setlerine oranla artışlar gözlemlenmiştir ve bu artışlar sırasıyla 2'li kazık grubu için %89, 3'lü kazık grubu için %110, 4'lü kazık grubu için ise %102 mertebesinde dir.

Basınç kuvveti altında yapılan tüm analiz sonuçları incelendiğinde, helezon sayısının ve helezon çapının artırılması, yani diğer bir deyişle helisel kazıktan vidalı kazığa geçiş, aynı örüntülü kazık grupları için taşıma kapasitesinde önemli derecede artışa neden olmuştur. Bu etkiye çekme durumunda yorumlanan gerilme alanlarının neden olduğu öngörülmüştür.

3.3 Taşıma kapasitesi oranı

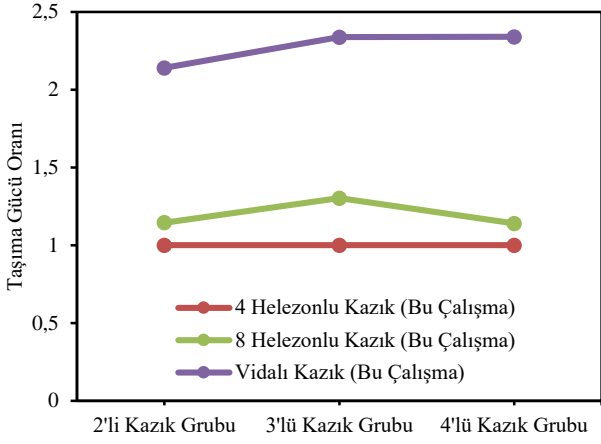
Çalışma içerisinde gerçekleştirilen analiz sonuçlarının anlaşılabilirliğini arttırmak üzere taşıma kapasitesi oranları hesaplanarak kıyaslanmıştır. Hesaplama için Binquet ve Lee [20] tarafından önerilen ve Denklem 1'de verilen formül değiştirilerek kullanılmıştır.

$$\text{Taşıma Kapasitesi Oranı} = \frac{q_u}{q_o} \quad 1$$

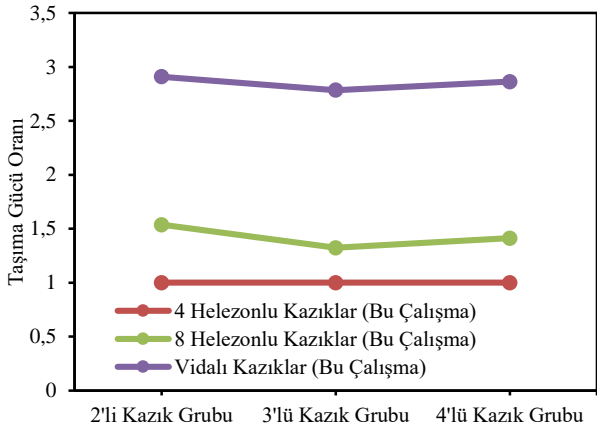
Bu formülde q_u taşıma kapasitesi oranı hesabı yapılacak olan kazık için nihai taşıma kapasitesini ve q_o ise referans alınan kazığın nihai taşıma kapasitesini temsil etmektedir.

Çekme ve basınç kuvvetinde Plaxis 3D'de modellenen 4 helezonlu helisel kazıkların nihai taşıma kapasiteleri

hesaplamalarda referans olarak alınmıştır. Hesaplanan oranlar Şekil 11 ve Şekil 12’de sunulmuştur



Şekil 11. Çekme kuvveti için taşıma gücü oranı grafiği



Şekil 12. Basınç kuvveti için taşıma gücü oranı grafiği

Buna göre çekme kuvveti için helezon sayısı 8’e çıkarıldığında nihai taşıma gücü değerleri 2’li, 3’lü ve 4’lü kazık grubu için sırasıyla 1.15, 1.30 ve 1.14 katına çıkmış, vidalı kazık kullanımında ise nihai taşıma gücü değerleri deneysel çalışmalara oranla 2’li, 3’lü ve 4’lü kazık grubu için sırasıyla 2.14, 2.33 ve 2.34 katına çıkmıştır.

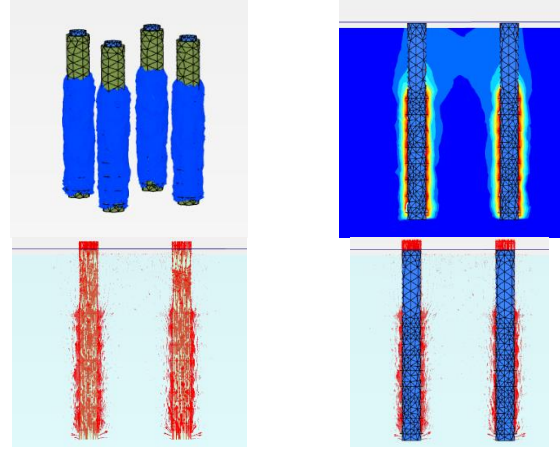
Basınç kuvveti için ise helezon sayısı 8’e çıkarıldığında nihai taşıma gücü değerleri 2’li, 3’lü ve 4’lü kazık grubu için sırasıyla 1.54, 1.33 ve 1.41 katına, vidalı kazık kullanımında ise nihai taşıma gücü değerleri 4 helezonlu kazıklara oranla 2’li, 3’lü ve 4’lü kazık grubu için sırasıyla 2.91, 2.78 ve 2.86 katına çıkmıştır.

3.4 Vidalı kazıkların yenilme yüzeyleri

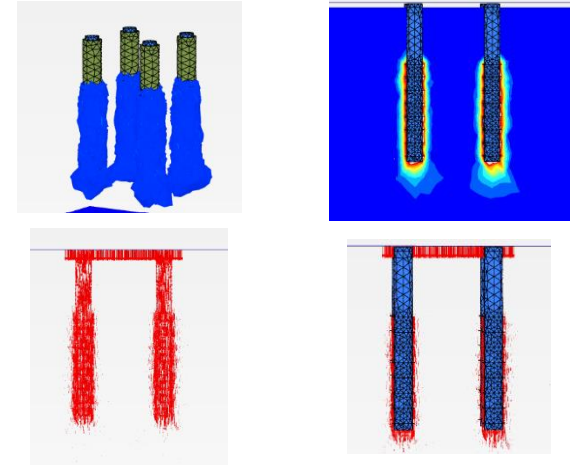
Sayısal analizlerde vidalı kazıkların yük altında yenilme yüzeyleri araştırılmış ve ilgili yenilmelere ait görüntüler Şekil 13 ve Şekil 14’te görülmektedir. Şekil 13 ve 14 incelendiğinde, çekme ve basınç kuvvetleri altında vidalı kazıkların helezon boyunca zeminden sıyrıldığı görülmektedir. En alt helezondan en üst helezona kadar bu yenilme silindirik bir kayma düzlemi boyunca oluşmaktadır.

Bu bağlamda helisel kazıklar için kullanılan silindirik kayma yenilmesi bağıntılarının vidalı kazıklar içinde geçerli olabileceği düşünülmektedir.

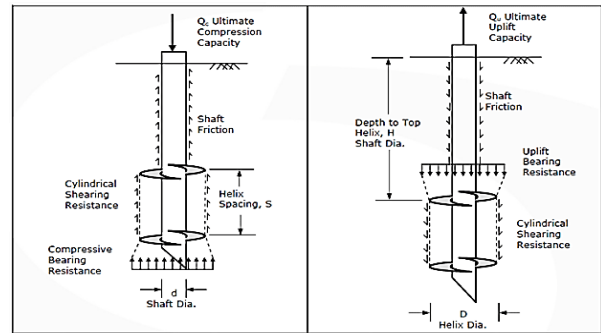
Bununla birlikte Plaxis 3D analizleri sonucunda elde edilen yenilme yüzeylerinin de literatürde önerilen davranışa benzediği dolayısıyla bu analizlerin de Şekil 15’te de görüldüğü üzere literatürle uyduğu görülmüştür [21,22].



Şekil 13. Çekme kuvveti etkisi altında vidalı kazık yenilme yüzeyleri



Şekil 14. Basınç kuvveti etkisi altında vidalı kazık yenilme yüzeyleri



Şekil 15. Helezona sahip kazıklarda silindirik kayma yenilmesi [21,22]

4 Sonuçlar

Bu çalışmada vidalı kazıkların basınç ve çekme kuvveti altındaki davranışlarını belirlemek için Plaxis 3D kullanılarak sayısal analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler için model oluşturulurken literatürdeki bir çalışmada yapılan deneysel çalışma dikkate alınmıştır. Gerçekleştirilen sayısal analiz sonuçları ile deneysel çalışma sonuçları arasında uyum elde edildikten sonra parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Analizler neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Plaxis 3D ile yapılan modellemeler ile gerçekleştirilen analizlerin sonuçlarının deneysel çalışma sonuçları ile iyi bir uyum gösterdiği görülmüştür. Ayrıca analiz çıktıları incelendiğinde modellenen kazıkların yük altındaki davranışının da deneysel çalışmalar ile benzer olduğu görülmüştür. Bu bağlamda gerekli parametreler mevcut olduğunda bu tarz kazıkların davranışının Plaxis 3D ile belirlenebileceği düşünülmektedir.

Aynı örüntülü kazık grupları için helezon sayısının 2 katına çıkarılması taşıma kapasitesinde %100'ü aşan artışlara neden olmuştur. Hatta bu artış sayesinde helezon ekleyerek örüntüdeki kazık sayısının azaltılabileceği görülmüştür. Böylelikle sınırlı proje alanlarında kazık etkileşimlerinin önüne geçmek üzere daha az kazık kullanarak optimum kazık aralıkları elde edilebileceği ve kazık maliyetinden tasarruf edilebileceği düşünülmektedir.

Helezon çapının taşıma kapasitesine etkisi için yapılan analizlerde, helezon sayısı sabit tutularak kazık çapını 1.8 kat büyütmenin, taşıma kapasitesinde farklı örüntüler için %80 ile %100 mertebelerinde artışlara neden olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada helezon sayısındaki ve kazık çapındaki artışın basınç yükü altında çekme yükü altındaki kazıklara göre daha fazla taşıma gücü artışına neden olduğu bulunmuştur. Bu duruma basınç kuvveti altında, silindirik yenilme yüzeyine ek olarak kazık uç kuvvetlerinin de devreye girmesinin neden olduğu düşünülmektedir.

Vidalı kazıklarda da helisel kazıklar gibi kayma düzleminin silindirik bir yüzey boyunca oluştuğu gözlemlenmiştir. Kazık örüntüleri için kullanılan zemin ortamının literatürde belirtilen 25D sınırlarında olması, vidalı kazıklar için de geçerli olmuş ve gerilmeler zemin sınırlarında kalmıştır. Yine zemin derinliği için önerilen 2L değerinde de gerilmeler bu sınırlar içerisinde kalmış ve vidalı kazıklar için de uygulanabilir olarak değerlendirilmiştir. Ancak vidalı kazıklarda helezonların sarmal bir halde bulunması zemin içerisinde oluşan gerilme alanlarını değiştirmektedir. Bu bağlamda helisel kazıklarda olduğu gibi vidalı kazıklarda da helezonlar arası mesafe vidalı kazık davranışını etkilemektedir.

Örüntülerde kazıklar arasındaki merkezden merkeze mesafe olan Sg değeri helezon çapının literatürde önerildiği gibi 4 katı seçilmiş ve kazıklar arasında etkileşim görülmemiştir.

İlerleyen çalışmalarda, gömülme derinliği ve vidalı kazıklarda çap arttırmanın taşıma kapasitesine etkisi ile yanal yüklemeler altında vidalı kazıkların davranışı ve kazık taşıma gücü formüllerinin vidalı kazıklara uygunluğunun daha fazla araştırılması önerilmektedir.

Vidalı kazıkların taşıma kapasitelerinin yüksek olması, sökülebilir, kolayca stoklanabilir, kolayca uygulanabilir olması ve farklı kotlara sahip arazilerde dahi yarma/dolgu işlemleri olmadan kullanılabilmesi vb. avantajları sebebiyle tercih edilebilirliğinin artması beklenmektedir. Hatta bu avantajları sebebiyle afet sonrası acil eylem planlarında, yerleşim ihtiyaçlarını gidermek üzere kullanılabileceği düşünülmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %6

Kaynaklar

- [1] H.A. Perko, Helical Piles: A Practical Guide to Design and Installation. 1st ed. John Wiley & Sons Inc, USA, 2009.
- [2] J. G. Trofimenkov and L. G. Maruipolshii, Screw piles used for mast and tower foundations. Proceedings of the 6th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 2, pp. 328–332, Montreal, Canada, 1965.
- [3] J. I. Adams and T. W. Klym, A study of anchorages for transmission tower foundations. Canadian Geotechnical Journal, 9(1), 89-104, 1972. <https://doi.org/10.1139/t72-007>.
- [4] M. P. Mitsch and S. P. Clemence, The uplift capacity of helix anchors in sand. In: Uplift Behaviour of Anchor Foundations in Soil. American Society of Civil Engineers, pp. 26–47, New York, USA, 1985.
- [5] J.S. Mooney, S. Adamczak and S.P. Clemence, Uplift capacity of helix anchors in clay and silt. American Society of Civil Engineers, 48–72, 1985.
- [6] B. Ok ve A. Demir, Helisel ankraj plakalarının tabakalı zeminlerdeki çekme kapasitelerinin incelenmesi. Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology, 3(2), 25-25, 2015. <https://doi.org/10.15317/Scitech.2015211035>.
- [7] S. Seifi, A. Nayeri and S.H. Lajevardi, Field and numerical studies on bearing capacity of helical screw piles in Caspian Sea coast soil. Innov. Infrastruct. Solut., 8, 54, 2023. <https://doi.org/10.1007/s41062-022-01019-z>
- [8] H. Wang, H. Zhang and W. Zhang, Research on pile parameters of screw pile based on horizontal bearing capacity. Journal of Innovation and Development, 3(1), 168-174, 2023. <https://doi.org/10.54097/jid.v3i1.8476>
- [9] C. Yuan, D. Hao, S. Ding and M. Ding, Field experimental study on the uplift and lateral capacity of deep helical anchors and grouped helical anchors in clays. Buildings, 14(3), 662, 2024. <https://doi.org/10.3390/buildings14030662>
- [10] S. Simonenko, J.A. Loya and M. Rodriguez-Millan, An experimental and numerical study on the influence of helices of screw piles positions on their bearing capacity in sandy soils. Materials, 17(2), 525, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17020525>
- [11] D. J. Y. Zhang, R. Chalaturnyk, P. K. Robertson, D. C. Segó, and G. Cyre, Screw anchor test program (Part I

- & II): instrumentation, site characterisation and installation. In: Proceedings of the 51st Canadian Geotechnical Conference, Edmonton, Canada, 1998.
- [12] R. Schmidt and M. Nasr, Screw piles: uses and considerations. *Struct. Mag.*, 29–31, 2004.
- [13] B. Livneh and M.H.M. Naggar, Axial testing and numerical modelling of square shaft helical piles under compressive and tensile loading. *Can. Geotech. J.*, 45 (8), 1142–1155, 2008. <https://doi.org/10.1139/T08-044>.
- [14] M. Sakr, Performance of helical piles in oil sand. *Can. Geotech. J.*, 46(9), 1046–1061, 2009. <https://doi.org/10.1139/T09-044>.
- [15] M. Sakr, Installation and performance characteristics of high capacity helical piles in cohesionless soils. *Deep Found. J.*, 5(1), 39–57, 2011. <http://dx.doi.org/10.1179/dfi.2011.004>
- [16] B. Ok, Ankraj plakalarının farklı zemin koşullarındaki çekme kapasitelerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2014.
- [17] Arup Geotechnics, Design of Screw Piles: Assessment of Pile Design Methodology. Ove Arup & Partners Ltd, London, 2005.
- [18] V. Vignesh and M. Muthukumar, Experimental and numerical study of group effect on the behavior of helical piles in soft clays under uplift and lateral loading, *Ocean Engineering*, 268, 113500, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2022.113500>.
- [19] His Teknik Çelik, Vidalı kazık galeri, <https://histeknik.com/galeri/>, Erişim 10 Kasım 2023.
- [20] J. Binquet and K.L. Lee, Bearing capacity analysis of reinforced earth slabs. *Journal of the Geotechnical Engineering Division*, 101(12), 1257-1276, 1975.
- [21] H.M. Bak, A.M. Halabian, H. Hashemolhosseini and M. Rowshanzamir, Axial response and material efficiency of tapered helical piles. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 13(1), 176-187, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2020.04.007>
- [22] Y. Abdelghany, P. Eng, E. Hesham, and P. Naggar, Helical screw piles performance – a versatile efficient foundation system alternative for rehabilitation. *New Sustainable Structures Construction and Infrastructure Delivery Sharjah, UAE*, 2016.





Determination of total phenolic, flavonoid and monomeric anthocyanin contents and antioxidant properties of 15 different fruit vinegars produced by traditional method

Geleneksel yöntemle üretilen 15 farklı meyve sirkesinin toplam fenolik, flavonoid ve monomerik antosiyanin içerikleri ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi

Melih Güzel^{1,*} 

¹ Gümüşhane University, Food Engineering Department, 29100, Gümüşhane Türkiye

Abstract

In this study, vinegars were produced using traditional method from 15 different fruits (rosehip, pear, fig, wild pear, apple, plum, hawthorn (yellow and red), pomegranate, grape (cimin, cardinal), peach, cranberry, quince and medlar). It was aimed to determine the total phenolic, total flavonoid and total monomeric anthocyanin contents and antioxidant capacities of vinegars. As a result, it was concluded that the phenolic, flavonoid contents and the antioxidant capacity in all 3 methods (TEAC, FRAP and DPPH) of rosehip vinegar was significantly higher than other vinegars. In addition, wild pear and hawthorn vinegars were very rich in phenolic and flavonoid compounds and these vinegars had very high antioxidant capacity. The results of the study suggest that an alternative consumption method can be provided by producing vinegar, which is a healthy, aromatic and alternative product with high added value, from fruits such as rosehip, wild pear, hawthorn, cranberry, quince and medlar, whose usage and consumption are limited due to their natural structure.

Keywords: Vinegar, Antioxidant, Phenolic, Flavonoid, Monomeric anthocyanin

1 Introduction

Fruits and vegetables, account for more than 42% of food waste, while they are major sources of nutrients and minerals [1]. According to the FAO, 40-50% of fruits and vegetables are wasted throughout the food supply chain worldwide [2], equivalent to 28 million tons of waste [3]. Fruits produced in large amounts every year are wasted since the excess cannot be consumed or are considered of low quality based on their defective appearance or insufficient size [4]. Considering these actions cause ecological and economic problems, and the perishability of fruits, their use in the production of high value-added products such as vinegar could be a valuable strategy to mitigate these problems.

Vinegar produced by the process of alcohol fermentation followed by acetic acid fermentation [5], and is used as a flavoring and preservative in many food products [6]. Due to containing an abundance of functional active substances, it has many positive effects on health, especially anti-

Öz

Bu çalışmada 15 farklı meyveden (kuşburnu, armut, incir, yabani armut, elma, erik, alıç (sarı ve kırmızı), nar, üzüm (cimin, kardinal), şeftali, kızılcık, ayva ve muşmula) geleneksel yöntemle sirke üretilmiştir. Sirkelerin toplam fenolik, toplam flavonoid ve toplam monomerik antosiyanin içerikleri ile antioksidan kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sonuç olarak kuşburnu sirkesinin fenolik, flavonoid içeriklerinin ve her 3 yöntemde (TEAC, FRAP ve DPPH) antioksidan kapasitesinin diğer sirkelere kıyasla oldukça yüksek olduğu, ayrıca ahlat ve alıç sirkelerinin fenolik ve flavonoid bileşikler bakımından oldukça zengin olduğu ve bu sirkelerin çok yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışma sonuçları, doğal yapısı nedeniyle kullanımı ve tüketimi sınırlı olan kuşburnu, ahlat, alıç, kızılcık, ayva ve muşmula gibi meyvelerden sağlıklı, aromatik ve katma değeri yüksek alternatif bir ürün olan sirke üretilerek alternatif bir tüketim yöntemi sağlanabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Sirke, Antioksidan, Fenolik, Flanonoid, Monomerik antosiyanin

inflammatory, hypoglycemic, and lipid-lowering effects. [7]. Various raw materials can be used in vinegar production and vinegars can be classified as cereal vinegars, fruit vinegars and alcohol vinegars, and are named according to the origin of the raw materials [8]. According to the Global Vinegar Market Report, the global vinegar market is attained USD 1.36 billion in 2023, and is expected to reach USD 1.50 billion by 2032 [9].

Bioactive compounds are secondary metabolites in plants [10] and are also responsible for the unique colour, smell and taste of plants [11]. These compounds generally have strong antioxidant activity, protect the cell against external factors by protecting the intracellular matrix structure and regulate intestinal flora, bile acids and pH. In addition, these compounds increase the activities of anticarcinogen enzymes and have a preventive effect on the formation of nitrosamines [12]. Phytochemicals are becoming more prominent in nutrition due to developments in science and technology,

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: melihguzel010@hotmail.com (M. Güzel)
Geliş / Recieved: 23.02.2024 Kabul / Accepted: 10.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1442055

high costs in health expenses, increased awareness of the link between nutrition and health, and the negative effects of excessive consumption of animal foods on health [13]. Some examples of bioactive compounds can be listed as tannins, phenolic compounds (polyphenols), carotenoids, saponins, coumarins, tocopherols, terpenes, isothiocyanates, sulphites, sulfuraphanes, terpenoids, alkaloids, flavonoids, phytosterols, phytoestrogens and indoles [14].

Free radicals refer to atoms or molecules which have an open electron shell configuration containing unpaired electrons in their final orbitals [15], while approximately 1-3% of oxygen is converted into reactive oxygen species by the body [16]. Radicals are formed by three main mechanisms. These are the homolytic cleavage of one of the common electrons of a covalently bonded molecule, the loss of an electron from the molecule or the heterolytic splitting of a molecule and the addition of an electron to a molecule [17]. Antioxidant balance in the human body may change due to factors such as aging and environmental pollution, fatigue, excessive calorie intake and high-fat diets. Disruption of oxidant/antioxidant balance in living things causes oxidative stress. The brain is very sensitive to oxidative stress and oxidative stress causes mental disorders such as schizophrenia, mood disorders, autism, attention deficit and hyperactivity [18], eye, brain, joint, skin, kidney and lung disorders, and type 2 diabetes [19]. Due to the side effects and toxic effects of synthetic antioxidant substances, the interest in natural antioxidants is increasing and the potential of using plant-derived substances as antioxidants in foods is being investigated.

In this study, it was aimed to use various fruits as raw materials in vinegar production to create a high added-value product, considering highly perishable fruit is utilised to produce a healthy, aromatic and alternative product. The vinegars were produced from fruits such as rosehip, wild pear, hawthorn, cranberry, quince and medlar, which have limited usage and consumption. The study's aim was to determine the total phenolic, flavonoid and monomeric anthocyanin contents and antioxidant capacities of vinegars, and to contribute to the literature.

2 Material and methods

2.1 Materials

The fruits (rosehip, pear, fig, wild pear, apple, plum, hawthorn (yellow and red), pomegranate, grape (cimin, cardinal), peach, cranberry, quince and medlar) were obtained from local greengrocers and markets. All chemicals were supplied by Sigma-Aldrich and Merck KGaA.

2.2 The production of vinegars

The productions of vinegars were carried out using the traditional method. Following sorting and cleaning, rosehip, pear, fig, wild pear, apple, hawthorn, quince and medlar fruits were sliced, the seeds of plum, peach and cranberry fruits were removed, pomegranates were peeled and granulated and the fruits were transferred to 5 L glass jars. In total, 1000 × g of fruit was mixed with 50 × g of granulated sugar and 2000 mL of distilled water in jars. The jars were covered with cheesecloth, allowing air to enter. The mixture

was stirred every 12 h until the fruit pieces collected on the surface and then settled at the bottom of the jar. Fermentation was continued for approximately 8 weeks (until the mother of vinegar, formed on the surface, collapsed to the bottom) for vinegar production. Vinegars of rosehip (RV), pear (PEV), fig (FV), wild pear (WPV), apple (AV), and plum (PLV) were filtered first through a cheesecloth and then through coarse filter paper. Then the mothers of vinegar were removed from the vinegars, and the rosehip (RV), pear (PV), fig (FV), wild pear (WPV), apple (AV), plum (PLV), hawthorn (yellow (YHV) and red (RHV)), pomegranate (PGV), grape (cimin (CIGV), cardinal (CAGV)), peach (PEV), cranberry (CV), quince (QV) and medlar (MV) vinegars were filtered first through a cheesecloth and then through coarse filter paper.

2.3 Analysis of vinegars

2.3.1 Total phenolic

By modifying the method described by Singleton et al., [20] was used for the determination of total phenolic contents of vinegars. 2 N Folin-Ciocalteu phenol reagent (100 µL), vinegar (100 µL), or standard gallic acid solutions (100 µL), distilled water (and 2.3 mL) and 7% aqueous sodium carbonate solution (1 mL) were mixed and incubated at room temperature for 2 hours, and the absorbance of the samples were measured at 750 nm wavelength and the results were calculated and expressed as “g/L gallic acid equivalent”.

2.3.2 Total flavonoid

The total flavonoid amounts of vinegars were determined according to Li et al. [21]. Distilled water (2 mL) and 5% NaNO₂ (0.15 mL) were added to vinegars (0.5 mL) and standard solutions, mixed and incubated for 5 minutes. 10% AlCl₃ (0.15 mL) was added to the mixture, mixed and left for 5 minutes again. After mixing with 1 M NaOH (1 mL), the mixtures were left for 15 minutes and the total flavonoid amounts were determined in a spectrophotometer at 415 nm. As a standard, 200 mg/L stock Quercetin solution prepared in ethanol was used and results were expressed as quercetin equivalents.

2.3.3 Total monomeric anthocyanin

The total amount of monomeric anthocyanin in vinegar samples was determined according to the pH differential method determined by Fuleki and Francis [22]. The pH values of vinegars (10 mL) were adjusted to 1.0 and 4.5 with HCl or NaOH solutions and stored at +4°C for 2 hours. Then, the absorbance of the samples at 516 nm and 700 nm wavelengths were measured, the absorbance differences (A₅₁₆-A₇₀₀) were calculated and the absorbance differences at pH 1.0 were subtracted from the absorbance differences at pH 4.5. In this way, the total anthocyanin concentrations of the samples were calculated according to Equation (1).

$$M = (A \times 103 \times MW \times DF) / (E \times L) \quad (1)$$

M: total monomeric anthocyanin (mg/L), A: absorbance, MW: molecular weight of pigments, DF: dilution factor, E: molar absorbance, L: optical path length of the cuvette.

2.3.4 Antioxidant capacity

The antioxidant capacities of vinegars were determined by the following 3 methods.

2.3.4.1 Ferric reducing antioxidant power (FRAP)

The antioxidant capacities of vinegars using the FRAP method were determined according to the method described by Benzie and Strain [23]. For this, 30 mM sodium acetate buffer (pH 3.6), 20 mM iron (III) chloride and 10 mM TPTZ solutions were mixed (10/1/1) for the FRAP working solution. The FRAP working solution (2.9 mL) and vinegars (100 µl) or trolox standard solutions (100 µl) were mixed and left at room temperature for 30 minutes, then their absorbance was measured at a 593 nm wavelength and the FRAP antioxidant capacities of the vinegars were calculated as mM trolox equivalent.

2.3.4.2 Radical scavenging activity (DPPH)

DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) antioxidant capacities of vinegars were determined according to the method described by Brand-Williams et al. [24]. DPPH working solution (1.95 mL) and vinegars (50 µl) or trolox standard solutions (50 µl) were mixed and left at room temperature for 10 min. Then, their absorbances were measured at a 517 nm wavelength and the DPPH antioxidant capacities of the vinegars were calculated as mM trolox equivalent.

2.3.4.3 Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC)

Antioxidant capacities of vinegars were determined according to the TEAC method described by Re et al. [25]. First of all, the mixture of 7 mM ABTS solution and 2.45 mM potassium persulfate solutions (1/1, v/v) was left to react in the dark at room temperature for 16 hours, and thus ABTS radical cation (ABTS^{•+}) stock solution was obtained. Prior to analysis, the ABTS^{•+} stock solution was diluted with 20 mM sodium acetate (pH 4.5) and its absorbance was adjusted to 0.7 at a wavelength of 734 nm (ABTS^{•+} working solution). Mixtures of ABTS^{•+} working solution (2.9 mL) and vinegars (0.1 mL) or trolox standard solutions were left to react for 30 minutes at room temperature and the TEAC antioxidant capacities of the vinegars were calculated as mM trolox equivalent by measuring their absorbance at a 734 nm wavelength.

2.4 Statistical analysis

The results were calculated as the mean±standard deviation of three replications. The SPSS statistical program (IBM SPSS Statistics 22, Inc., Chicago, IL, USA) was used to analyse the results and analyses of variance (ANOVA) of the results were performed and the differences between the groups were statistically evaluated using the Duncan multiple comparison test at a 95% confidence interval.

3 Results and discussions

3.1 Total phenolic

Polyphenols and flavonoids are the primary bioactive compounds in vinegars, are the main substances with antioxidant properties, and are responsible for various

positive effects on health [26]. In this study, the total phenolic contents of vinegars were analysed according to the Folin-Ciocalteu method, which is simple, reliable and reproducible [27]. When the results were examined, it was determined that the total phenolic contents of vinegars ranged from 28.24 to 550.70 mg GAE/100 mL, that RV, WPV, RHV and YHV had the highest contents, that AV, PEV and QVs had the lowest contents, respectively, and that PLV and MV, PGV and CIGV, and QV and PEV were not statistically significant ($P>0.05$) (Figure 1).

In other studies, the total phenolic contents were reported as 110.35 mg GAE/100 mL [28] and 760 mg GAE/100 mL [30] for rosehip vinegar, as 84.2 mg GAE/100 mL [31], 52.12 mg GAE/100 mL [26], 158.37 mg GAE/100 mL [32] and 102.51 mg GAE/100 mL [28] for grape vinegar, as 45.9 mg GAE/100 mL [31], between 73.45 and 111.06 mg GAE/100 mL [33], 269 mg GAE/100 mL [34] and 98.80 mg GAE/100 mL [28] for apple vinegar, as 104.4 mg GAE/100 mL [28], 285.41 mg GAE/100 mL [32], 182.35 mg GAE/100 mL and 576.47 mg GAE/100 mL [35] for pomegranate vinegar, as 57.79 mg GAE/100 mL [26] for quince vinegar, as 39.51 mg GAE/100 mL [26], 43.76 mg GAE/100 mL [36] and 118.02 mg GAE/100 mL [37] for peach vinegar, as 14.86 mg GAE/100 mL [36] for pear vinegar, as 93.55 mg GAE/100 mL [28] and 93.55 mg GAE/100 mL [28] for fig vinegar, as 9.55 mg GAE/100 mL, 33.16 mg GAE/100 mL [36] and 105.7 mg GAE/100 mL [28] for plum vinegar and as 242 mg GAE/100 mL [32] and between 104.22 mg GAE/100 mL and 116.99 mg GAE/100 mL [38] for hawthorn vinegar. The literature review has indicated that total phenolic contents of vinegars are highly variable. The phytochemical compounds such as phenolics and flavonoids are widely depended on the raw materials and on the strain of yeast and acetic acid bacteria responsible for fermentation [26]. Along with these, the reason for this variable has been thought to be related to fruit/water ratio and different production methods in vinegar production.

3.2 Total flavonoid

The total flavonoid contents of the vinegars were measured using the method based on the precipitation of vinegars with aluminium chloride (AlCl₃). Al⁺³ forms an intense yellow colour by binding with ketone and hydroxyl groups of flavonoids via electron transfer, and the resulting colour intensity can be measured as absorbance in a spectrophotometer [39]. It was determined that the total flavonoid contents of vinegars varied between 11.90 and 318.30 mg QE/100 mL, RV, WPV and RHV had the highest flavonoid contents, respectively, and AV had the lowest flavonoid content, as in phenolic contents (Table 1 and Figure 1).

In studies, flavonoid contents were reported as 24.45 mg QE/100 mL [26], 2.03 mg QE/100 mL [36], between 79 and 153 mg CE/100 mg [31], 29.8 mg CE/100mL [40] and 22.18 mg CE/100mL [28] of grape vinegars, as between 1.87 and 13.10 mg QE/100 mL [26], 0.3 mg QE/100 mL [36], between 42 and 240 mg CE/100 mg [31] and 17.48 mg CE/100mL [28] of apple vinegars, as 13.18 mg QE/100 mL of quince vinegar [26], as 19.44 mg QE/100 mL [26] and 3.03 mg

QE/100 mL [36] of peach vinegars, as 1.23 mg QE/100 mL [36] of pear vinegars, as between 13.18 and 15.89 mg CE/100 mL [38] of hawthorn vinegar and as 47.09, 17.85, 23.42 and 26.51 mg CE/100mL of plum, fig, rosehip and pomegranate vinegars, respectively [28]. The literature review revealed that the flavonoid contents of vinegars are highly variable, as is the phenolic content, and that rosehip, hawthorn, peach, pear, quince and grape (except for [31]) vinegars had higher contents than those in the literature, whereas fig, pomegranate and apple (except for [36]) vinegars had lower contents. This variability has been thought to depend from differences in raw materials and fermentation methods, similar to phenolic substances.

3.3 Total monomeric anthocyanin

When the total monomeric anthocyanin contents were examined, it was determined that the results ranged from 4.13 mg/L to 120.06 mg/L, PEV, PLV, FV and PGV had the highest contents, and AV and YHV had the lowest contents, respectively (Table 1). In studies, the total monomeric anthocyanin contents were reported as 109.8 mg/L [41] and 50.40 mg/L [29] in rosehip vinegar, 1.01 mg/L in grape vinegar [42], 1.14 mg/L and 32.39 mg/L [35] in pomegranate vinegar, 0.51 mg/mL in hawthorn vinegar [43], between 0.4 and 1.3 mg/kg in strawberry vinegars [44], varied between 14.29 and 31.08 mg/L in 7 different red wines [45], and as 119.51 mg/L in pomegranate juice [46]. As a result of the study, it was determined that the total monomeric anthocyanin contents were lower in rosehip vinegar and higher in grape, pomegranate and hawthorn vinegars. The fact that the anthocyanin contents depend on various factors (growing area, climatic conditions, harvest time, positioning conditions, etc.) [8] may contribute to the observed differences in contents.

3.4 Antioxidant capacity

Since antioxidant capacity is affected by several factors, multiple methods should be used [47]. DPPH, free radical scavenging capacity, is a method that is frequently used to measure antioxidant capacity and is based on measuring the colour change throughout the conversion of the violet-coloured 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical to 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazine in a spectrophotometer [48]. However, this assay is not suitable for assessing changes in foods with high protein content [30]. ABTS^{•+} radical scavenging capacity can be applied to both lipophilic and hydrophilic components [27] and is a widely employed method for the standardization of antioxidant activity in foods [49]. However, this assay has received criticism as the ABTS radical is not found in any biological or food system [30]. The iron reduction method is based on the ability of substances with antioxidant properties to reduce ferric ions (III) to ferrous (II) ions. The colour change due to the reduction of iron by phenolic compounds provides information about its antioxidant power [47]. However, this assay cannot accurately measure the capacity of antioxidants containing Fe²⁺ and SH groups [30]. Given their specific advantages and disadvantages, these three assays were applied to determine the antioxidant capacity of vinegars.

In this study, it was determined that the antioxidant activity of vinegars changed between 0.55 and 167.06 mmol TE/L according to the FRAP assay, between 0.33 and 24.33 mmol TE/L according to the DPPH assay, and between 0.98 and 31.41 mmol TE/L according to the TEAC assay; that RV, WPV, RHV and CV had the highest antioxidant capacity, while AV had the lowest antioxidant capacity in all methods, respectively (Table 1). Among the vinegars, the antioxidant capacities of RV were significantly higher than other vinegars in all methods.

In other studies, antioxidant activities were determined as 51.39 mmol TE/mL [30], 0.44 mmol TE/L [28] (DPPH), 84.20 mmol TE/mL [30] and 2.29 mmol TE/L [28] (TEAC) for rosehip vinegar, between 5.39 mmol TE/L and 14.43 mmol TE/L [50], 0.47 mmol TE/L [28] (DPPH), 17.54 mmol TE/L [32], between 7.72 mmol TE/L and 17.96 mmol TE/L [50] and 1.76 mmol TE/L [28] (TEAC) for grape vinegar, between 2.65 mmol TE/L and 14.69 mmol TE/L [50], 0.59 mmol TE/L [28] (DPPH), between 4.05 mmol TE/L and 20.19 mmol TE/L [50], 10.27 mmol TE/L [32] and 2.09 mmol TE/L [28] (TEAC) for apple vinegar, 8.05 mmol TE/L [37] (DPPH) for peach vinegar, 0.57 mmol TE/L [28] (DPPH), 22.33 mmol TE/L [32] and 2.06 mmol TE/L [28] (TEAC) for pomegranate vinegar, 23.01 mmol TE/L [32] (DPPH) and 13.01 mmol TE/L [51] (TEAC) for hawthorn vinegar, 0.19 mmol TE/L [28] (DPPH) and 2.38 mmol TE/L [28] (TEAC) for fig vinegar and 1.21 mmol TE/L [28] (DPPH) and 2.15 mmol TE/L [28] (TEAC) for plum vinegar. The antioxidant capacities of 18 different commercial vinegars (apple, grape, pomegranate, balsamic, blueberry, rosehip, gilaburu, lemon, blackberry, artichoke, mulberry, rice, apricot, date and hawthorn) were determined as 0.13-1.49 mmolTE/L (TEAC), 0.06-2.07 mmolTE/L (DPPH) and 0.08-1.68 mmolTE/L by Bakır et al. [52].

The literature review indicated that, similar to phenolic and flavonoid contents, the antioxidant capacities of vinegars are highly variable. This difference between antioxidant capacities in the present work and those studies could be due to many factors. Genetics, environment, post-harvest storage and processing influence the antioxidant properties of plants [53]. Moreover, the use of whole rosehip, pear, fig, wild pear, apple, hawthorn, quince and medlar fruits in vinegar production may have effect on the antioxidant capacities of the vinegars. The antioxidant activity of vinegars is highly affected by the phenolic and flavonoid composition of vinegars [54]. It was concluded that the high amount of phenolic substances and flavonoids in RV, WPV and RHV significantly increased the antioxidant activities of these vinegars.

The results of the study were highly variable compared to commercial vinegars. Although the phenolic contents of vinegars were lower than those of [28, 31, 45] (grapes), [28, 31] (apple), [28] (plum, pomegranate and fig) and [36] (peach), they were higher than those of [36, 52] (grapes and apple), [52] (pomegranate), [28, 52] (rosehip) and [36] (pear). Similarly, the flavonoid contents of vinegars were lower than those of [31, 45] (grapes), [28, 31, 52] (apple) and [28, 52] (pomegranate), but higher than those of [28, 36] (grapes and plum), [36] (apple), [28] (fig), [28,52] (rosehip)

and [36] (pear and peach). When the antioxidant capacities of vinegars were compared with commercial vinegars, it was found that the results were higher than those of [28] (grapes), [28, 52] (rosehip), [28, 36] (plum), [28] (fig) and [36] (pear and peach), but lower than those of [31, 45, 50] (grapes), [50] (rosehip), [28, 31, 50] (apple) and [28, 52] (pomegranate).

Differences between our study and commercial vinegars may be due to many factors such as raw materials, genetics, environment, post-harvest storage and processing conditions, fermentation methods, the strain of yeast and acetic acid bacteria responsible for fermentation, and the fruit/water ratio in vinegar production.

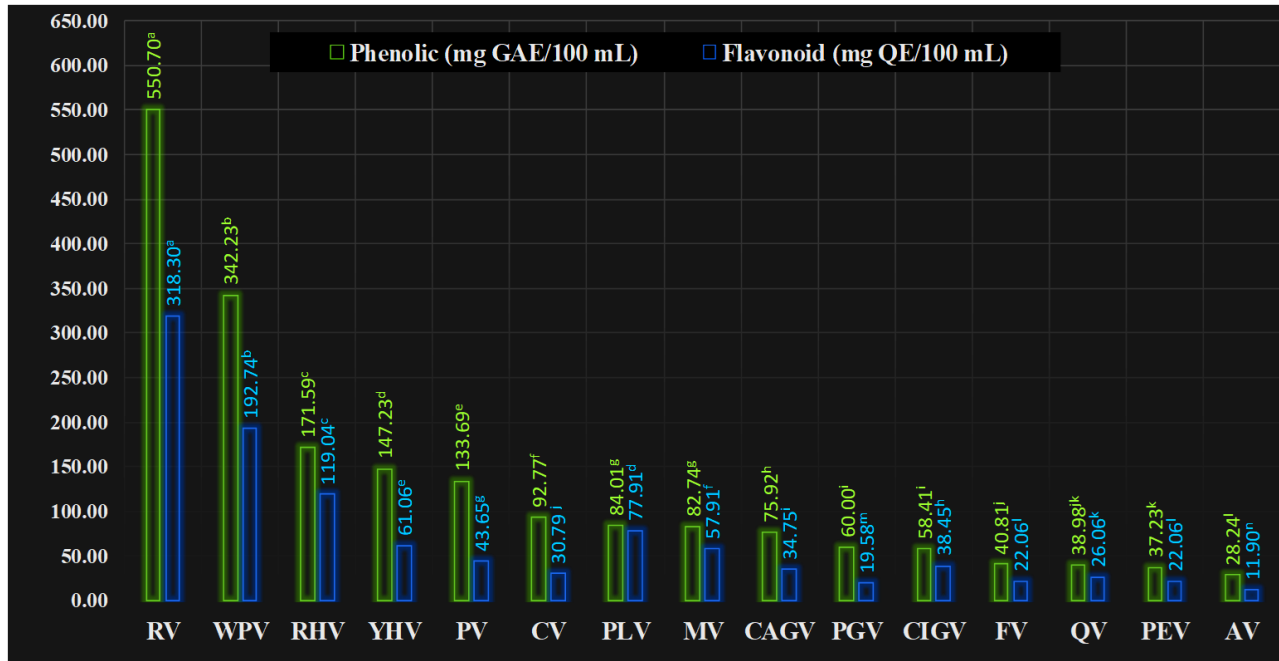


Figure 1. Total phenolic and flavonoid contents of vinegars

Rosehip (RV), pear (PV), fig (FV), wild pear (WPV), apple (AV), plum (PLV), hawthorn (yellow (YHV) and red (RHV)), pomegranate (PGV), grape (cimin (CIGV), cardinal (CAGV)), peach (PEV), cranberry (CV), quince (QV) and medlar (MV) vinegars. ^{a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m} Means followed by different column within the same line represent significant differences ($p \leq 0.05$). Data are the average of triplicates

Table 1 Total monomeric anthocyanin contents and antioxidant capacities of vinegars

	M. Anthocyanin (mg/L)	FRAP (mmol TE/L)	DPPH (mmol TE/L)	TEAC (mmol TE/L)
RV	9.45±0.14 ^k	167.06±0.87 ^a	24.03±1.18 ^a	31.41±0.60 ^a
WPV	33.86±1.05 ^e	45.75±0.41 ^b	6.40±0.71 ^b	13.24±0.42 ^b
RHV	6.61±0.07 ^l	28.50±0.22 ^c	4.96±0.04 ^c	8.45±0.13 ^c
CV	15.71±0.42 ^j	19.40±0.19 ^d	3.22±0.01 ^d	4.85±0.13 ^d
PGV	39.72±1.05 ^d	15.13±0.33 ^e	1.75±0.15 ^e	3.18±0.07 ^f
CIGV	31.47±0.07 ^f	14.09±0.57 ^f	0.34±0.01 ^g	3.50±0.08 ^f
MV	22.52±0.07 ^g	11.52±0.14 ^g	1.17±0.01 ^{efg}	3.40±0.10 ^f
QV	18.05±0.07 ^h	10.80±0.23 ^h	1.57±0.04 ^{ef}	2.23±0.04 ^{gh}
PEV	120.06±0.35 ^a	5.31±0.27 ⁱ	1.03±0.02 ^{efg}	1.07±0.09 ⁱ
PV	16.95±0.49 ⁱ	3.72±0.06 ^j	1.21±0.05 ^{ef}	3.32±0.01 ^f
YHV	5.12±0.63 ^m	3.59±0.06 ^j	1.32±0.03 ^{ef}	4.40±0.09 ^e
PLV	55.68±0.28 ^b	3.47±0.08 ^j	1.69±0.01 ^e	2.62±0.04 ^g
CAGV	30.72±0.56 ^f	2.22±0.03 ^k	1.15±0.02 ^{efg}	2.51±0.11 ^g
FV	43.30±0.49 ^c	1.73±0.10 ^k	0.79±0.00 ^{fg}	2.00±0.04 ^h
AV	4.13±0.21 ^m	0.55±0.02 ^l	0.33±0.02 ^g	0.98±0.05 ⁱ

RV: Rosehip vinegar, PV: pear vinegar, FV: fig vinegar, WPV: wild pear vinegar, AV: apple vinegar, PLV: plum vinegar, YHV: yellow hawthorn vinegar, RHV: red hawthorn vinegar, PGV: pomegranate vinegar, CIGV: cimin grape vinegar, CAGV: cardinal grape vinegar, PEV: peach vinegar, CV: cranberry vinegar, QV: quince vinegar and MV: medlar vinegar.

^{a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m} Means followed by different column within the same line represent significant differences ($p \leq 0.05$). Data are the average of triplicates

4 Conclusions

In this study, it was aimed to determine the total phenolic, total flavonoid and total monomeric anthocyanin contents and antioxidant capacities of vinegars produced from 15 different fruits using traditional methods. As a result of the study, it was concluded that the vinegars included in the study differed in terms of their total phenolic, total flavonoid and total monomeric anthocyanin contents and antioxidant capacities; that rosehip, wild pear and hawthorn vinegars have particularly high total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacities that have biological effects. These differences were attributed to the fruit varieties used in vinegar productions.

The use of alternative fruits in the production of vinegar, an innovative, alternative and healthy product, is a significant issue. As a result of the study, it is believed that various fruits could be alternatives for vinegar production. In addition, an alternative consumption method was provided for fruits such as rosehip, wild pear, hawthorn, cranberry, quince and medlar, which have limited usage due to their natural structure. Further studies are needed to determine the effect of the fermentation process on antioxidant capacity, antimicrobial activity, physicochemical and metabolite analysis.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 19%

References

- [1] K. Pushparaj, W.C. Liu, A. Meyyazhagan, A. Orlacchio, M. Pappusamy, C. Vadivalagan, A.A. Robert, V.A. Arumugam, H. Kamyab, J.J. Klemeš and T. Khademi, Nanofrom nature to nurture: A comprehensive review on facets, trends, perspectives and sustainability of nanotechnology in the food sector. *Energy*, 240, 122732, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122732>
- [2] S. Yavari, H. Kamyab, T.S. Abd Manan, S. Chelliapan, R. Asadpour, S. Yavari, N.B. Sapari, L. Baloo, A.B. Sidik and I. Kirpichnikova, Bio-efficacy of imidazolinones in weed control in a tropical paddy soil amended with optimized agrowaste derived biochars. *Chemosphere*, 303, 134957, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134957>
- [3] B. Abadi, S. Mahdavian and F. Fattahi, The waste management of fruit and vegetable in wholesale markets: Intention and behavior analysis using path analysis. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123802, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123802>
- [4] L.M. Luzón-Quintana, R. Castro, and E. Durán-Guerrero, Biotechnological processes in fruit vinegar production. *Foods*, 10, 945, 2021. <https://doi.org/10.3390/foods10050945>
- [5] S. Lalou, S. Ordoudi and F. Mantzouridou, Evaluation of safety and quality parameters of persimmon balsamic-type vinegar during multistarter culture fermentation and accelerated aging with oak chips. *Food Bioscience*, 57, 103526, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.103526>
- [6] T. Li, X. Wang, C. Li, Q. Fu, X. Xu, J. Sun, C. Wang, J. Du, B. Wang and X. Shi, Investigation of microbial succession and volatile compounds dynamics during the fermentation of traditional cereal vinegar in Xinjiang. *LWT-Food Science and Technology*, 186, 115258, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115258>
- [7] T. Zhang, Y. Gong, C. Yang, X. Liu, X. Wang and T. Chen, Biofortification with *Aspergillus awamori* offers a new strategy to improve the quality of Shanxi aged vinegar. *LWT- Food Science and Technology*, 192, 115728, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.115728>
- [8] C. Padureanu, C.L. Badarau, A. Maier, V. Padureanu, M.I. Lupu, C.M. Canja, G.R. Branescu, O.C. Bujor, F. Matei and M.A. Poiana, Ultrasound treatment influence on antioxidant properties of blueberry vinegar. *Fermentation*, 9(7), 600, 2023. <https://doi.org/10.3390/fermentation9070600>
- [9] Expert Market Research, Global vinegar market report. <https://www.expertmarketresearch.com/reports/vinegar-market>, Accessed 9 February 2024.
- [10] F. Visioli, D. Caruso, E. Plasmati, R. Patelli, N. Mulinacci, A. Romani, G. Galli and C. Galli, Hydroxytyrosol, as a component of olive mill waste water, is dose- dependently absorbed and increases the antioxidant capacity of rat plasma. *Free Radical Research*, 34, 301-305, 2001. <https://doi.org/10.1080/10715760100300271>
- [11] J. Balch, and P. Balch, Prescription for Nutritional Healing. Garden City Park, New York: Avery Publishing Group. Castleman, M, 1997.
- [12] O. Güney, A. Canbilen, A. Konak and O. Acar, The effects of folic acid in the prevention of neural tube development defects caused by phenytoin in early chick embryos. *Spine*, 28(5), 442-445, 2003. <https://doi.org/10.1097/01.BRS.0000048647.17577.13>
- [13] Y. Taştan and M.O.A. Salem, Use of phytochemicals as feed supplements in aquaculture: A review on their effects on growth, immune response, and antioxidant status of finfish. *Journal of Agricultural Production*, 2(1), 32-43, 2021. <https://doi.org/10.29329/agripro.2021.344.5>
- [14] Y. Dündar, Fitokimyasallar ve sağlıklı yaşam. *Kocatepe Tıp Dergisi*, 2, 131-138, 2001. <https://doi.org/10.18229/kt.09685>
- [15] T.F. Slater, Free-radical mechanisms in tissue injury. *Biochemical Journal*, 222, 1-15, 1984. <https://doi.org/10.1042/bj2220001>
- [16] H. Seifried, D. Anderson, E. Fisher and J. Milner, A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 18, 567-579, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2006.10.007>

- [17] X. Li, H. Lei, L. Xie, N. Wang, W. Zhang and R. Cao, Metalloporphyrins as catalytic models for studying hydrogen and oxygen evolution and oxygen reduction reactions. *Accounts of Chemical Research*, 55(6), 878-892, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00753>
- [18] B. Mazlum, Antioxidant vitamins and their use in psychiatry. *Current Approaches in Psychiatry* 4(4), 486-505, 2012. <https://doi.org/10.5455/cap.20120429>
- [19] A.G.P. Samaranyaka and E.C.Y. Li-Chan, Food-derived peptidic antioxidants: A review of their production, assessment and potential applications. *Journal of Functional Foods*, 3, 229-254, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.05.006>
- [20] V.L. Singleton and J.A. Rossi, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158, 1965. <https://doi.org/10.5344/ajev.1965.16.3.144>
- [21] Y. Li, D. Ma, D. Sun, C. Wang, J. Zhang, Y. Xie and T. Guo, Total phenolic, flavonoid content, and antioxidant activity of flour, noodles, and steamed bread made from different colored wheat grains by three milling methods. *The Crop Journal*, 3, 328-334, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cj.2015.04.004>
- [22] T. Fuleki and F. Francis, Quantitative methods for anthocyanins. *Journal of Food Science*, 33, 72-77, 1968. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1968.tb00887.x>
- [23] I.F.F. Benzie and J.J. Strain, The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Analytical Biochemistry* 239, 70-76, 1996. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
- [24] W. Brand-Williams, M. Cuvelier and C. Berset, Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LTW-Food Science and Technology*, 28, 25-30, 1995. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- [25] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang and C. Rice-Evans, Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26, 1231-1237, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
- [26] M. Kara, A. Assouguem, S. Benmessaoud, M. El Fadili, S. Alshawwa, O. Kamaly, H. Saghrouchni, R. Zerhouni, and J. Bahhou, Contribution to the evaluation of physicochemical properties, total phenolic content, antioxidant potential, and antimicrobial activity of vinegar commercialized in Morocco. *Molecules*, 27(3), 770, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27030770>
- [27] O.T. Okan, H. Varlıbaş, M. Öz and I. Deniz, Antioksidan analiz yöntemleri ve doğu karadeniz bölgesinde antioksidan kaynağı olarak kullanılabilecek odun dışı bazı bitkisel ürünler. *Kastamonu Üni. Orman Fakültesi Dergisi*, 13(1), 48-59, 2013.
- [28] I.Y. Şengün, G. Kilic and B. Ozturk, Screening physicochemical, microbiological and bioactive properties of fruit vinegars produced from various raw materials. *Food Science and Biotechnology*, 29(3), 401-408, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00678-6>
- [29] E. Yıldız, Characterization of fruit vinegars via bioactive and organic acid profile using chemometrics. *Foods* 12 (20), 3769, 2023. <https://doi.org/10.3390/foods12203769>
- [30] N. Özdemir, H. Pashazadeh, O. Zannou and I. Koca, Phytochemical content, and antioxidant activity, and volatile compounds associated with the aromatic property of the vinegar produced from rosehip fruit (*Rosa canina* L.). *LTW-Food Science and Technology*. 154, 112716, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112716>
- [31] S. Bakır, G. Toydemir, D. Boyacioglu, J. Beekwilder and E. Capanoglu, Fruit antioxidants during vinegar processing: Changes in content and in vitro bio-accessibility. *International Journal of Molecular Sciences*. 17 (10), 1658, 2016. <https://doi.org/10.3390/ijms17101658>
- [32] H.N. Budak, B.E. Filiz, E.S. Çetin and Ç. Gökırmaklı, Antimicrobial activity of different kinds of traditional vinegar and its relationship with antioxidant properties. *The Annals of the University Dunarea De Jos of Galati. Fascicle VI - Food Technology* 46 (1), 140-54, 2022. <https://doi.org/10.35219/foodtechnology.2022.1.11>
- [33] H.N. Budak, Alteration of antioxidant activity and total phenolic content during the eight-week fermentation of apple cider vinegar. *Horticultural Studies*, 38(1), 39-45, 2021. <https://doi.org/10.16882/hortis.882469>
- [34] H.N. Budak and Z.B. Guzel-Seydim, Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 2021-2026, 2010. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4047>
- [35] A. Aybek and E. Akkemik, Comparison of traditional Zivzik pomegranate vinegar against commercial pomegranate vinegar: antioxidant activity and chemical composition. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 11(3), 178-185, 2022. <https://doi.org/10.46810/tdfd.1112619>
- [36] J.H. Yun, Y.J. Kim and K.H. Koh, Investigation into factors influencing antioxidant capacity of vinegars. *Applied Biological Chemistry* 59, 495-509, 2016. <https://doi.org/10.1007/s13765-016-0185-4>
- [37] N. H., Budak, N. Özdemir and Ç. Gökırmaklı, The changes of physicochemical properties, antioxidants, organic, and key volatile compounds associated with the flavor of peach (*Prunus cerasus* L. Batsch) vinegar during the fermentation process. *Journal of Food Biochemistry*, 46, 13978, 2022. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13978>
- [38] D. Karakçı, B. Bakır, N. Seyidoğlu and S. Yıkılmış, Ultrasound-treated and thermal-pasteurized hawthorn vinegar: Antioxidant and lipid profiles in rats. *Nutrients*, 15(18), 3933, 2023. <https://doi.org/10.3390/nu15183933>
- [39] C.C., Chang, M.H., Yang, H.M. Wen and J.C. Chern, Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *Journal of Food*

- and Drug Analysis, 10, 178-182, 2002. <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2748>
- [40] S. Aydın and C. Demir Gökışık, Total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity of home-made Isabella grape (*Vitis labrusca* L.) vinegar. International Journal of Chemistry and Technology, 3 (1), 1-11, 2019. <https://doi.org/10.32571/ijct.471953>
- [41] H. Pashazadeh, N. Özdemir, O. Zannou and İ. Koca, Antioxidant capacity, phytochemical compounds, and volatile compounds related to aromatic property of vinegar produced from black rosehip (*Rosa pimpinellifolia* L.) juice. Food Bioscience, 44 (A), 101318, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101318>
- [42] G. Toydemir, Bazı siyah üzüm ve nar ürünlerinin antioksidan özelliklerinin incelenmesi. European Journal of Science and Technology, (23), 800-809, 2021. <https://doi.org/10.31590/ejosat.918712>
- [43] Z. Kadas, G.A., Evrendilek and G. Heper, The metabolic effects of hawthorn vinegar in patients with high cardiovascular risk group. Journal of Food and Nutrition Research, 2, 539-545, 2014. <https://doi.org/10.12691/jfnr-2-9-2>
- [44] C. Ubeda, R.M. Callejon, C. Hidalgo, M.J., Torija, A.M. Troncoso and M.L. Morales, Employment of different processes for the production of strawberry vinegars: Effects on antioxidant activity, total phenols and monomeric anthocyanins. LWT - Food Science and Technology, 52 (2), 139-145, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.021>
- [45] M. Cruz, A. Correia, F. Gonçalves and A. Jordão, Phenolic composition and total antioxidant capacity analysis of red wine vinegars commercialized in Portuguese market. Ciência e Técnica Vitivinícola, 33, 102-115, 2018. <https://doi.org/10.1051/ctv/20183302102>
- [46] S. Yikmiş, Investigation of the effects of non-thermal, combined and thermal treatments on the physicochemical parameters of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. Food Science and Technology Research, 25 (3), 341-350, 2019. <https://doi.org/10.3136/fstr.25.341>
- [47] F. Song, S. Parekh, L. Hooper, Y.K. Loke, J.J. Ryder, A.J. Sutton, C. Hing, C.S. Kwok, C. Pang and I. Harvey, Dissemination and publication of research findings: an updated review of related biases. Health Technology Assessment, 14(8), 1-193, 2010. <https://doi.org/10.3310/hta14080>
- [48] P.S., Kumar, E. Suresh and K. Kalavathy, Review on a potential herb *Calotropis gigantea* (L.) R. Br. Scholars Academic Journal of Pharmacy, 2(2), 135-143, 2013.
- [49] R.L., Prior, X. Wu and K. Schaich, Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. J. Agric. Food Chem. 53, 4290-4303, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf0502698>
- [50] H. Kelebek, P. K. Kelebek, N. B. Demircan and S. Selli, Screening of bioactive components in grape and apple vinegar's: Antioxidant and antimicrobial potential. Journal of the Institute of Brewing, 123, 407-416. <https://doi.org/10.1002/jib.432>
- [51] G.B. Özdemir, N. Özdemir, B. Ertekin-Filiz, Ç. Gökırmaklı, T. Kök-Taş and N.H. Budak, Volatile aroma compounds and bioactive compounds of hawthorn vinegar produced from hawthorn fruit (*Crataegus tanacetifolia* (lam.) pers.). Journal of Food Biochemistry, 46(3), 13676, 2022. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13676>
- [52] S. Bakir, D. Devecioglu, S. Kayacan, G. Toydemir, F. Karbancioglu-Guler and E. Capanoglu, Investigating the antioxidant and antimicrobial activities of different vinegars. European Food Research and Technology, 243(12), 2083-2094, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2908-0>
- [53] M.B. Hammouda, R. Castro, E. Durán-Guerrero, H. Attia, and S. Azabou, Vinegar production via spontaneous fermentation of different prickly pear fruit matrices: changes in chemical composition and biological activities, Journal of the Science of Food and Agriculture, 103, 5221-5230, 2023. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12605>
- [54] Q. Xu, W. Tao and Z. Ao, Antioxidant activity of vinegar melanoidins, Food Chemistry, 102, 841-849, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.013>





Termosifon ısı borusu performansının iş akışkanına hibrit nano parçacık katkısıyla değişiminin incelenmesi

Investigation of the change of thermosyphon heat pipe performance with hybrid nano particle addition to the work fluid

Erman Çelik^{1,*}, Filiz Özgen², Umut Deniz³

^{1,2,3} Fırat Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ, Türkiye

Öz

Nano parçacık katkısının ısı sistemlerin ısı verimini artırmada önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Bu çalışmanın amacı, imalat maliyeti en düşük ısı borusu tiplerinden biri olan termosifon ısı borularının (TIB) ısı performansını iş akışkanına hibrit nano parçacık katkısı yapılarak ele alınması ve hibrit nano parçacık eklentisinin etkilerinin araştırılmasıdır. Doldurma oranı ve konsantrasyonun ısı performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ hibrit nano akışkanının tekil nano akışkanlardan birinin sahip olduğu yüksek stabilite özelliği ile diğerinin sahip olduğu yüksek ısı iletkenlik özelliklerini bir araya getirebildiği görülmüştür. Hibrit nano akışkanla dolu sistemde en yüksek ısı veriminin %65 doldurma oranında elde edildiği görülmüştür. Doldurma oranının nano akışkan konsantrasyonu ile birlikte ele alınarak iki parametrenin bileşik etkisi dikkate alındığında maksimum performansın elde edildiği koşulun %65 doldurma oranı ve %0.5 nano akışkan konsantrasyonu olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Termosifon ısı borusu, Hibrit nano parçacık, Isı transferi

1 Giriş

Dünyadaki artan nüfus, enerji kaynaklarının sınırlı olması ve enerji kaynağı sürekliliği olmayan yerlerdeki teknolojik uygulamaların sayılarının artması; enerjiyi günümüzün en değerli ögesi haline getirmiştir. Bu nedenle cihazların enerji verimlilik düzeylerinin yüksek olması daha az enerji ile işlev görebilmeleri açısından önem kazanmıştır. Farklı teknolojiler ve yöntemler arasında ısı borusu, ısı enerjinin transfer edilmesinde talebe bağlı olarak uyarlanabilen basit bir yapıya sahip, uygun maliyetli seçeneklerden biridir. Gelişen teknoloji ile birlikte hayatımıza giren elektronik sistemlerin sayısı artmış durumdadır. Elektronik sistemlerin enerji verimliliklerinin yüksek olmasının yanında ömürlerinin uzunluğu açısından soğutulmaları da önemli bir gereksinimdir. Bu noktada elektronik sistemlerin soğutulması için; haricen enerji tüketmeyen pasif soğutma çözümleri geliştirilmesi ve bu sistemlerin verimliliklerinin artırılması önem kazanmıştır.

Isı transferi performansını geliştirmek amacıyla ısı sistemlerde nanoakışkan kullanımı son yıllarda önem

Abstract

It is known that nanoparticle additives have significant effects on increasing the thermal efficiency of thermal systems. The aim of this study is to examine the thermal performance of thermosyphon heat pipes (THP), one of the heat pipe types with the lowest manufacturing costs, by adding hybrid nanoparticles to the working fluid and to investigate the effects of hybrid nanoparticle addition. The effects of filling ratio and concentration on thermal performance were examined. It has been observed that the $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ hybrid nanofluid can combine the high stability feature of one of the individual nanofluids with the high thermal conductivity feature of the other. It has been observed that the highest thermal efficiency in the hybrid nanofluid-filled system was achieved at 65% filling rate. Considering the combined effect of the two parameters by considering the filling rate together with the nanofluid concentration, it was seen that the condition where maximum performance was achieved was 65% filling rate and 0.5% nanofluid concentration.

Keywords: Thermosyphon heat pipe, Hybrid nano particles, Heat transfer

kazanan bir araştırma alanı olmuştur. Nanoakışkanlar en genel tanımıyla; nanometrik boyuttaki (1-100 nm) katı partiküllerin bir temel akışkan içerisinde dağıtılması ile oluşturulan akışkanlardır. Nanoakışkanlar genel olarak milimetrenin on binde birinden daha küçük (100 nm) boyuttaki nano partiküllerle nispeten daha düşük ısı iletme sahip çalışma akışkanlarının karıştırılması sonucu oluşan süspansiyonların genel adıdır. Kullanılan nano malzemeler arasında metal, metal oksitler, elmas, karbon nanotüpler ve diğer birkaç malzeme daha önem arz edip araştırılmıştır. Akışkanlara karıştırılan nano partiküllerin sıvının ısı iletkenliğini artırmasının yanında kaynama ile ısı transferini geliştirdiği bilinmektedir. Bir ısı borusu kullanımının diğer yöntemlere göre avantajı, büyük miktarlarda ısının küçük bir kesit alanından, sisteme ek bir güç girişi olmaksızın uzun bir mesafe boyunca taşınabilmesidir. Öte yandan tasarım ve üretimlerinin kolay olması, uçlar arasındaki sıcaklık farklarının düşük olmasına karşın çok farklı sıcaklık seviyelerinde yüksek oranda ısı geçişi sağlayabilmeleri ısı borularını kullanışlı sistemler haline getirmiştir. Son on

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ecelik@firat.edu.tr (E. Çelik)

Geliş / Received: 13.12.2023 Kabul / Accepted: 13.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1404537

yılda, elektronik sistemler ve enerji sistemlerinde ihtiyaç duyulan soğutma gereksiniminin artması ısı borusu teknolojisi ve uygulamalarının oldukça gelişmesine neden olmuştur. [1-7].

Isı boruları iç içe geçmiş iki borunun içinde yer alan akışkanın sıcaklık etkisiyle buharlaşması yoğunlaşması prensibiyle çalışır. Isı boruları yoğunlaştırıcı, buharlaştırıcı ve yalıtımlı bölge adlı üç temel bölümden meydana gelmektedir. Buharlaştırıcı bölümüne dış ortamdan geçiş yapan ısı sayesinde iş akışkanı buhar fazına geçerek yoğunlaştırıcı bölümüne doğru yükselir. Yoğunlaştırıcı bölümünde buhar fazında bulan akışkandan dış ortama ısı geçişi meydana gelir ve akışkan yoğunlaşarak sıvı fazına geçer. Yoğunlaştırıcı bölümünde sıvı hale geçen akışkan yer çekimi ivmesi yönündeki buharlaştırıcı bölümüne geri döner. Buharlaştırıcı bölümünün yer çekimi ivmesi yönünde olmadığı sistemlerde yoğunlaşan akışkanın buharlaştırıcı bölümüne taşınmasını sağlamak için kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin etkili olduğu gözenekli fitillerin kullandığı sistemler mevcuttur. Bu döngü sıcaklık farkı devam ettiği sürece sürekli olarak tekrar eder. Isı borularında düşük sıcaklıkta faz değiştiren akışkanların kullanılması ve nano akışkan kullanımı ile iş akışkanının ısıl iletkenliğinin artırılması gibi metotların ısı borusu performansını geliştirdiği görülmüştür. Yapılan çalışmada Titanyum oksit ve Alüminyum oksit nano parçacıklarının eklenmesi ısıl iletkenliğin artmasına ve performansının iyileşmesine katkı sağladığı için kullanılması uygundur.

Son yıllarda literatürde bulunan nano akışkanların ısı borularında kullanılması ile ilgili çalışmaların sayısının arttığı görülmüştür. Ghorabee vd. [8], yaptıkları çalışmada kullanılan nano akışkanların ısı borularının ısıl verimliliğini artırabileceğini incelemişlerdir. Çalışmada ısı girdisinin, farklı tiplerde nano akışkan kullanımının, PH seviyesinin ve yüzey aktifleştiricilerin ısıl performans üzerine etkileri ele alınmıştır. Termosifon ısı borusunda ısıl direncin azaltılıp ısıl verimliliğin artırılması genel performans artışı sağlamıştır. Martin vd. [9], tarafından yapılan çalışmada ısıl sistem içinde %2 konsantrasyonunda Fe ve CuO nano parçacıkları içeren sulu bir hibrit nanoakışkan süspansiyon kullanımının, performans üzerine etkileri ele alınmıştır. Çalışmada yüzey aktifleştirici madde olarak Triton X-100 kullanılmıştır. Hibrit nanoakışkanların duvar sıcaklığını azalttığı ısıl verimliliği ise artırdığı gözlenmiştir.

Çiftçi vd. [10], boksit nanoakışkan ile çalışan bir termosifon ısı borusunun ısıl performansına nanopartikül konsantrasyonunun ve sürfaktan tipinin etkileri üzerinde çalışmışlardır. Farklı nanoparçacık konsantrasyonları (%1, %2 ve %4) ve yüzey aktif madde türleri (Triton X-100 ve Sodyum Dodesil) için ısı borusu performansı deneysel olarak araştırılmıştır. Hem buharlaştırıcı hem de yoğunlaştırıcı bölümleri üzerindeki sıcaklık dağılımları 8 farklı K tipi ısıl çift ile kaydedilmiştir. Termosifon ısı borusu verimliliğinin, %2 (kütle) konsantrasyonunda boksit nanoakışkan ve bir anyonik yüzey aktif madde kullanımı ile %20.9'a kadar arttığını göstermişlerdir. Hoseinzadeh vd. [11], tarafından nanoakışkanlar kullanılarak termosifon ısı borularının ısı transfer özellikleri üzerine sayısal çalışmalar yapılmıştır. İş akışkanı olarak su ve nanoakışkanlar kullanılarak termosifon

ısı borusunun ısı transferini araştırmak için üç boyutlu bir analiz modeli kullanılmıştır.

Safaraz vd. [12], Zirkonya-aseton nanoakışkanları kullanan bir termosifon ısı borusunun ısıl performansının değerlendirilmesi üzerinde çalışmışlardır. Zirkonya-aseton nanoakışkan ile doldurulmuş bir termosifon ısı borusunun ısı transfer katsayısını, ısıl direncini ve ısıl performansını ölçmek için deneysel bir araştırma yapılmıştır. Isı borusunun ısıl performansı için bir indeks olarak Kutateladze sayısını tahmin etmek için boyutsuz bir analiz kullanılarak bir korelasyon da geliştirmişlerdir. Reji vd. [13], tarafından yapılan çalışmada bir bakır termosifon ısı borusunda eğim açısının etkileri iş akışkanı olarak %1 oranında Al₂O₃ nano partikül içeren distile suyun kullanıldığı sistemde incelenmiştir. Isı borularının çalışma limitleri hesaplanmış ve kuruma limiti 233W olarak belirlenmiştir. Buharlaştırıcı ucunda 40W ile 200W arasında farklı ısı girdi değerleri verilmiştir. Eğim açısı 60°'ye ulaşana kadar performans artışı devam etmiş, ancak açının daha da artmasıyla performans artışı tersine dönmüştür. Daha yüksek eğim açılarında ve daha yüksek ısı girdisi değerinde, nanoakışkanlı ısı borusunun verimliliği, distile su ile çalışan ısı borusuna kıyasla %41 oranında artmıştır. Gürü vd. [14], tarafından yapılan çalışmada TIB içinde iş akışkanı olarak bentonit içeren nanoakışkan kullanımı deneysel olarak ele alınmıştır. Ek olarak, nanoparçacık konsantrasyonunun ısı borusu performansı üzerindeki etkileri de sunulmuştur. Çalışma akışkanı olarak bentonit içeren nanoakışkan ve deiyonize su kullanıldığında, ısı borusu duvarı boyunca sıcaklık dağılımları, ısıl direnç ve ısı borusunun verim değerleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Sadeghinezhad vd. [15], tarafından yapılan çalışmada son derece kararlı bir grafen nanoplatelet (GNP) nanoakışkanı hazırlamak için sistematik bir araştırma çalışması yapılmış ve ardından ısı borusu sistemlerinde çalışan bir akışkan olarak kapasitesinin analizi yapılmıştır. Isı borusunun ortalama ısı transfer katsayısı, çekirdekli kaynama ısı transfer mekanizmasının değişmesi nedeniyle 50°'lik eğim açısında maksimuma ulaşmıştır.

Jouhara vd. [16], yaptığı çalışmada Isı Borusu Esaslı Değiştirici' de (IBEID) havadan suya ısı geçiş performansının üzerinde analizler yapmışlardır. Kullanılan parametreler arasında çeşitli Reynolds sayıları göz önüne alınmıştır. Çalışmada sıcaklıkları tahmin etmek için Logaritmik Ortalama Sıcaklık Farkı modeli kullanılmıştır. IBEID etkinliği beş geçişli bir geometri ile elde edilmiş ve ısı transfer hızı 424 W'tan 456 W'a yükselmiştir. Fikri vd. [17], çalışmalarında etkili kullanım için ısı borusu kullanan doğrudan-dolaylı evaporatif soğutucular tasarlayarak ısı ve kütle transferi performanslarını incelenmişlerdir. Sistemde bir ısı borusu ile birçok kademeli ve doğrudan buharlaştırıcı soğutucu kullanılmıştır. Soğutucuda 45° C'lik bir giriş sıcaklığı ve 0.8 m/s'lik bir hava hızı ele alınmıştır. Evaporatif soğutucu ve çok kademeli doğrudan evaporatif soğutuculu sisteme göre ön soğutucu olarak ısı borusu kullanıldığında daha yüksek kapasite elde edilmiştir. Zhao vd. [1], yaptıkları çalışmada, ısı borusu entegre edilmiş faz değiştiren malzemeli bir daldırma tipi pil ısı yönetim ünitesini ele almışlardır. Yüksek güç ve enerji sürekliliği beklenen

pillerin ısı yönetiminde ısı borusu entegre edilmiş faz değiştiren malzemeli daldırma tipi bir sistemin gereksinimleri karşılayabileceği anlaşılmıştır. Öte yandan böyle bir sistemin beklenen ısı yönetimini çok düşük enerji tüketimleri ile gerçekleştirirken daldırmalı bir sistem olması nedeni ile pilin alev alma riskini ve karmaşık akış alanı ihtiyacını azaltan bir sistem olduğu anlaşılmıştır.

Yapılan bu çalışmada termosifon ısı borusunun etkinliği iki farklı tekil nano parçacık ile elde edilen tekli nano akışkanlar ve bu parçacıkların karışımı ile elde edilen bir hibrit nano akışkan için araştırılmıştır. Her bir nano parçacık kombinasyonunun üç farklı derişimi ele alınmış ve iş akışkanı olarak düşük maliyetli olması nedeni ile TiO₂ nano parçacıkları ve yüksek ısıl iletkenliğe sahip çubuk formulu Al₂O₃ nano parçacıkları ile hazırlanmış nano akışkanlar kullanılmıştır. Hibrit nano akışkanın ısıl performansı distile su ile çalışmak için tasarlanmış bir termosifon ısı borusunda test edilmiştir. TiO₂ nanoakışkanın Al₂O₃ ile karıştırılması ile elde edilen hibrit nanoakışkanın TIB'in ısıl direnci ve ısıl verimliliği üzerindeki etkileri, farklı nanopartikül konsantrasyonlarında ve sıvı dolum oranında incelenmiştir. Literatürde çeşitli konsantrasyon değerleri ve doldurma oranlarını içeren çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak yapılan çalışmaların büyük bir bölümünde konsantrasyon değerleri ve doldurma oranları ayrı parametreler olarak ele alınmıştır. Bu çalışmada ideal doldurma oranının belirlenmesinin ardından konsantrasyon değerinin ideal doldurma oranı özelinde belirlenmiş olması doldurma oranının ve konsantrasyon verilerinin bileşik etkisinin anlaşılabilmesine olanak tanımıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Deneysel ölçümler ve hesaplama metodu

Isıl iletkenlik değerinin, ısı transferi verimliliği ve hızlarının yüksek olmasının yanında; imalatlarının teknik güçlük barındırmaması, bakım gerektirmemesi ve düşük imalat maliyetlerine sahip olmaları nedeni ile TIB' lara pratik uygulamalarda oldukça sık rastlanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada deneyler TIB sistemi üzerinden gerçekleştirilecektir. Ancak yine de TIB performansını artırmak üzere konstrüksiyon parametreleri dışında TIB içinde kullanılan akışkanların tipleri üzerinde de çalışmalar yapılması gerekmektedir. İş akışkanı olarak nano akışkan ve hibrit nano akışkan kullanımı günümüzde dikkat çeken çalışmalardandır. Bu çalışmada Al₂O₃ ve TiO₂ nano parçacıklarının distile suda dağıtılması ile elde edilen nano akışkanlar kullanılmıştır. Bu malzemelerin kullanılmasının sebebi hem fiziksel hem de kimyasal stabiliteye sahip olmakla beraber düşük maliyet ve bulunabilirlik özelliklerine sahip olmalarıdır. Bu çalışmada TiO₂-H₂O tekil ve TiO₂+Al₂O₃-H₂O hibrit nano akışkanların performansları farklı konsantrasyonlar ve doldurma oranları için 90° eğim açısı ve 300W ısı akısında araştırılmıştır. Deney parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Toplamda 20 farklı durum için testler gerçekleştirilmiştir.

TIB ısı girişi doğrudan buharlaştırıcıya uygulanan elektriksel güç ile belirlenir. Isıl gücün hesaplama formülasyonu Denklem (1)'de verilmiştir. Denklem (1)'de v elektrik potansiyeli olup i akımdır.

Tablo 1. Test matrisi

%60 Doldurma Oranı İçin Nano Akışkan Konsantrasyonu		%0.5 Konsantrasyon İçin Nano Akışkan Doldurma Oranları	
TiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ +TiO ₂ %
0.1	0.1	35	35
0.2	0.2	45	45
0.3	0.3	55	55
0.4	0.4	65	65
0.5	0.5	75	75

$$Q_{gir\ TIB} = v \cdot i \quad (1)$$

TIB' den çıkış yapan ısı, soğutma suyu girişi ve çıkışı arasındaki sıcaklık farkı, hacimsel debi, soğutma suyu ortalama sıcaklığındaki sabit basınç özgül ısısı ve bu sıcaklıktaki suyun özgül ağırlığı değerlerine bağlı olarak Denklem (2)'de verildiği gibi hesaplanır. Denklem (2)'de Q sistemden çıkan ısı akısı, q hacimsel debi, c_p soğutma suyunun sabit basınç özgül ısısı ρ ortalama sıcaklıktaki soğutucu akışkanın özgül ağırlığıdır.

$$Q_{çık\ TIB} = \dot{q} \cdot c_p \cdot \rho \cdot (T_{su\ çık} - T_{su\ gir}) \quad (2)$$

Isıl verim Denklem (3)'de verildiği gibi sisteme giren ve sistemden çıkan ısı miktarlarına göre belirlenir.

$$\eta = \frac{Q_{çık\ TIB}}{Q_{gir\ TIB}} \quad (3)$$

Buharlaştırıcı ve yoğuşturucu sıcaklığı, Denklem (4) ve Denklem (5)'teki gibi, her bölümde üç noktadan ölçülen sıcaklık değerlerinin ortalaması olarak hesaplanır.

$$T_B = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} \quad (4)$$

$$T_Y = \frac{T_7 + T_8 + T_9}{3} \quad (5)$$

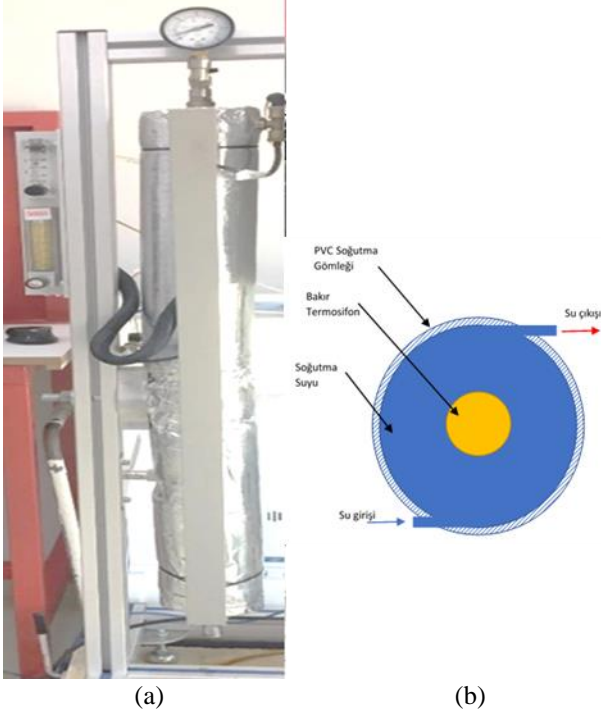
TIB performansını değerlendirmek için önemli bir gösterge olarak ısıl direnç, Denklem (6)'da gösterildiği gibi, buharlaştırıcı ve yoğuşturucu ortalama sıcaklığı ile giriş gücü arasındaki farkın oranı olarak tanımlanır. Isıl direnç ne kadar yüksek olursa, TIB' in ısıl performansı o kadar düşük olur.

$$R = \frac{\Delta T}{Q_{gir\ TIB}} = \frac{T_B - T_Y}{Q_{gir\ TIB}} \quad (6)$$

2.2 Deney düzeneği

Deney düzeneği temel olarak ısıtma sistemi, bir adet su soğutmalı TIB sistemi ve sıcaklık izleme sisteminden oluşur. Deney için kullanılan TIB malzemesi bakır olup; iç çapı 16 mm ve et kalınlığı 2 mm ölçülerindedir. Toplam uzunluğu 1000 mm olan TIB' in buharlaştırıcı uzunluğu 300 mm adyabatik bölüm uzunluğu 400 mm yoğuşturucu bölümü 300 mm'dir. Dış yüzeyi yalıtılmış ve bu çalışmada kullanılan TIB Şekil 1a'da verilmiştir. Yoğuşturucu bölümü alt ucunda

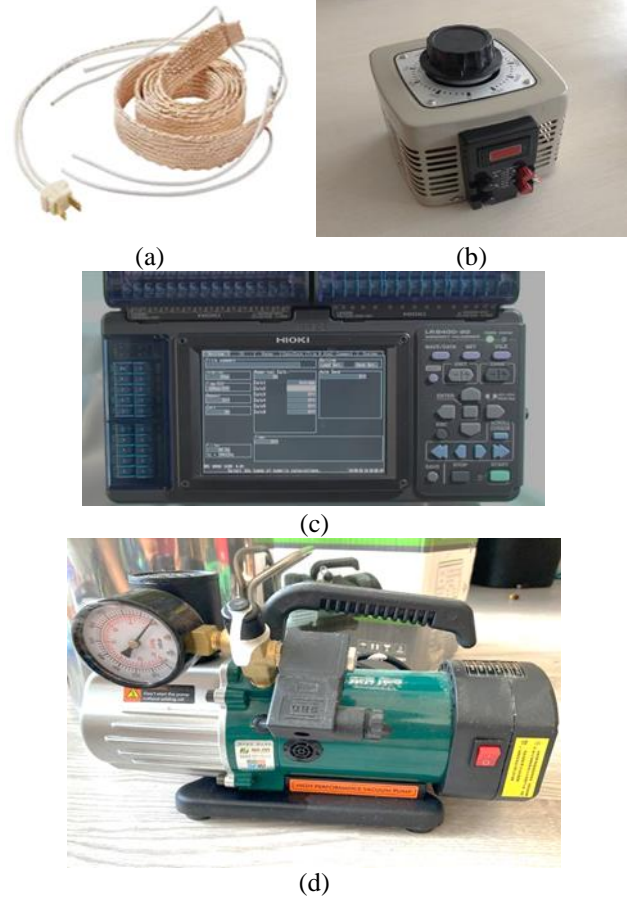
teğetsel soğuk su girişi ve üst ucunda teğetsel olarak su çıkışı barındıran iç çapı 50 mm olan PVC malzemeden imal edilmiş silindirik bir su gömleği ile soğutulmaktadır. Su gömleği ve TIB şematik gösterimi Şekil 1b’de verilmiştir.



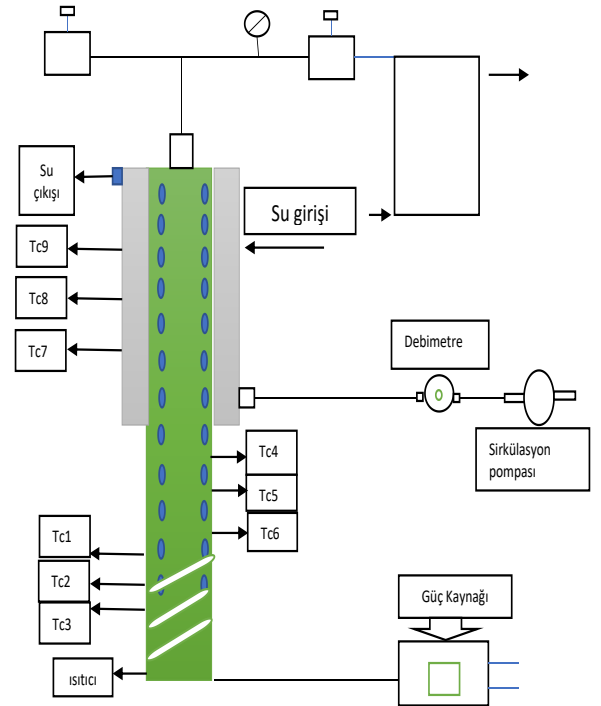
Şekil 1. (a) Deney düzeneğindeki yalıtılmış TIB fotoğrafı, (b) Su gömleği kesitinin şematik gösterimi

Buharlaştırıcının dış duvarında ihtiyaç duyulan ısı akısını oluşturmak için Şekil 2a’da verilen Fisher Brand Scientific marka cam elyaf bez yalıtımlı bir ısıtma bandı kullanılmıştır. İstenen ısınma gücünün stabil bir şekilde sağlanabilmesi için Şekil 2b’deki ayarlanabilir özellikte Walfont marka voltaj regülatörü kullanılmıştır. yoğuşturucudan gelen ısı, soğutma suyu tarafından taşındığı için suyun giriş ve çıkış sıcaklığını ölçmek için Omega marka K tipi zırhlı ısı çift pozisyonun ve veri toplamak için Şekil 2c’deki Hioki LR8400-20 model 30 kanal veri toplama cihazı, Şekil 2d’de görülen vakum pompası (FUJ-PCV) kullanılmıştır. TIB’da ki basıncın 1Pa olduğundan emin olmak için iç basınç bir vakum ölçer ile izlenmiştir.

Veri işleme için bilgisayar kullanılmıştır. Ayrıca deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3’de verilmiştir. TIB’ in hava geçirmez olmasını sağlamak için hazırlanan iş akışkanı, bir şırınga kullanılarak TIB yan valfinden TIB’ e enjekte edilmiştir. Soğutma suyu debisinin ölçümü için bir su rotametri kullanılmıştır. Rotametre ile soğutma ceketine akışın 0.4 L/dk debi ile girmesi sağlanmıştır. Bu debi değeri cidar üzerindeki ısı çift pozisyonun yüzeyden kopmadan sabit kalabildiği bir giriş ve çıkış arasında okunabilir belirgin sıcaklık farkının gözlenebildiği debi değeridir. Isıtma telinin çıkış akımı ve voltajı, voltaj regülatörü tarafından ayarlanırsa da deney için gereken 300 W ısı akısını doğru bir şekilde elde edebilmek için ısıtıcı girişinden hemen önce voltaj ve akım değerleri kontrol amaçlı olarak bir multimetreden (tip GM86) okunmuştur.



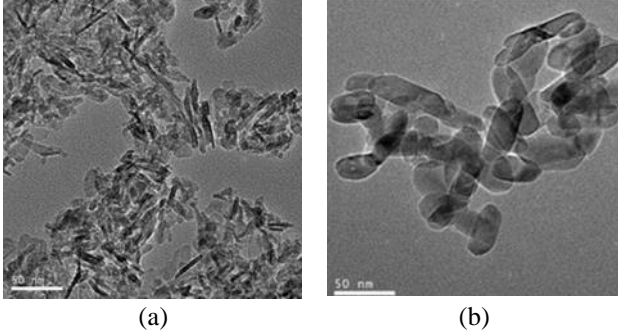
Şekil 2. (a) Deney düzeneğinde kullanılan cam yünü yalıtımlı ısıtıcı bant, (b) Voltaj regülatörü, (c) Veri toplama cihazı, (d) Vakum pompası



Şekil 3. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

2.3 Kullanılan nano akışkanlar ve özellikleri

$Al_2O_3-H_2O$ ve TiO_2-H_2O nanoakışkanları istenen konsantrasyon ve miktarlarda EGE Nano tek firmasından dispersiyon olarak temin edilmiştir. İlgili nano malzemelerin Geçirimli Elektron Mikroskobu (GEM) görüntüleri Şekil 4 (a) ve (b)'de sırayla Al_2O_3 ve TiO_2 için verilmiştir. Buradan Al_2O_3 ve TiO_2 nano malzemelerinin kümelenme halinde oldukları ve sırasıyla küresel ve çubuk formunda olduğu görülmektedir. Nano partiküllerin boyutu ve yoğunluğu Tablo 2'de listelenmiştir.



Şekil 4. (a) Al_2O_3 ve (b) TiO_2 nanoparçacık GEM görüntüleri

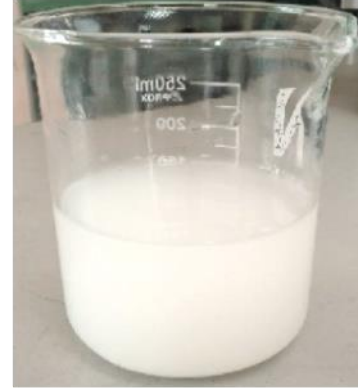
Tablo 2. Al_2O_3 ve TiO_2 nano parçacıkların fiziksel özellikleri

Tür	Parçacık Boyutu (nm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Isıl İletkenlik (W/m.K)
Al_2O_3	20	3.7	36
TiO_2	20	4.23	10

Nano sıvıda iyi bir stabilite elde etmek için sterik dirençli ve stabilizeye sahip yüzey aktifleştiriciler baz sıvı ve nanomalzemenin türüne göre kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan nanoakışkanlar hazırlanırken sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS), sodyum dodesil sülfonat (SDS) ve polietilen piroolidon (PVP) kullanılmıştır. Potansiyometre tarafından sağlanan tam potansiyel değerine göre, üç nanoakışkanın spesifik potansiyel değerleri Tablo 3'te listelenmiştir. Zeta potansiyel değeri TiO_2-H_2O nano akışkanında en yüksek iken $Al_2O_3-H_2O$ en düşüktür. $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ hibrit nanoakışkanın stabilitesi, TiO_2-H_2O 'dan daha düşük ancak $Al_2O_3-H_2O$ 'dan daha güçlüdür. Bu durum hibrit nano akışkanın stabilite açısından kendini oluşturan alt bileşenlerin olumlu özelliklerini kendi içinde barındırabildiği anlamına gelmektedir. $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ nano akışkanının çıplak gözle tanımlanan görünümü beyaz yarı opak likit şeklinde olup Şekil 5'te verilmiştir.

Tablo 3. Nano akışkanların beta potansiyel değerleri ve kararlılık ölçekleri

Nano Akışkan	Potansiyel Değeri (mV)	Stabilite ölçeği
TiO_2-H_2O	42.2	(<40 mV) iyi
$Al_2O_3-H_2O$	40.1	(<40 mV) iyi
$Al_2O_3+TiO_2-H_2O$	41.6	(<40 mV) iyi



Şekil 5. $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ nanoakışkan

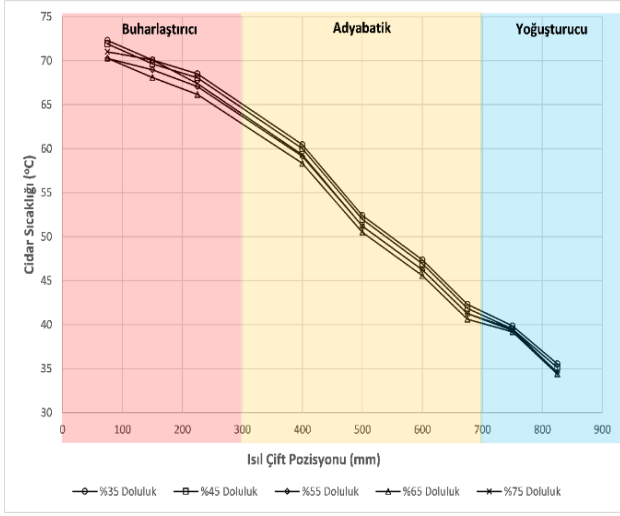
3 Bulgular ve tartışma

$Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ nanoakışkan stabilitesinin, ortogonal test sonuçlarına göre $Al_2O_3-H_2O$ nanoakışkanından daha iyi olduğu bilinmektedir. $Al_2O_3-H_2O$ nano akışkanının TiO_2-H_2O nanoakışkanı ile birleştirilmesi sonucu elde edilen hibrit nanoakışkanın yüksek stabilite ve iyi reolojik özellikler gibi avantajlarının yanında ısıl performansının da test edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle hibrit nanoakışkanın ısıl performansı bir TIB içinde farklı konsantrasyon ve farklı doldurma oranları altında test edilmiştir.

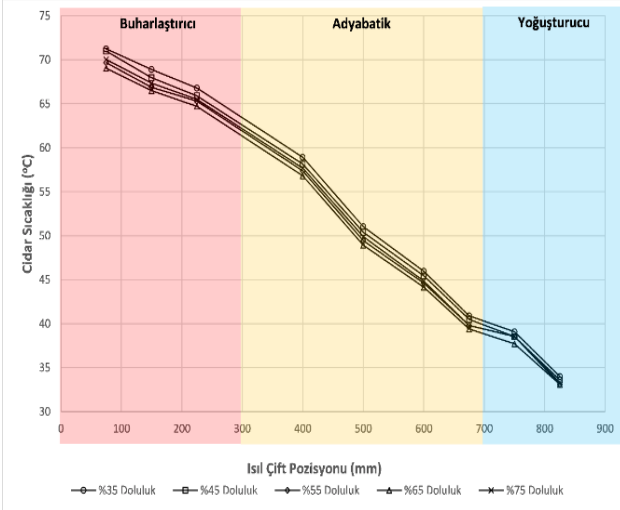
3.1 Doldurma oranının ısıl performans üzerine etkileri

Şekil 6a ve b, farklı doldurma oranlarında TiO_2-H_2O ve $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ nanoakışkanları ile doldurulmuş TIB' in doldurma oranına göre duvar sıcaklığındaki değişimlerin verildiği diyagramlarıdır. TIB doldurma oranı %35-75 arasında değişirken TiO_2-H_2O nanoakışkanı ile doldurulmuş sistemde ortalama buharlaştırıcı bölgesi sıcaklığı ve yoğunlaştırıcı bölgesi sıcaklığı arasındaki farklar sırayla 31.6-31.03-30.36-30.1 ve 31.08 °C iken; $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ ile doldurulan sistemde ise 31.0-30.8-30-29.9 ve 30.5 °C'dir. Doldurma oranı %35-%65 aralığında olduğunda her iki çalışma sıvısına karşılık gelen sıcaklık farkının azaldığı ve hibrit nanoakışkanın sıcaklık farkının her doldurma oranında tek nano akışkanından daha küçük olduğu gözlemlenebilir. Çünkü yüksek ısıl iletkenliğe sahip Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesi, TiO_2-H_2O nano akışkana dayalı TIB' in ısıl performansını daha da artırır. Aynı zamanda akışkan doluluk oranı %65'e ulaştığında iki çalışma akışkanı arasındaki sıcaklık farkının en düşük değere ulaştığı ve toplam cidar sıcaklığının bu sırada en düşük olduğu görülmektedir. Doluluk oranı %75'e ulaştığında sıcaklık farkı tekrar artar, bu da akışkanın doluluk oranı %65 olduğunda TIB' in ısı emme oranının nispeten yüksek olduğunu gösterir. Bunun nedeni, çalışma akışkanının kapladığı yüzey alanının doldurma oranı %65 olduğunda %75 olduğu duruma göre daha küçük olmasıdır. Doldurma oranı %65 olduğunda gaz-sıvı akışı için daha büyük bir akış uzunluğu, tam gaz-sıvı teması ve daha iyi ısı transferi için daha fazla alan vardır. Aynı zamanda, TIB içinde küçük hacimli nanoakışkan bulunduğu hızla buharlaşma nedeniyle ısı TIB yoğunlaştırıcısına daha hızlı taşınarak TIB' in daha iyi ısıl

performans gösterdiği tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu da görülmüştür [18-23].



(a)

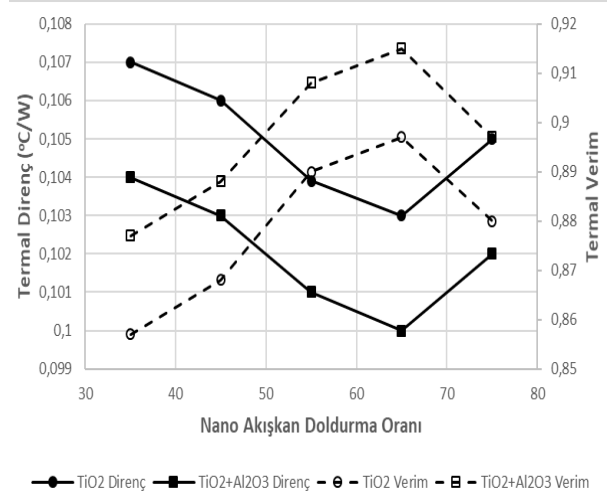


(b)

Şekil 6. Cıdar sıcaklığının doldurma oranına göre değişimi (a) TiO_2 için, (b) $Al_2O_3+TiO_2$ hibrit nano akışkanı için

Şekil 7 farklı doldurma oranlarında iki çalışma sıvısının ısı direncinin ve ısı verimliliğinin karşılaştırmalı analiz diyagramını göstermektedir. Şekilde akışkanın doluluk oranı arttıkça ısı direncin önce azaldığını ve sonra arttığı ısı veriminin ise önce arttığını ve sonra azaldığını görülmektedir. Doldurma oranının %65 olduğu deney koşulunda ısı performansın en yüksek gözlemlendiği durumdur. TiO_2-H_2O ve $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ nanoakışkanları ile işletilen TIB için ısı direnci değerleri sırasıyla 0.103K/W ve 0.1K/W ve ısı verim değerleri sırasıyla %89.7 ve %91.5 dir. Bunun nedeni, aynı ısı girişi için sıvı doldurma oranı düştükçe iş akışkanının buharlaşma hızının o kadar hızlı artmasıdır. Bu koşullar altında buharlaştırıcı daha çok buhar üreten buharın yoğunlaşma hızının buharlaşma hızından düşük olması sonucu bahsi geçen koşullarda iş akışkanının ısı emme kapasitesi daha düşmektedir. Bu nedenle buharlaştırıcının ortalama sıcaklığı yükseldiği için şiddetli vakalarda ısı

direnç artar ve kuruma sınırı aşılır. TIB' in doldurma oranı çok yüksekse, buharlaşma işlemi sırasında sıvı kolayca yoğuşturucuya girebilir, bu da yoğuşturucuda bir sıvı filminin birikmesine neden olur ve TIB' in normal çalışmasını etkiler.

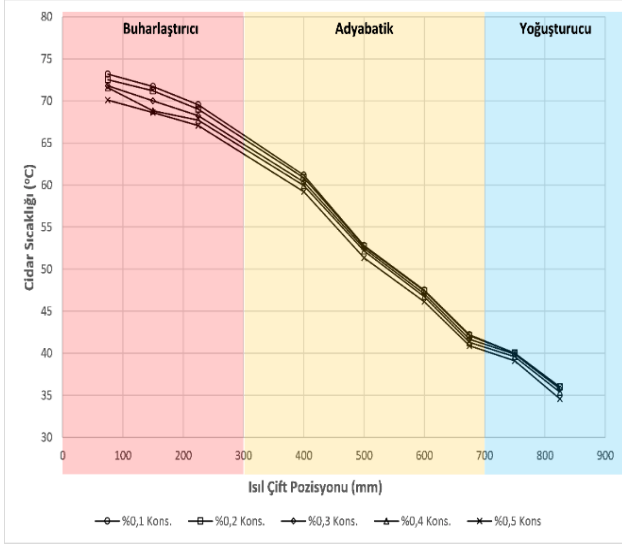


Şekil 7. Isıl direnç ve verimin doldurma oranına ve nano akışkan türüne göre karşılaştırmalı değişimi

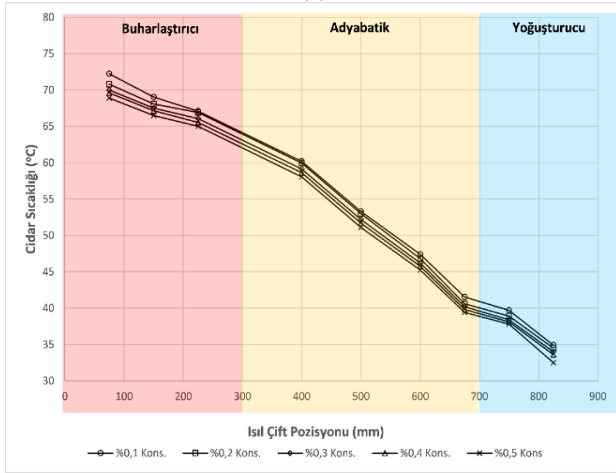
3.2 Konsantrasyonun ısı performans üzerine etkileri

Deneyler sırasında ısıtma gücü 300W, sıvı doluluk oranı %65 olan ısı borusu yatay düzlemlerle 90° açı yapacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 8a ve b'de sırayla TIB' in buharlaştırıcıdan yoğuşturucuya doğru farklı konumlarında TiO_2-H_2O ve $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ nanoakışkanlarının farklı hacim konsantrasyonlarının cıdar sıcaklığı üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere buharlaştırıcıdan yoğuşturucuya doğru ilerledikçe her iki çalışma akışkanının cıdar sıcaklığının sürekli olarak düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni, buharlaştırıcının sabit bir ısı akısına maruz bırakılması, yoğuşturucunun ise ısıtma alanından uzakta olması ve ısının sürekli olarak soğutma suyu tarafından sistemden uzaklaştırılmasıdır, dolayısıyla sıcaklık buharlaştırıcınınkinden daha düşüktür. Çalışma sıvısı olarak farklı konsantrasyonlarda $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ kullanıldığında, TIB' in her iki ucundaki sıcaklık farkı TiO_2-H_2O 'dan daha düşüktür. %0.1- %0.5 konsantrasyon aralığında TiO_2-H_2O buharlaştırıcı ve yoğuşturucu arasındaki ortalama sıcaklık farkı sırasıyla 32.07-31.55-30.9-30.61 ve 30.41 $^\circ C$ ' dir. $Al_2O_3+TiO_2-H_2O$ 'nun ortalama sıcaklık farkı sırasıyla 30.75-30.59-30.33-30.27 ve 30.23 $^\circ C$ ' dir. Ayrıca TIB buharlaştırıcısının ortalama cıdar sıcaklığı ve her iki ucundaki sıcaklık farkının yüksek konsantrasyonda daha düşük olduğu görülmektedir. Nanoparçacıkların konsantrasyonu yükseldikçe, akışkan içinde birim hacimdeki parçacık sayısının daha fazla olduğu ve bu sayede çalışma sıvısının ısı iletkenliğinin arttığı görülmektedir. Bu sayede duvar yüzeyinin ısı emme oranı artarak buharlaştırıcı cıdar sıcaklığının düşmesini sağlar. Aynı zamanda buharlaştırıcının ısı emme oranının yüksek olması nedeniyle buharlaşma oranı daha hızlı olmaktadır ve buharın yoğuşturucuya aktardığı ısı miktarı artmaktadır.

Yoğuşturucuya aktarılan ısı miktarı arttığı için yoğuşturucuda bir sıcaklık artışı gözlenir. Yoğuşturucu ortalama sıcaklığının artması sayesinde her iki uçtaki cidarlar arasındaki sıcaklık farkı daha küçük olur. Öte yandan, nanopartiküllerin konsantrasyonu ne kadar yükselirse daha çok sayıda nanopartikül yoğun kaynama koşulları altında yüksek hızda hareket eder. Bu durum buharlaştırıcı çalışma ortamının daha güçlü bir şekilde penetre edilmesine imkan tanıyarak taşınımı ısı transferini iyileştirir. Taşınımı ısı transferinin iyileşmesi buharlaştırıcı cidar sıcaklığını düşürür.



(a)

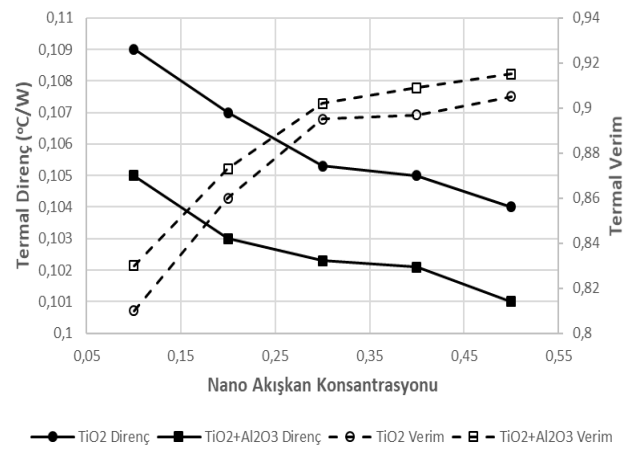


(b)

Şekil 8. Cidar sıcaklığının konsantrasyona göre değişimi, (a) TiO₂ için, (b) Al₂O₃+TiO₂ hibrit nano akışkanı için

Şekil 9'da farklı nanoparçacık konsantrasyonlarında ısı direnç ve ısı verimliliğinin karşılaştırmalı analiz diyagramını göstermektedir. Şekilden, her iki nano akışkan çalışma ortamı içi de TIB' in ısı direncinin, nano partiküllerin konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve ısı veriminin kademeli olarak arttığı görülebilir. Nanopartiküllerin konsantrasyonu %0.1'den %0.5'e kademeli olarak yükseldiğinde TiO₂-H₂O ve Al₂O₃+TiO₂-H₂O'nun kullanıldığı TIB'lerde ısı direnç sırasıyla %4.59 ve %3.81 oranında azalırken; ısı verimleri

sırasıyla %11.33 ve %10.34 artmıştır. Nano parçacık konsantrasyonunun TIB' in ısı performansı üzerindeki etkisinin, tek bir nanoakışkanda hibrit bir nanoakışkana göre daha belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Isıl direnç ve verimin konsantrasyonlara ve nanoakışkan türüne göre karşılaştırmalı değişimi

Konsantrasyon yükseldikçe TIB' in ısı direncinin düşmesinin nedeni, nano akışkan buharlaştırıcıda şiddetli bir şekilde kaynadığında, katı-sıvı temas açısını küçülterek çalışma sıvısının yüzeyi ıslatabilirliğini değiştiren bazı parçacıkların TIB cidarına birikmesidir. Bu sayede kaynama süreci teşvik edilmiş olur. Konsantrasyon %0.1 ile %0.5 arasında artarken, kaynama performansındaki artış konsantrasyon artışına paralel olarak daha fazla olur. Şekilden, hibrit nanoakışkan Al₂O₃+TiO₂-H₂O'nun TIB' in ısı transfer özelliklerini hem ısı direnç hem de ısı verimlilik açısından tekli nanoakışkan TiO₂-H₂O'dan daha fazla iyileştirdiği görülebilir. Sonuçlar literatürle uyumlu olmakla birlikte, farklı TIB çalışma koşulları, nanopartikül karışım oranı ve yüzey aktifleştirici içeriğine bağlı olarak bazı farklılıklar görülmesi mümkün olacaktır. Nanopartiküllerin konsantrasyonu %0.5 olduğunda, TiO₂-H₂O ve Al₂O₃+TiO₂-H₂O nanoakışkanlarının ısı verimi sırasıyla %90.4 ve %91.8'dir. Bunun nedeni hibrit nanoakışkanın, daha gelişmiş bir ısı transfer performansı elde edilmesini sağlayan Al₂O₃'ün güçlü ısı iletkenliği avantajlarını da içermesidir. Ayrıca küresel parçacık yapısına sahip Al₂O₃ parçacıklarının çubuk parçacık yapısına sahip TiO₂ parçacıklar arasındaki boşlukları doldurulmasıyla özel bir ısı transfer ağı oluşur. Bu durum daha yoğun bir katı-sıvı ara yüzeyinin ortaya çıkmasını sağlayarak ısı transfer yolunu kısaltır ve ara yüzün ısı direncini azaltır. %0.3'ün üzerindeki konsantrasyonlarda, ısı direnç ve ısı verim, konsantrasyon azaldıkça veya arttıkça düz olma eğilimindedir. Nanopartiküllerin konsantrasyonunun artması tüm çalışma akışkanlarının ısı iletkenliğinin artmasını sağlayarak TIB performansı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olsa da; nanopartiküllerin bir kısmı TIB cidarında birikecektir. Cidarda az miktarda birikme, kaynama çekirdeklenme bölgelerini artıracaktır, ancak cidarda biriken parçacık miktarının çok artması nanoakışkanın ısı iletkenliğini azaltmakla kalmayıp etkili çekirdeklenme bölgelerinin

orijinal cidar yapısını tahrip ederek performans kaybı yaratabilir. Bu nedenle TIB' in ısıl etkinliğindeki hızlı artan ısıl verimin eğilimi belli bir konsantrasyon değerinden sonra yavaşlamıştır. Bu durumda konsantrasyon miktarının bir optimizasyon parametresi olduğu anlaşılmaktadır.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, iyi reolojik özelliklere sahip küresel TiO₂ nano parçacıklar ve yüksek ısıl iletkenliğe sahip çubuk formulu Al₂O₃ nano parçacıklar kullanılarak hazırlanmış hibrit nano akışkanın ısıl performansı distile su ile çalışmak için tasarlanmış bir termosifon ısı borusunda test edilmiştir. TiO₂ nanoakışkanın Al₂O₃ ile karıştırılması ile elde edilen hibrit nanoakışkanın TIB 'in ısıl direnci ve ısıl verimliliği üzerindeki etkileri, farklı nanopartikül konsantrasyonlarında ve sıvı dolun oranında incelenmiştir. Ana sonuçlar aşağıdaki gibidir:

1. Al₂O₃+TiO₂-H₂O hibrit nanoakışkanının kararlılığının Al₂O₃- H₂O 'kinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.
2. Al₂O₃+TiO₂-H₂O hibrit nanoakışkanın TIB ısı borusuna uygulanması halinde ısıl performans verilerinin TiO₂-H₂O nano akışkanı yüklenmiş sistemden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
3. Al₂O₃+TiO₂-H₂O konsantrasyonunun %0.5 olduğu durumda, TiO₂-H₂O nanoakışkana kıyasla TIB ısıl direncinin %2.96 azaldığı ve ısıl verimin %1.54 arttığı görülmüştür. Bu durum hibrit Al₂O₃+TiO₂-H₂O nanoakışkanın, TiO₂-H₂O nanoakışkanına kıyasla TIB ısıl performansını daha da iyileştirebileceğini göstermektedir.
4. Nano partikül konsantrasyonunun %0.1 ile %0.5 aralığında olduğu durumda, nano partiküllerin konsantrasyonunun artması ile birlikte ısıl verimin sürekli arttığı görülmüştür.
5. Akışkan doluluk oranının artması ile ısıl verimin önce arttığı sonra azaldığı görülmüştür. En yüksek ısıl verimin %65 doldurma oranında elde edildiği gözlemlenmiştir.
6. Bu çalışmada TIB' in ısıl performansının optimum kombinasyonun %0.5 nanopartikül konsantrasyonu ve %65 sıvı dolun oranı koşulları tespit edilmiştir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %3

Kaynaklar

- [1] H. Zhou, C. Dai, Y. Liu, X. Fu, and Y. Du, Experimental investigation of battery thermal management and safety with heat pipe and immersion phase change liquid, *Journal of Power Sources*, 473228545, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228545>.
- [2] N. Watanabe, N. Phan, Y. Saito, S. Hayashi, N. Katayama, and H. Nagano, Operating characteristics of an anti-gravity loop heat pipe with a flat evaporator that has the capability of a loop thermosyphon, *Energy Conversion and Management*, 205112431, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112431>.
- [3] Y. Zhao, X. Yang, L. Yan, Y. Bai, S. Li, P. Sorokin,

- and L. Shao, Biomimetic nanoparticle-engineered superwetable membranes for efficient oil/water separation, *Journal of Membrane Science*, 618118525, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118525>.
- [4] C. Shen, Y. Zhang, Z. Wang, D. Zhang, and Z. Liu, Experimental investigation on the heat transfer performance of a flat parallel flow heat pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 168120856, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120856>.
- [5] Z. Zhang, R. Zhao, Z. Liu, and W. Liu, Application of biporous wick in flat-plate loop heat pipe with long heat transfer distance, *Applied Thermal Engineering*, 184116283, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116283>.
- [6] D. Karimi, Md S. Hosen, H. Behi, S. Khaleghi, M. Akbarzadeh, J. V. Mierlo, and M. Berecibar, A hybrid thermal management system for high power lithium-ion capacitors combining heat pipe with phase change materials, *Heliyon*, 7, (8), e07773, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07773>.
- [7] Z. Zhou, Y. Lv, J. Qu, Q. Sun, and D. Grachev, Performance evaluation of hybrid oscillating heat pipe with carbon nanotube nanofluids for electric vehicle battery cooling, *Applied Thermal Engineering*, 196117300, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117300>.
- [8] H. Ghorabae, M. R. S. Emami, F. Moosakazemi, N. Karimi, G. Cheraghian, and M. Afrand, The use of nanofluids in thermosyphon heat pipe: A comprehensive review, *Powder Technology*, 394250–269, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.045>.
- [9] K. Martin, A. Sözen, E. Çiftçi, and H. M. Ali, An experimental investigation on aqueous Fe–CuO hybrid nanofluid usage in a plain heat pipe, *International Journal of Thermophysics*, 411–21, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02716-6>.
- [10] D. Yılmaz Aydın, E. Çiftçi, M. Gürü, and A. Sözen, The Impacts of Nanoparticle Concentration and Surfactant Type on Thermal Performance of A Thermosyphon Heat Pipe Working With Bauxite Nanofluid, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43, (12), 1524–1548, 2021. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1800141>.
- [11] S. Hoseinzadeh, S. A. R. Sahebi, R. Ghasemiasl, and A. R. Majidian, Experimental analysis to improving thermosyphon (TPCT) thermal efficiency using nanoparticles/based fluids (water), *The european physical journal plus*, 1321–8, 2017. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11455-3>
- [12] M. M. Sarafraz, O. Pourmehran, B. Yang, and M. Arjomandi, Assessment of the thermal performance of a thermosyphon heat pipe using zirconia-acetone nanofluids, *Renewable Energy*, 136884–895, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.035>.
- [13] A. K. Reji, G. Kumaresan, A. Sarathi, A. G. P.

- Saiganesh, R. Suriya Kumar, and M. M. Shelton, Performance analysis of thermosyphon heat pipe using aluminum oxide nanofluid under various angles of inclination, *Materials Today: Proceedings*, 451211–1216, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.247>.
- [14] M. Gürü, A. Sözen, U. Karakaya, and E. Çiftçi, Influences of bentonite-deionized water nanofluid utilization at different concentrations on heat pipe performance: An experimental study, *Applied Thermal Engineering*, 148632–640, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.11.024>.
- [15] E. Sadeghinezhad, A. R. Akhiani, H. S. C. Metselaar, S. Tahan Latibari, M. Mehrli, and M. Mehrli, Parametric study on the thermal performance enhancement of a thermosyphon heat pipe using covalent functionalized graphene nanofluids, *Applied Thermal Engineering*, 175115385, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115385>.
- [16] H. Jouhara, S. Almahmoud, D. Brough, V. Guichet, B. Delpech, A. Chauhan, L. Ahmad, and N. Serey, Experimental and theoretical investigation of the performance of an air to water multi-pass heat pipe-based heat exchanger, *Energy*, 219119624, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119624>.
- [17] B. Fikri, E. Sofia, and N. Putra, Experimental analysis of a multistage direct-indirect evaporative cooler using a straight heat pipe, *Applied Thermal Engineering*, 171115133, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115133>.
- [18] A. Shafieian, M. Khiadani, and A. Nosrati, A review of latest developments, progress, and applications of heat pipe solar collectors, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95273–304, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.014>
- [19] R. Ramachandran, K. Ganesan, M. R. Rajkumar, L. G. Asirvatham, and S. Wongwises, Comparative study of the effect of hybrid nanoparticle on the thermal performance of cylindrical screen mesh heat pipe, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 76294–300, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.05.030>.
- [20] J. Qu, H. Wu, and P. Cheng, Thermal performance of an oscillating heat pipe with Al₂O₃–water nanofluids, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37, (2), 111–115, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.10.001>.
- [21] M. Keshavarz Moraveji and S. Razvarz, Experimental investigation of aluminum oxide nanofluid on heat pipe thermal performance, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39, (9), 1444–1448, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.07.024>.
- [22] A. B. Solomon, K. Ramachandran, and B. C. Pillai, Thermal performance of a heat pipe with nanoparticles coated wick, *Applied Thermal Engineering*, 36106–112, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.12.004>.
- [23] T. Tharayil, L. G. Asirvatham, V. Ravindran, and S. Wongwises, Thermal performance of miniature loop heat pipe with graphene–water nanofluid, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 93957–968, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.11.011>.





KNT ilaveli PET/Cam elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin eğilme özelliklerinin araştırılması

Investigation of the effect of CNTs on the flexural properties of PET/Glass fiber integrated thermoplastic composites

Özgür Demircan^{1,*}, Sarah Sufyan², Ahmed Mohamed Basem³

¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye

^{1,2,3} Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye

Öz

Bu çalışma kapsamında, kıvrımsız kumaş (NCF) ile takviyeli hibrit kompozitler üretmek ve saf kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler) (ağırlıkça yüzdeleri %0 ve %0.9) ve modifiye edilmiş ÇDKNT'ler (ÇDKNT-karboksilik asit (COOH)) (ağırlıkça yüzdeleri %0 ve %0.9) polietilen tereftalat (PET) termoplastik polimerine ve cam elyaf (GF) takviye elyaflarına ilave edilmiştir. NCF yapısına sahip takviye kumaşlarda 0° ve 90° yönlerinde yönelmiş elyaflar bulunmaktadır. Üretilen kompozit numunelerinin mekanik özelliklerini belirlemek için 0° ve -45° yönlerinde hazırlanmış test numunelerine üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Kompozitlerin mikro yapısı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop (OM) kullanılarak incelenmiştir. ÇDKNT-COOH içeren numuneler, 0° yönünde ÇDKNT-COOH içermeyen numunelerle karşılaştırıldığında %58.6 eğilme modülü ve %14.4 eğilme mukavemeti artışıyla en yüksek eğilme özellikleri değerini sergilemiştir.

Anahtar kelimeler: Karbon nanotüpler (KNT'ler), Kıvrımsız kumaş (NCF), Polietilen tereftalat (PET), Termoplastik kompozitler, Eğilme özellikleri, SEM ve OM

1 Giriş

Nanoteknoloji, bileşenleri nano ölçekte bulunan malzemelerin kullanılmasını ifade eder [1]. Mekanik açıdan nanokompozitler, takviye fazının olağanüstü yüksek yüzey hacim oranına ve/veya alışılmadık derecede yüksek en-boy oranına göre geleneksel kompozit malzemelerden farklılık gösterir. Takviye malzemesi parçacıklardan, tabakalardan veya liflerden yapılabilir [2]. En yeni teknolojilerin çoğu, geleneksel metal alaşımları, seramikler ve polimerik malzemelerle ortaya çıkamayan alışılmadık özellik kombinasyonlarına sahip malzemelerin elde edilmesini gerektirir [3, 4]. Karbon nanotüpler (KNT'ler), olağanüstü hafiflikleri, yüksek mukavemetleri, yüksek termal iletkenlikleri, yenilikçi elektronik özellikleri ve tamamlayıcı çok işlevli özellikleri gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı araştırmacıların dikkatini çekti. Karbon nanotüpler genellikle nanometre aralığında çaplara sahip tek duvarlı

Abstract

Within this study, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) (weight percentages were 0 and 0.9 wt %) and modified MWCNTs (MWCNTs-Carboxylic acid (COOH)) (weight percentages were 0 and 0.9 wt %) were incorporated into the thermoplastic polymer of polyethylene terephthalate (PET) and reinforcement fibers of the glass fiber (GF) to fabricate hybrid composites with non-crimp fabrics (NCFs) with higher mechanical properties compared to the pristine. NCF reinforcements had fibers which were laid in 0° and 90° directions. The three-point bending tests were performed to understand the mechanical properties of the fabricated composite samples in 0° and -45° directions. The micro-structure and morphology of the composites were studied by using a scanning electron microscope (SEM) and optical microscopy (OM). The specimens with MWCNTs-COOH exhibited highest value of flexural properties with an improvement of 58.6% flexural modulus and 14.4% flexural strength compared to the specimens without MWCNTs-COOH in 0° direction.

Keywords: Carbon nanotubes (CNTs), Non-crimp fabric (NCF), Polyethylene terephthalate (PET), Thermoplastic composites, Flexural properties, SEM and OM

karbon nanotüpleri (TDKNT'ler) ifade eder. Bunlar Iijima ve Ichihashi tarafından ayrı ayrı keşfedilmiştir [5]. Bazen karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüplerin üst üste binmesinden oluşan çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT'ler) ifade eder [6]. ÇDKNT'ler birden fazla sayıdaki silindirik şekline getirilmiş grafen katmanlarından oluşur. Önceki çalışmalar, ÇDKNT'lerin kimyasallara karşı TDKNT'lere göre daha yüksek dirence sahip olduğunu kanıtlanmıştır [7, 8]. Karbon nanotüplerin çekme mukavemeti aynı çaptaki çeliğinkinden yaklaşık 100 kat daha fazladır. Bu yüksek çekme kuvveti karbon ve karbon arasındaki kovalent bağların sağladığı kuvvetten ortaya çıkmaktadır [9]. Bu özelliklerinden dolayı KNT'ler farklı araştırmalarda kullanılmıştır [10]. Ek olarak, KNT'lerin modifikasyonu, KNT ile matris arasındaki dağılım ve etkileşimi iyileştirmiştir [11]. Bu nedenle bu çalışmada

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ozgur.demircan@omu.edu.tr (Ö. Demircan)

Geliş / Received: 26.02.2024 Kabul / Accepted: 13.05.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1443069

kompozitlerin üç noktalı eğilme özelliklerini geliştirmek için modifiye edilmiş KNT'ler (ÇDKNT-COOH) kullanılmıştır.

Termoplastikler ısıtıldığında eriyen, eritildiğinde veya viskoz aşamada şekil verilebilen organik malzemelerdir [12]. Termoplastikler, kimyalarına bağlı olarak kauçuğa çok benzeyen veya alüminyum kadar güçlü olabilen çok çeşitli özelliklere sahiptir. Genel olarak hafiflik, yüksek mukavemet ve düşük maliyetlerin birleşimi, termoplastikleri otomotiv, havacılık ve spor malzemeleri gibi birçok uygulama için tamamen uygun hale getirmektedir [13-15].

Polietilen tereftalat (PET), dünyada en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Aynı zamanda en yaygın şekilde geri dönüştürülen plastiktir [16-18]. PET yarı kristal yapıda bir plastik olup birçok alanda kullanılır. PET polimeri karbon nanotüpler veya cam elyaf gibi diğer malzemelerle birleştirildiğinde mühendislik plastiği olarak kullanılır. Çok iyi mekanik özelliklere, termal stabiliteye, kimyasal dirence ve erime viskozitesine sahiptir [19, 20].

Tekstil takviyeli kompozitler yüksek spesifik mukavemet ve sertlik özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmışlardır [21-26]. Termoplastikler tekstil takviye elyafları ile karıştırılarak (commingled yarn) (diğer adı karışık iplikler) bir kumaş yapısı oluşturacak şekilde örülebilmektedir [27]. Birçok araştırmacı, kompozitlerin performansı ve özellikleri üzerinde etkili olabilecek, karışık ipliklerin çeşitli parametrelerini araştırmıştır. Demircan vd. [28] farklı örgü tekniklerinin etkisini iki farklı takviye açılı atkı örgülü termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerini irdeleyerek araştırmışlardır. Karışık elyafly termoplastik kompozitlerin üç noktalı eğilme, çekme ve eğilme darbe özelliklerinin, örgü tekniğinin değiştirilmesiyle iyileştirilebileceğini bulmuşlardır. Svensson vd. [29] ve Friedrich [30] sürekli elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin özelliklerini karışık ipliklerle araştırmışlardır. Termoplastiklerin yüksek erime viskozitesi sorunlarını, teknik bileşenlerin imalatı için gerekli prosedür olan konsolidasyon ve emprenye yoluyla çözmeye çalışmışlardır.

ÇDKNT'lerin termoplastik kompozitlerle birleştirilmesinin, daha önce de belirtildiği gibi, özellikle mukavemet ve sertlik durumunda, termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerinde olumlu gelişmelerin ortaya çıkması beklenmiştir [31-33]. Long vd. [34] cam elyaf/polipropilen karışık elyaflar içeren termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Cam elyaf/polipropilen filamanların iyi karışımının ve cam elyaf fitillerinin uygun hacimli olmasının, kompozitlerin eğilme mukavemetini ve eğilme modülünü artırabildiğini bildirmişlerdir. Shen vd. [35] KNT'nin poliamid-6'ya (PA6) dahil edilmesinin etkisi üzerine bir araştırma üzerinde çalışmışlardır ve dokunmuş cam elyaf takviyeli KNT-PA6 nanokompozit laminatların termal, mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Numuneler eğilme ve çekme testleri ile karakterize edilmişlerdir. KNT/PA6/GF laminatlara ağırlıkça %0.5'e kadar KNT eklenmesi, laminatların eğilme gerilimini yaklaşık %36'ya kadar arttırmıştır. Demircan vd. [36] cam elyaflar (GF'ler)/düşük erime noktalı polietilen tereftalat elyaflar (LPET) ile KNT içeren termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Zülfi

vd. [37] cam/fiber ve ÇDKNT kullanarak epoksi laminatları araştırmışlardır. Cam elyafı ve ÇDKNT'nin hibridizasyonunun, epoksi kompozitler için daha iyi mekanik özellikler sunduğu ve ağırlıkça %1 ÇDKNT'lerin eklenmesi kompozitlerin mukavemetini ve eğilme modülünü arttırdığını bulmuşlardır.

Polipropilen/cam kompozitlerin karışık elyaf üretimi işlemleri Mader vd. tarafından rapor edilmiştir [38]. İplik yüzeyindeki kaplamada az miktarda KNT bulunması ile arayüzey morfolojisi, cam elyafların gerilme mukavemeti ve kırılma mekanizmaları gibi özelliklerinin iyileştiğini göstermişlerdir. Kompozitlerdeki arayüz iyileştirmesi için aramid fiberlerin grafen oksit ile yüzey modifikasyonu, Soutis vd. tarafından rapor edilmiştir [39]. Fiber yüzey modifikasyonunun arayüzey kayma mukavemetini %210 oranında arttırdığını ve fiber çekme mukavemetinin GO-PDA kaplaması ile korunduğunu bulmuşlardır. Ahmad vd. [40] ÇDKNT'ler ile güçlendirilmiş termoplastik doğal kauçuk (TPNR) nanokompozitinin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Buna göre, ağırlıkça %1-7 ÇDNT'lerde eğilme mukavemeti ve Young modülü, ağırlıkça %3 ÇDNT'lerde sırasıyla neredeyse %39 ve %30 artmıştır. Nano malzemelerin termoplastik ve termoset kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırdığı başka araştırmalarda da görülmüştür [41-47].

Yukarıdaki literatür araştırmasında belirttiğimiz gibi KNT'nin kompozitlere eklenmesiyle termoplastik kompozitlerin arayüzey ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu araştırmanın yeniliği, bu araştırmada yeni geliştirilmiş PET/Cam elyaf karışım elyafa sahip bir kumaşın takviye malzemesi olarak kompozitte kullanılmasıdır. Ayrıca, PET/Cam elyaf karışım elyaf ile KNT ilave edilmiş termoplastik kompozitlerin eğilme özellikleri hakkında herhangi bir literatür bulunmamıştır. Bu çalışmanın amacı, ÇDKNT içeren PET/Cam elyaf karışık elyaflarla takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin eğilme özelliklerinin karakterize edilmesidir. Bu araştırma kapsamında, ağırlıkça %0,9 ÇDKNT ve ÇDKNT-COOH içeren PET/Cam elyaf karışımly ipliklerle takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin 0° ve -45° gibi iki yönde eğilme özellikleri araştırılmıştır. Numuneleri karakterize etmek için OM ve SEM kullanılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Kullanılan malzemeler

Takviye olarak kıvrımsız fiberli kumaşlar (NCF'ler) kullanılmıştır. NCF'ler 0°/90° takviye açıları PET/Cam elyaf içeren karışım elyaflardan oluşur. NCF'ler Metyx Composites firması, İstanbul-Türkiye'den temin edilmiştir. NCF'lerde kumaş iki katmandan oluşur; biri karışık liflerin 0° yöneliminde bulunması, diğeri ise aynı liflerin 90° yöneliminde bulunmasıdır. NCF'lerin tüm katmanları Şekil 1'de gösterildiği gibi polyesterden (76 dtex) yapılmış bağlantı elyafları kullanılarak birbirine bağlanmıştır. NCF kumaşlarda inç başına bağlantı ipliği sayısı 5'tir (bağlantı ipliğinin yoğunluğu) ve bağlantı liflerinin uzunluğu 3 mm'dir. Karışım liflerin yapısı ve diğer özellikleri Tablo 1'de

Tablo 1. NCF kumaştaki karışım liflerin yapısı

	0° yönündeki iplik	90° yönündeki iplik	Bağlantı iplikleri
Ağırlıkça bileşenler	60% cam fiber 40% PET fiber	60% cam fiber 40% PET fiber	100% polyester
Renk	Doğal beyaz	Doğal beyaz	Doğal beyaz
Kumaş gramajı (g/m ²)	380	380	5.0
İplik numarası (TEX)	525	525	7.6

görülebilir. ÇDKNT ve ÇDKNTs-COOH'ın özellikleri **Tablo 2** ve **Tablo 3**'te gösterilmiştir. ÇDKNT ve ÇDKNTs-COOH'lar Ege Nanotek Kimya Sanayi, İzmir/Türkiye'den temin edilmiştir.

Tablo 2. ÇDKNT'ün özellikleri

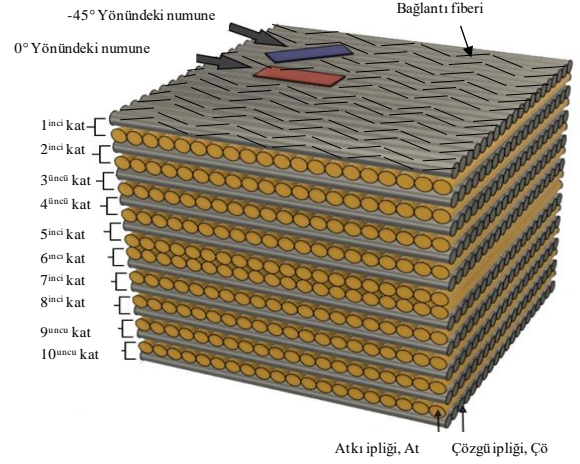
Parametre	Değer
Dış çap (nm)	10–20
İç çap (nm)	5–10
Uzunluk (mm)	10–30
Yüzey alanı (m ² /g)	>200
Renk	Siyah
Kül	Kütle<%1.5
Elektrik iletkenliği (S/cm)	>100
Yoğunluk (tap) (g/cm ³)	0.22
Yoğunluk (gerçek) (g/cm ³)	2.1

Tablo 3. ÇDKNT-COOH'un özellikleri

Parametre	Değer
COOH içeriği (ağ %)	2
Dış çap (nm)	10–20
İç çap (nm)	5–10
Uzunluk (mm)	10–30
Yüzey alanı (m ² /g)	>200
Renk	Siyah
Kül	Kütle<%1.5
Elektrik iletkenliği (S/cm)	>100
Yoğunluk (tap) (g/cm ³)	0.22
Yoğunluk (gerçek) (g/cm ³)	2.1

2.2 Üretim yöntemi

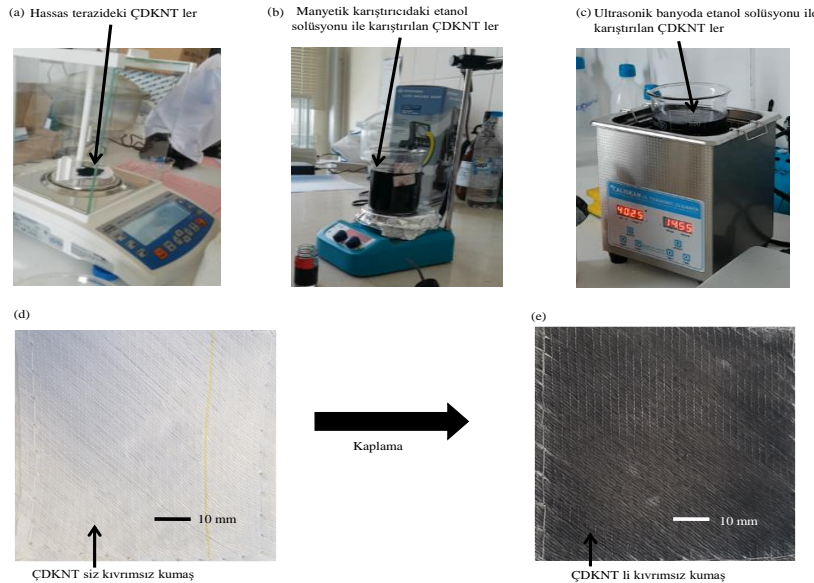
NCF'ler on katman halinde hazırlanmıştır (**Şekil 1**). İlk olarak, NCF'lerin on katmanının her iki yüzü hazırlanan etanol ve ÇDKNT çözeltisi ile kaplanmıştır (**Şekil 2**).



Şekil 1. Takviye kumaşının (NCF) on kat olarak serimi ve numunelerin gösterimi

ÇDKNT'lerin etanol içinde dağılmasının ilk aşaması manyetik karıştırıcı cihazıyla başlar. ÇDKNT'lerin etanol içerisinde dağılmasının ikinci aşaması, ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte ÇDKNT'ler etanol içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır [48, 49].

ÇDKNT'lerin ağırlıkça yüzdeleri %0 (saf) ve %0.9'dır. Karbon nanotüpler 300 ml'lik bir etanol çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı 15 dakikalık bir süre içerisinde karıştırılıp dağıtılmıştır. Daha sonra 15 dakikalık bir süre boyunca ultrasonik karıştırma işlemi yapılmıştır. Buradaki sıcaklık 35 °C'dir. Ortalama güç/frekans 35 kHz'dir.



Şekil 2. (a), (b), (c), (d) ve (e) ÇDKNT ile kaplanmış NCF kumaşının hazırlanma adımları

Daha sonra, ÇDKNT'lerle kaplanmış kumaşlar on katlı olarak, Şekil 1'de görülebileceği gibi simetrik bir istifleme dizisinde [0/90/0/90/0/90/0/90/0/90]s bir kalıba yerleştirilmiştir. Hibrit termoplastik kompozitler sıcak pres kalıplama yöntemiyle (MSE Technologies, Kocaeli, Türkiye) üretilmiştir. Kalıplama sıcaklığı ve basıncı 205°C ve 22 bardır. Üretilen kompozit panellerde, KNT'lerin ağırlık yüzdeleri ağırlıkça %0.9'dur. Tablo 4'te termoplastik kompozitlerin ağırlık ve hacim oranları ile kalınlıkları gösterilmektedir.

2.3 Karakterizasyon

Optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, JSM-7001 F analitik alan emisyonlu SEM (Japonya) ve Leica DM 4500 OM cihazında (Almanya) elde edilmiştir.

Numuneler üzerinde mekanik karakterizasyon testleri olarak üç nokta eğilme testleri yapılmıştır. Ondokuz Mayıs

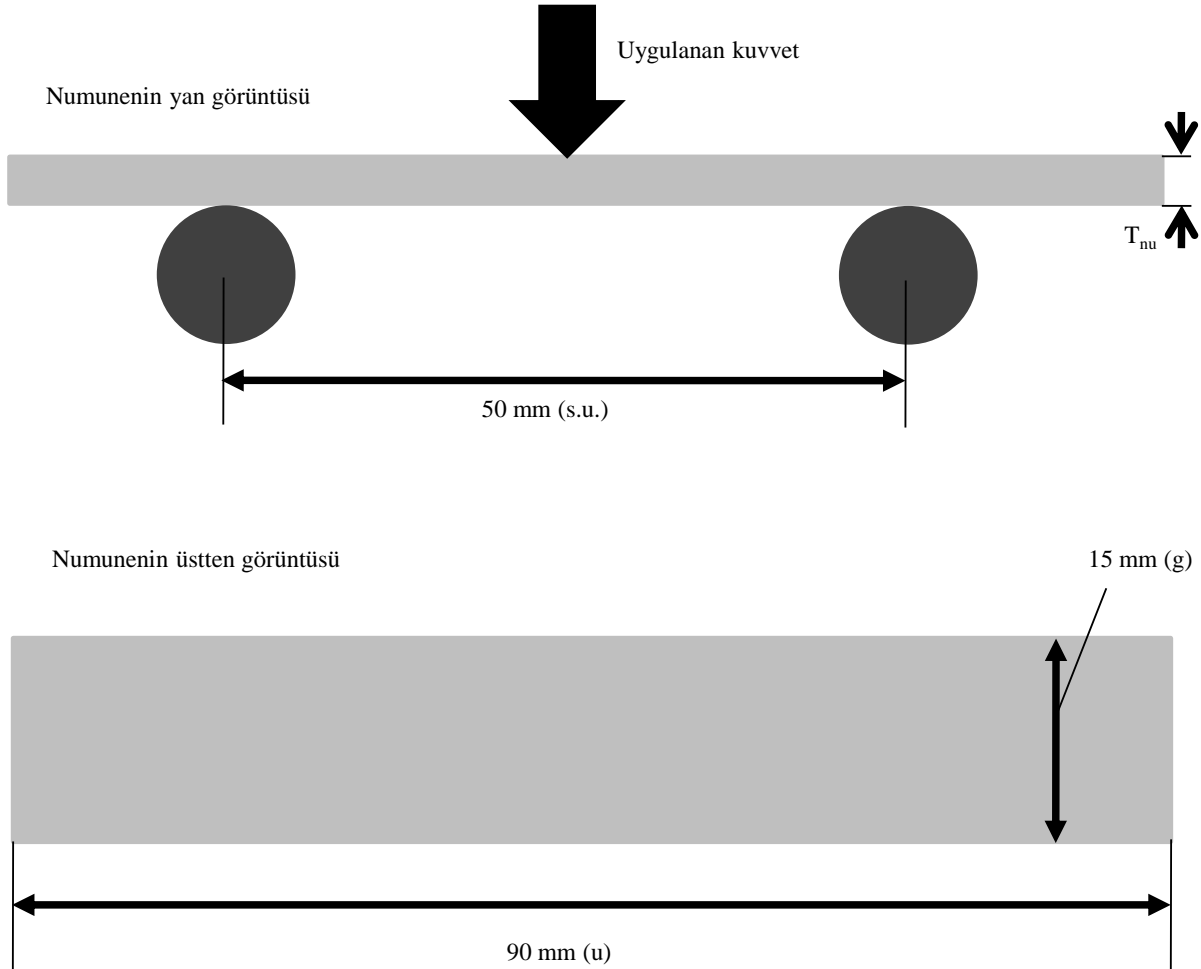
Üniversitesi (OMÜ) Merkez Laboratuvarı'nda (KITAM) üç nokta eğilme testlerinin gerçekleştirilmesinde eğilme test aparatlı INSTRON 5982 100KN (ABD) kullanılmıştır. Eğilme testlerinde doğrusal yer değiştirme hızı 1 mm/dak'dır. Şekil 3'te üç nokta eğilme testlerinde kullanılan numunelerin üst ve yan görünüşleri gösterilmektedir.

Numunelerin hazırlanmasında ASTM-D790-03 standartları kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerin boyutları 90 mm uzunluk (u), 15 mm genişlik (g) ve 3 mm kalınlıktadır (T_{nu}). Numunelerin span uzunlukları (s.u.) yaklaşık 50 mm olarak ayarlanmıştır.

Üç nokta eğilme testlerinde tüm kompozit panel tipleri için 0° ve -45° yönlerinde test numuneleri elde edilmiştir. Her çeşit plakadan üçer adet numuneye eğilme testi uygulanmıştır. KNT'lerin ağırlık yüzdeleri ağırlıkça %0,9 seçilmesinin nedeni önceki araştırmalardan [36] %0,9 oranının diğer oranlara göre termoplastik kompozit malzemelerde ideal katkı oranı olduğu içindir.

Tablo 4. Kompozitlerin ağırlık ve hacim oranları

ÇDKNT'lerin ağırlık oranı (ÇDKNT %ağ)	Cam fiberlerin ağırlık oranı (GF %ağ)	Cam fiberlerin hacim oranı (GF %hac)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kalınlık (mm)
0.0	63.38	44.47	1.824	3.42
0.9	59.86	42.00	1.824	3.64
0.9-COOH	63.85	45.64	1.858	3.42



Şekil 3. Üç nokta eğilme testleri için numunenin geometrisi

3 Bulgular ve tartışma

3.1 KNT ilaveli elyafların yüzey özellikleri

KNT'lerin kumaş yüzeyine kaplanmasından sonra PET-Cam elyafların yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri Şekil 4a'dan 4c'ye kadar gösterilmektedir. Şekil 4a, KNT kaplanmasından sonra bir GF'nin SEM görüntüsünü göstermiştir. GF yüzeyinin homojen KNT tabakası ile kaplandığı görülmüştür. KNT kaplı GF'nin yüksek büyütme SEM görüntüsü, Şekil 4b'de gösterilmektedir. GF üzerindeki KNT çoğunlukla homojen bir şekilde dağılmıştır (Şekil 4b ve 4c). Ek olarak, yüzeyde bazı yerlerde KNT'lerin bir araya geldiği ve toplanmalarını Şekil 4c'de gösterilmiştir. Şekil 4a-c'de gösterildiği gibi homojen bir şekilde dağıtılmış

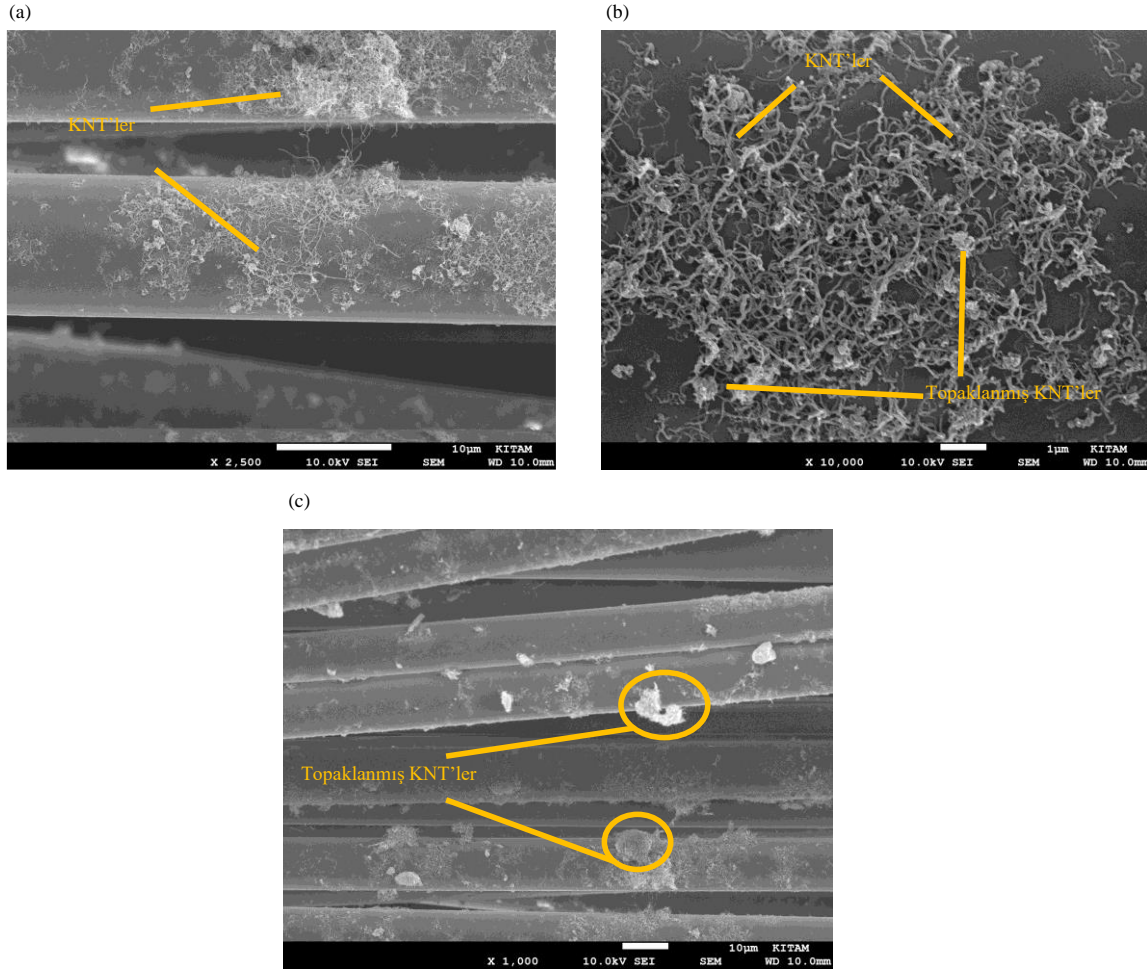
KNT'ler, fiber-matris arasında iyi bir arayüzey bağı ile KNT köprülemesi ve çekilmesi dahil olmak üzere ek toklaşma mekanizmaları meydana gelmesinde önemli bir rol oynamıştır [50].

3.2 Üç nokta eğilme testi sonuçları

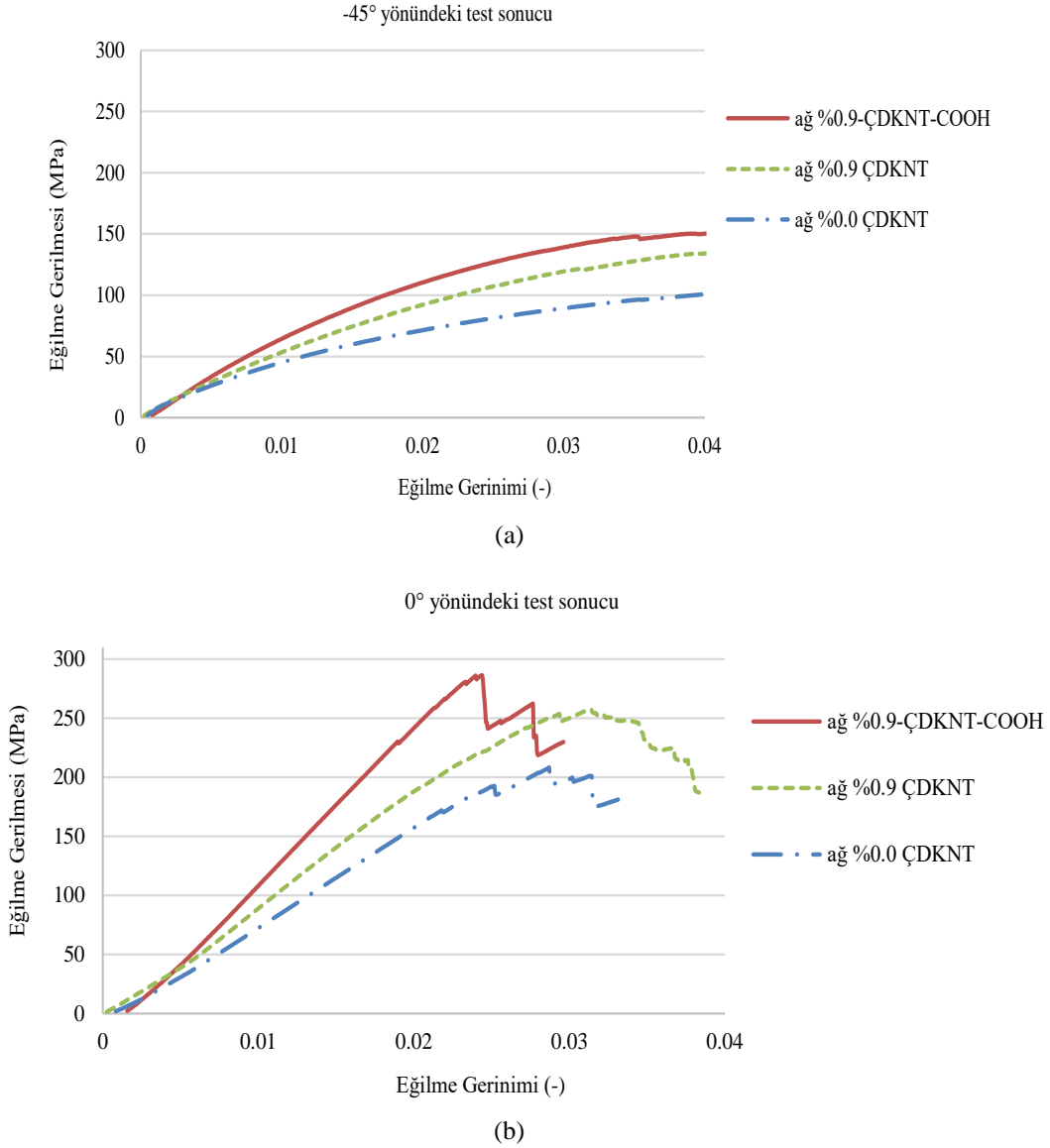
Kompozitlerin eğilme gerilimi, eğilme kuvveti altında deformasyona direnme yeteneği olarak tanımlanabilir. Şekil 5a ve b, üç noktalı eğilme testinden elde edilen gerilim-

gerilim eğrilerini göstermektedir. Şekil 5a ve b'de, -45° ve 0° yönlerinde modifiye karbon nanotüplere (ağırlıkça %0.9 ÇDKNTs-COOH) sahip numuneler diğer numunelere göre en yüksek eğilme gerilimine sahipken, ağırlıkça %0.0 ÇDKNT'lere sahip numuneler en düşük eğilme gerilimi göstermiştir. Şekil 6'da numunelerin eğilme modülü ve mukavemetinin sonuçlarını göstermektedir. Bu değerler ortalama değerlerdir.

Kompozitlerin eğilme modülü ve mukavemeti ÇDKNT'lerin eklenmesiyle geliştirilmiştir. Numunelerin yönü ne olursa olsun, modifiye ÇDKNT'ler diğer numuneler arasında en yüksek eğilme modülüne ve mukavemete sahip olmuştur. Ağırlıkça %0.9 ÇDKNTs-COOH içeren 0° yönündeki numuneler en yüksek eğilme modülü ve mukavemet değerlerine (sırasıyla 11.2 GPa ve 287.8 MPa) sahiptir. Ağırlıkça %0.9 ÇDKNT-COOH içeren numunelerin eğilme modülü ve mukavemeti, 0° yönünde ağırlıkça %0.0 ÇDKNT'lere (7.06 GPa ve 251.6 MPa) kıyasla %58.6 ve %14.4 daha yüksek eğilme modülü ve mukavemet göstermiştir. Ağırlıkça %0.9 ÇDKNT-COOH içeren numunelerin eğilme modülü ve mukavemeti -45° yönünde (7.1 GPa ve 142.7 MPa), ağırlıkça %0.0 ÇDKNT'lere (5.7 GPa ve 119 MPa) kıyasla %24.6 ve %19.9 daha yüksek eğilme modülü ve mukavemet sergilemiştir.



Şekil 4. (a), (b) ve (c) KNT ile kaplanmış PET-Cam elyafların yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri



Şekil 5. (a) Üç noktalı eğilme testinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri; (a) -45° yönündeki test sonucu, (b) 0° yönündeki test sonucu

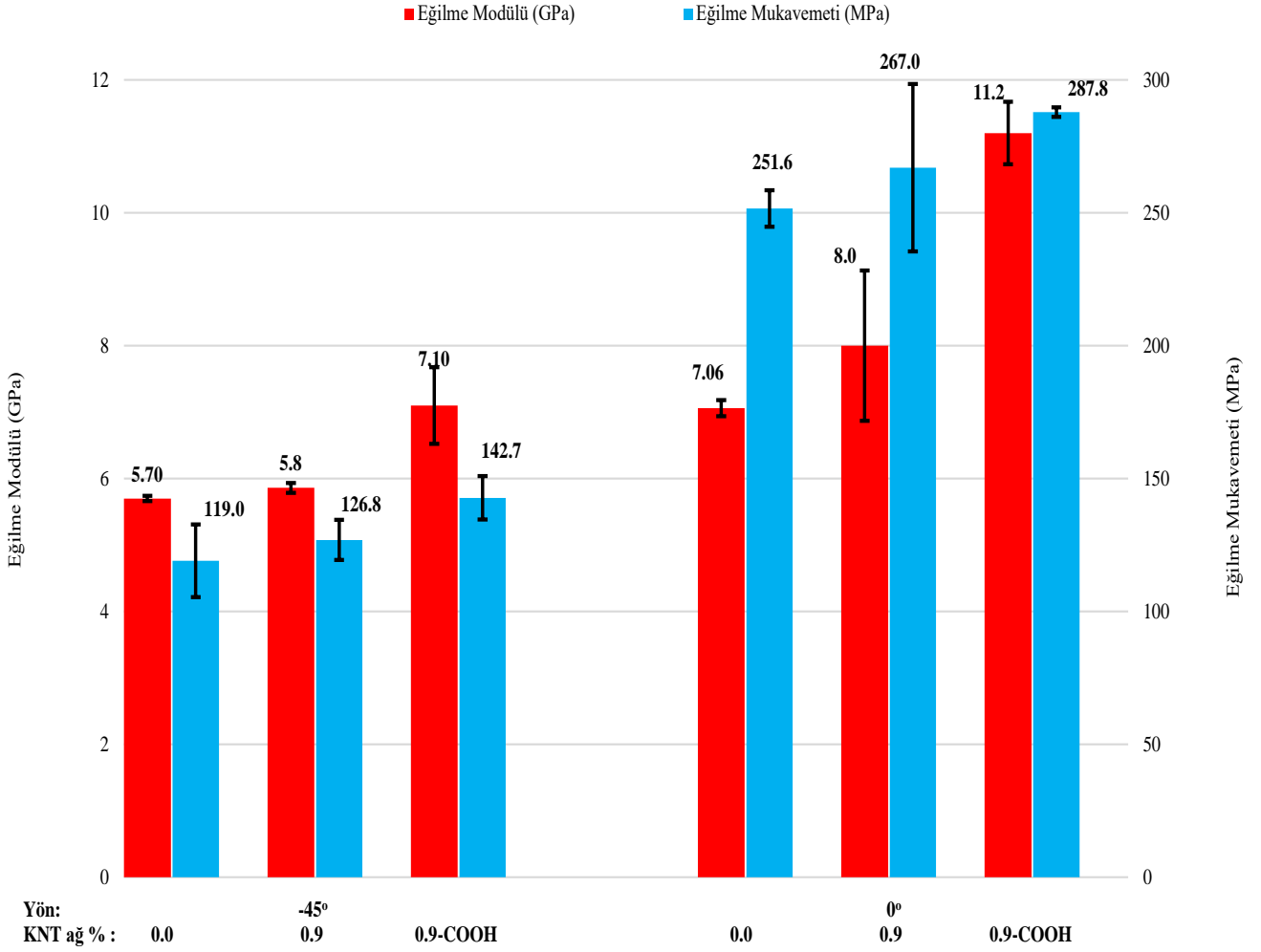
Hem 0° hem de -45° yönlerinde ÇDKNT'ler içeren kompozitlerde, eğilme modülü ve mukavemeti açısından ikinci en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Eğilme testlerinin en düşük sonuçları ise ÇDKNT içermeyen numunelerden (ağırlıkça %0,0 ÇDKNT) elde edilmiştir. ÇDKNT'lere eklenen numuneler için geliştirilmiş eğilme özelliklerinin elde edilmesinin olası nedeni, kompozit malzemede ÇDKNT'lerin yarattığı fiber ve matris arasındaki sinerjiler ve arayüzey bağının iyileşmesidir.

0° yönünde ÇDKNT içermeyen kompozitler, -45° yönündeki (5.7 GPa ve 119 MPa) ile karşılaştırıldığında daha yüksek eğilme modülüne ve mukavemete (7.06 GPa ve 251.6 MPa) sahiptir. ÇDKNT içermeyen numunelerin 0° yönünde eğilme modülü ve mukavemetindeki iyileşme, -45° yönüne kıyasla %23.8 ve %111.4 olmuştur.

Uygulanan yüklere karşı takviye liflerinin bir kısmı dik bir kısmı ise paraleldir (Şekil 1, 0° yönü). Takviye liflerinin

eğilme yüklerine karşı dik yönelimi nedeniyle 0° yönündeki numuneler uygulanan eğilme kuvvetlerine karşı -45°'ye kıyasla daha iyi direnç göstermiştir. Ve numunelerin 0° yönündeki eğilme özelliklerinin -45° yönüne göre daha yüksek olmasıyla sonuçlanmıştır [36].

Çalışmamızdan elde edilen eğilme testi sonuçları literatürle uyum içerisindedir. Örnek vermek gerekirse Demircan vd. yaptığı bir çalışmada ÇDKNT'nin kısa cam fiber takviyeli PA66 matrisli termoplastik kompozitin eğilme mukavemeti ve modülüsünü %1 ve %12 oranlarında iyileştirdiği gözlemlenmiştir [44]. Akil vd. yaptığı başka bir çalışmada KNT'nin cam kumaş yüzeyine kaplanmasıyla üretilen termoset kompozitlerin kopma tokluğunun KNT'sizlere göre %34 oranında arttığı görülmüştür [46]. Zhao vd. yaptığı çalışmada ÇDKNT içeren cam elyaf takviyeli PPS matrisli termoplastik kompozitlerin kopma tokluğu %23 ve %25 oranlarında arttığı görülmüştür [45].



Şekil 6. Numunelerin eğilme modülü ve mukavemetinin sonuçları

3.3 Kompozitlerin kırılma görünümüne ilişkin sonuçlar

Şekil 7a ve 7b 0° yönünde eğilme testi yapılan numunelerden alınan optik mikroskobun kırılma görüntülerini göstermektedir. Kompozit numunelerin hasar modları, numunelerin çekme ve basma taraflarındaki fiber kırılmaları, matris çatlakları, delaminasyonlar ve enine çatlaklardır.

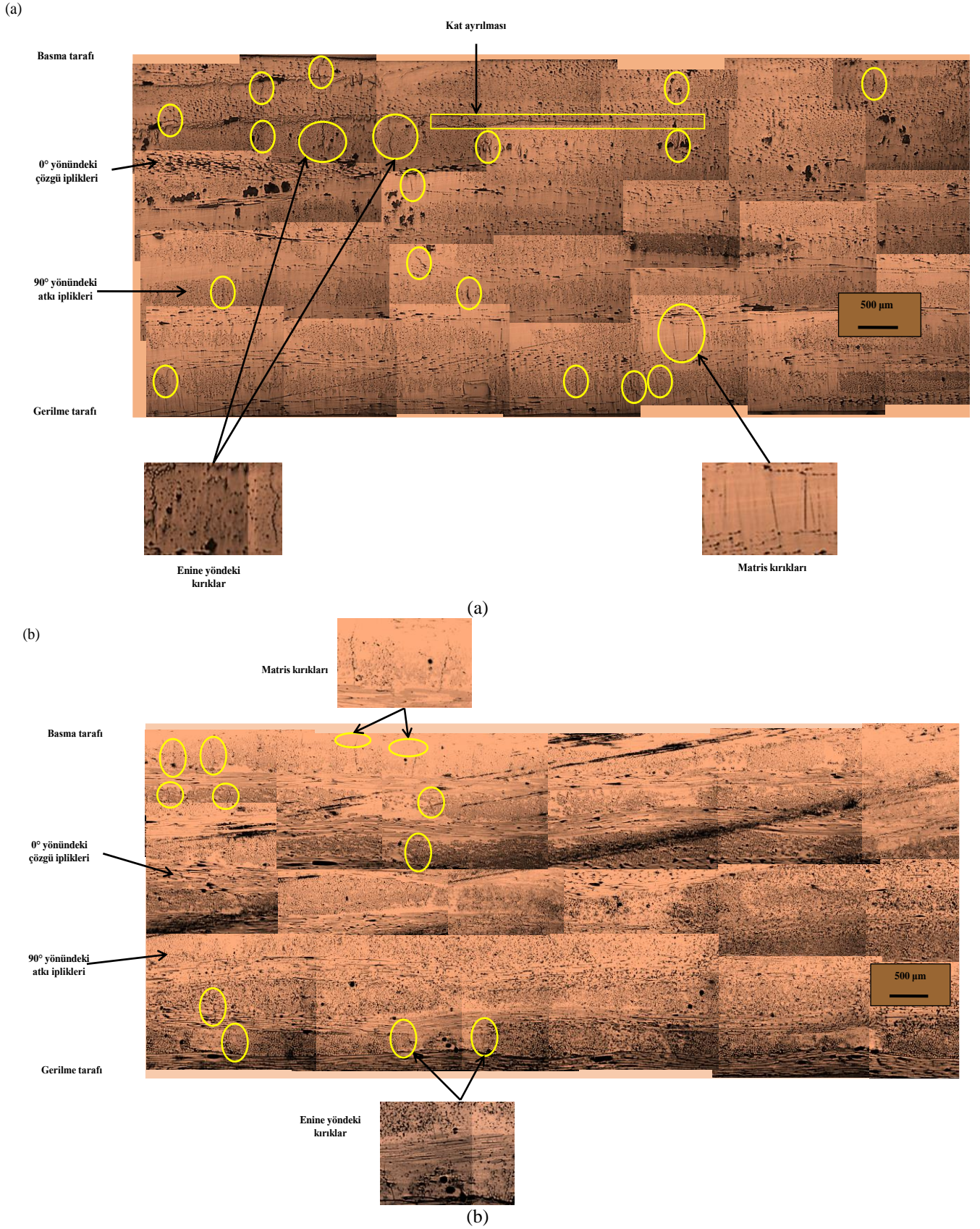
Şekil 7a eğilme kuvveti altında kırılmadan sonra kompozit numunenin (ağırlıkça %0,0 ÇDKNT'ler) kesitini göstermektedir. Şekil 7a'daki kırılma analizinde delaminasyonlar ve çok sayıda enine çatlak gözlenmiştir.

Şekil 7b ağırlıkça %0,9 ÇDKNT içeren kompozit numunenin kesitini göstermektedir. Şekil 7b'deki kırılma analizinde delaminasyonlar gözlenmemiştir. Ağırlıkça %0,9 ÇDKNT örneğinde delaminasyonun olmaması ve daha az sayıda çatlak olması, kumaş yüzeyinin ÇDKNT çözeltisi ile kaplanması nedeniyle PET matrisi ve GF'ler arasında iyi bir arayüzey bağı olduğunu göstermiştir. Kırılmış numunelere ilişkin sonuçlarımız karbon kumaş ve grafen takviyeli yüksek performanslı epoksi matrisli kompozitlerin üretimini

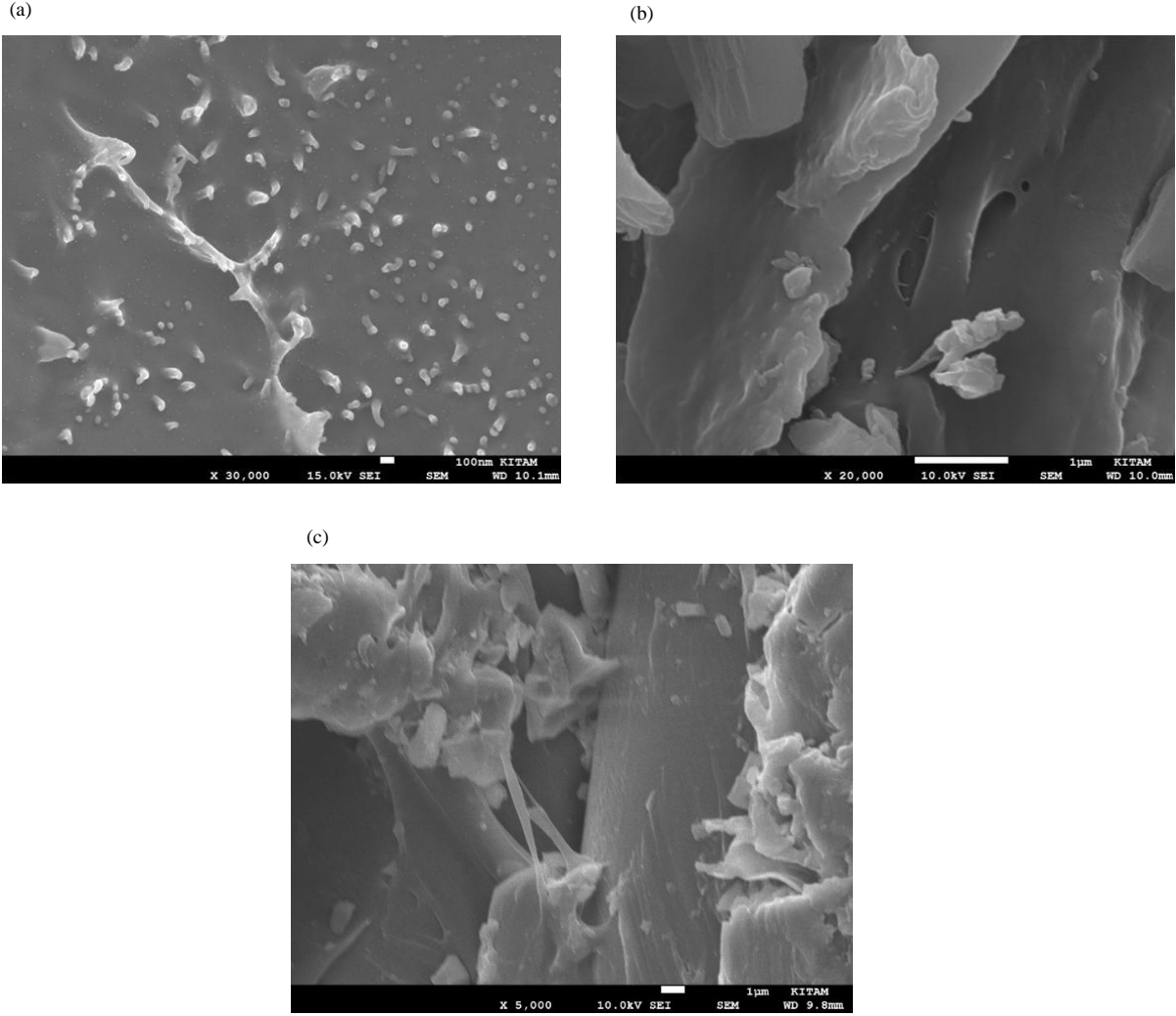
araştıran Zanjani vd. [51] sonuçlarıyla iyi bir uyum içerisinde. Her iki çalışmada da nano malzemelerle takviye kumaş yüzeyi kaplanmış kompozit malzemelerin mekanik özellikleri saf kompozitlere göre daha yüksek çıkmıştır.

Şekil 8a, b ve c eğilme testinden elde edilen ağırlıkça %0,9 ÇDKNT'lerle test edilen numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 8a, KNT'lerin kırılmış numune üzerindeki homojen dağılımını göstermektedir. GF fiber ile polimer matris arasındaki KNT'ler Şekil 8b ve 8c'de gösterilmiştir. KNT'lerle modifiye edilmiş lamine kompozitlerde fiber köprüleme, KNT'lerin çekilmesi ve çatlak dallanması gibi çeşitli toklaşma mekanizmalarının aynı anda kırılma mukavemetine katkıda bulunduğu inanılmaktadır [36].

Cam elyafı ile PET matrisi arasındaki arayüzey bağının, ÇDKNT'lerin elyafların yüzeyine kaplanmasıyla geliştirilebileceği görülmüştür. Bunun sonucunda KNT'ler eklenmiş termoplastik kompozitlerin, KNT'sizlere kıyasla daha yüksek mekanik özellikler göstermesi sağlanmıştır.



Şekil 7. (a) 0° yönünde eğilme testi yapılan numunelerden alınan optik mikroskobun kırılma görüntüleri; (a) KNT'siz, (b) %0.9 oranında KNT'li



Şekil 8. (a), (b) ve (c) eğilme testinden elde edilen ağırlıkça %0,9 ÇDKNT'lere sahip numunelerin SEM görüntüleri

4 Sonuçlar

Bu çalışmada ÇDKNT'lerle kaplanmış NCF kumaşlar on katlı olarak sıcak pres makinasında termoplastik kompozit elde etmek amacıyla üretilmiştir. 0° ve -45° yönlerinde hazırlanmış test numunelerine üç nokta eğilme testleri yapılmıştır. Çalışmamız, PET/Cam elyaf karışım elyaflara sahip termoplastik kompozitlerin üç noktalı eğilme özelliklerinin, kumaş katmanlarının arayüzüne ÇDKNT'lerin eklenmesiyle artırılabilceğini ortaya çıkarmıştır. ÇDKNT-COOH içeren numuneler, diğer numuneler arasında eğilme modülü ve eğilme mukavemeti yönünden en iyi sonuçları göstermiştir.

Deneysel sonuçlar, ağırlıkça %0.9 ÇDKNT-COOH içeren numunelerin, 0° yönünde ÇDKNT içermeyen numunelerle karşılaştırıldığında yaklaşık %58.6 eğilme modülü ve %14.4 eğilme mukavemeti artışıyla en yüksek eğilme değerleri göstermiştir. Gelecekteki çalışmamız, kıvrımsız kumaşlarla takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin tabakalar arası kayma mukavemeti özelliklerinin araştırılması olacaktır.

Teşekkür

Bu araştırma Ondokuz Mayıs Üniversitesi araştırma fonu tarafından desteklenmiştir (PYO.MUH.1901.16.001 ve PYO.MUH.1901.18.008).

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 12

Kaynaklar

- [1] S. Hasan, A review on nanoparticles: their synthesis and types. Research Journal of Recent Sciences, 4, 1-3, 2015.
- [2] P. M. Ajayan, L. S. Schadler and P. V. Braun, Nanocomposite science and technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003, <https://doi.org/10.1002/3527602127>.
- [3] A. Grujić, N. Talijan, D. B. Stojanović, J. S. Trosic, Z. Burzic, L. Balanovic, R. Aleksić, Mechanical and magnetic properties of composite materials with polymer matrix. Journal of Mining and Metallurgy,

- Section B: Metallurgy, 46(1), 25–32, 2010. <https://doi.org/10.2298/JMMB1001025G>.
- [4] A. M. K. Esawi and M. M. Farag, Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. *Materials & Design*, 28(9), 2394–2401, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.09.022>.
- [5] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605, 1993. <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
- [6] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58, 1991. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [7] D. Rosato, *Plastics Engineered Product Design*, 1–568, Elsevier, 2003, <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-416-9.X5000-5>.
- [8] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu and M. Ye, The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, (15–16), 3041–3050, 2007. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.04.025>.
- [9] M. M. Shokrieh and R. Rafiee, Investigation of nanotube length effect on the reinforcement efficiency in carbon nanotube based composites. *Composite Structures*, 92(10), 2415–2420, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2010.02.018>.
- [10] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang and J. R. Youn, Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*, 44(10), 1898–1905, 2006. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2006.02.026>.
- [11] S. U. S. Choi, Nanofluids: from vision to reality through research. *Journal of Heat and Mass Transfer* 131(3), 1-9, 2009. <https://doi.org/10.1115/1.3056479>.
- [12] M. Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites: Technical Information for Plastics Users*, Elsevier, 1–874, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-478-7.X5001-6>.
- [13] S. Mazumdar, *Composites Manufacturing : Materials, Product, and Process Engineering*, Composites Manufacturing, CRC Press, Boca Raton, 2001, <https://doi.org/10.1201/9781420041989>.
- [14] S. Rana and R. Figueiro, *Advanced composites in aerospace engineering*, *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, Woodhead Publishing, 1–15, 2016, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100037-3.00001-8>.
- [15] G. D. Goh, V. Dikshit, A. P. Nagalingam, G. L. Goh, S. Agarwala, S. L. Sing and W. Y. Yeong, Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics. *Materials & Design*, 137, 79–89, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.10.021>.
- [16] J. Li-Na, Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET). *Applied Mechanics and Materials*, 312, 406–410, 2013. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.312.406>.
- [17] N. E. Zander, M. Gillan, and R. H. Lambeth, Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. *Additive Manufacturing*, 21, 174–182, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.03.007>.
- [18] T. Gómez-del Río, P. Poza, J. Rodríguez, M. C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández and T. A. Ezquerro, Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly(ethylene terephthalate). *Composites Science and Technology*, 70(2) 284–290, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2009.10.019>.
- [19] D.W. Krevelen, K. Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [20] C. Vasile, M. Pascu, and *Practical guide to polyethylene*, Rapra Technology Limited, 176, 2005.
- [21] O. Demircan, T. Kosui, S. Ashibe and A. Nakai, Effect of stitch and biaxial yarn types on tensile, bending, and impact properties of biaxial weft-knitted composites. *Advanced Composite Materials*, 23(3), 239–260, 2014. <https://doi.org/10.1080/09243046.2013.851062>.
- [22] K. Bilisik, N. S. Karaduman and N. E. Bilisik, Fiber architectures for composite applications, In book: *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, Springer Science+Business Media Singapore, 75–134, 2016, https://doi.org/10.1007/978-981-10-0234-2_3.
- [23] K. Bilisik, G. Erdogan and E. Sapanci, Flexural behavior of 3D para-aramid/phenolic/nano (MWCNT) composites. *RSC Advances*, 8(13), 7213–7224, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA13437A>.
- [24] K. Bilisik, N. Karaduman, G. Erdogan, E. Sapanci and S. Gungor, In-plane shear of nanoprepreg/nanostitched three-dimensional carbon/epoxy multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Composite Materials*, 53(24), 3413–3431, 2019. <https://doi.org/10.1177/0021998319841671>.
- [25] H. Hamada, K. Sugimoto, A. Nakai, N. Takeda, S. Gotoh and T. Ishida, Mechanical properties of knitted fabric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 19(5), 364–376, 2000. <http://dx.doi.org/10.1177/073168440001900502>.
- [26] J. B. Khan, A. C. Smith, P. M. Tuohy, M. Gresil, C. Soutis and A. Lambourne, Experimental electrical characterisation of carbon fibre composites for use in future aircraft applications. *IET Science, Measurement & Technology*, 13(8), 1131–1138, 2019. <https://doi.org/10.1049/IET-SMT.2018.5601>.
- [27] N. Wiegand and E. Mäder, Commingled yarn spinning for thermoplastic/glass fiber composites. *Fibers*, 5(3), 26, 2017. <https://doi.org/10.3390/FIB5030026>.
- [28] Ö. Demircan, S. Ashibe, T. Kosui and A. Nakai, Effect of various knitting techniques on mechanical properties of biaxial weft-knitted thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(6),

- 896–910, 2014.
<https://doi.org/10.1177/0892705713519121>.
- [29] N. Svensson, R. Shishoo and M. Gilchrist, Manufacturing of thermoplastic composites from commingled yarns-A Review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 11(1), 22–56, 1998. <https://doi.org/10.1177/089270579801100102>.
- [30] K. Friedrich, Commingled yarns and their use for composites, *Polymer Science and Technology Series book series (POLS, volume 2)*, 81–89, 1999, https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_12.
- [31] S. Fakirov, Nano- and microfibrillar single-polymer composites: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(1), 9–32, 2013. <https://doi.org/10.1002/MAME.201200226>.
- [32] S. H. Jin, Y. Bin Park and K. H. Yoon, Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Composites Science and Technology*, 67(15–16), 3434–3441, 2007. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.03.013>.
- [33] B. W. Ahn, Y. S. Chi and T. J. Kang, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) nanoweb. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(6), 4055–4063, 2008. <https://doi.org/10.1002/APP.28968>.
- [34] L. Long, W. Shanyuan and Y. Jianyong, *Nisclair-Csir*, 27(3), 287, 2002.
- [35] Z. Shen, S. Bateman, D. Y. Wu, P. McMahan, M. Dell’Olio and J. Gotama, The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69(2), 239–244, 2009. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2008.10.017>.
- [36] O. Demircan, A. Al-darkazali, Inanç and V. Eskizeybek, Investigation of the effect of CNTs on the mechanical properties of LPET/glass fiber thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(12), 1652–1673, 2019. <https://doi.org/10.1177/0892705719833105>.
- [37] N. M. Zulfli, A. A. Bakar and W. S. Chow, Mechanical and water absorption behaviors of carbon nanotube reinforced epoxy/glass fiber laminates. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(22), 1715–1721, 2013. <https://doi.org/10.1177/0731684413501926>.
- [38] E. Mäder, J. Rausch and N. Schmidt, Commingled yarns – Processing aspects and tailored surfaces of polypropylene/glass composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(4), 612–623, 2008. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2007.07.011>.
- [39] L. Zeng, X. Liu, X. Chen and C. Soutis, Surface modification of aramid fibres with graphene oxide for interface improvement in composites. *Applied Composite Materials*, 25(4), 843–852, 2018. <https://doi.org/10.1007/S10443-018-9718-9>.
- [40] M. A. Tarawneh, S. Hj. Ahmad, S. Y. Yahya, R. Rasid and S. Y. E. Noum, Mechanical properties of thermoplastic natural rubber reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(4), 363–368, 2011. <https://doi.org/10.1177/0731684410397407>.
- [41] X. Zhang, P. Wang, H. Neo, G. Lim, A.A. Malcolm, E. H. Yang and J Yang, Design of glass fiber reinforced plastics modified with CNT and pre-stretching fabric for potential sports instruments. *Materials and Design*, 92, 621–631, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.051>.
- [42] A. K. Singh, R. Bedi, Effect of graphene nanoplatelets on fatigue performance of glass fiber reinforced composite materials based on recycled polyethylene terephthalate. *Composites Communications*, 40, 101595, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101595>.
- [43] B. Y. Zhang, L. Xu, Z. X. Guo, J. Yu, S. Nagai, Effects of glass fiber on the properties of polyoxymethylene/thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 1319-1326, 2017. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [44] O. Demircan, F. B. Uzunoglu, N. R. Ansaroudi. Influence of multi-walled carbon nanotubes on tensile and flexural properties of polyamide 66/short glass fiber composites. *Research on Engineering Structures and Materials*, 8(4), 659-674, 2022. <http://dx.doi.org/10.17515/resm2022.443ma0607>.
- [45] T. Zhang, J. Chen, K. Wang, Y. Zhao. Improved interlaminar crack resistance of glass fiber/poly (phenylene sulfide) thermoplastic composites modified with multiwalled carbon nanotubes. *Polymer Composites*, 40, 4186–4195, 2019. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.25279>.
- [46] F. N. A. M. Sabri, M. R. Zakaria, H. M. Akil, M. S. Z. Abidin, A. A. Rahman and M. F. Omar. Interlaminar fracture toughness properties of hybrid glass fiber-reinforced composite interlayered with carbon nanotube using electrospray deposition. *Nanotechnology Reviews*, 10, 1766–1775, 2021. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0103>.
- [47] S. S. Bedi, V. Mallesha, V. M. V. Mahesh and S. A. Ponnusami, Investigation of low-percentage graphene reinforcement on the mechanical behaviour of additively manufactured polyethylene terephthalate glycol composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 37(3), 910–930, 2024. <https://doi.org/10.1177/08927057231188025>.
- [48] L. Vaisman, H. D. Wagner and G. Marom, The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, 37-46, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007>.
- [49] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang and F. Lockwood, Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of*

- Dispersion Science and Technology, 24(1),1-41, 2003. [https://doi.org/ 10.1081=DIS-120017941](https://doi.org/10.1081=DIS-120017941).
- [50] A. Godara, L. Mezzo, F. Luizi, A. Warriar, S. V. Lomov, A. W. Van Vuure and I. Verpoest, Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites. *Carbon*, 47(12), 2914–2923, 2009. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.06.039>.
- [51] J. S. M. Zanjani, B. S. Okan, Y. Z. Menciloglu and M. Yildiz, Nano-engineered design and manufacturing of high-performance epoxy matrix composites with carbon fiber/selectively integrated graphene as multi-scale reinforcements. *RSC Advances*, 6(12), 9495–9506, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA23665G>.





Jeodezik ölçülerle Banaz Fayı'nın güncel tektonik deformasyonu, Akşehir-Simav Fay Sistemi, Batı Anadolu

Current tectonic deformation of Banaz Fault with geodetic measurements, Akşehir Simav Fault System, Western Anatolia

İbrahim Tiryakioğlu^{1,*} , Çağlar Özkaymak² , Halil İbrahim Solak³ , Mehmet Öztürk⁴ 
Burak Erdem Akyar⁵ , Eda Esmâ Eyübagil⁶ , Ece Bengünaz Çakanşimşek⁷ 

^{1,4,5,6,7} Afyon Kocatepe Üniversitesi Harita Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar Türkiye
^{2,3} Afyon Kocatepe Üniversitesi Deprem Uygulama ve Araştırma Merkezi, 03200, Afyonkarahisar Türkiye
² Afyon Kocatepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar Türkiye
³ Afyon Kocatepe Üniversitesi Uzaktan Eğitim Meslek Yüksek Okulu, 03200, Afyonkarahisar Türkiye

Öz

Batı Anadolu'nun en önemli sismik kaynaklarından biri olan Akşehir-Simav Fay Sistemi (ASFS), batıda Sındırgı ile doğuda Akşehir arasında KB-GD gidişli ve yaklaşık toplam 400 km uzunluğunda bir dizi fay segmentinden oluşan neotektonik bir yapıdır. Bu segmentlerden biri olan Banaz Segmenti 32 km uzunluğundadır ve ASFS'nin orta kesiminde Banaz ile Simav arasındaki Comburt Vadisi boyunca fay dikliğine sahip bir topografik görünüm sunmaktadır. Bu çalışmada Banaz Fayı'nın geometrisi esas alınarak 27 adet GNSS noktası kurulmuştur. 2016-2023 yılları arasında yıllık periyotlarla 6 adet kampanya ölçüsü gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen GNSS ölçümlerine dayalı olarak; öncelikle bölgenin hız alanları hesaplanmıştır. Elde edilen hız vektörleri kullanılarak bölgede yer alan faylar üzerindeki gerilmelerin miktarları ve yönleri belirlenmiştir. Ağda yapılan GNSS gözlemleri bölgenin güneybatı yönünde 20-30 mm/yıl hızlarla hareket ettiğini göstermektedir. Jeodezik hızlar kullanılarak yapılan gerilme analizleri bölgenin yıllık 40-50 nanostrain (ns) civarında deforme olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Banaz Fayı, GNSS, Tektonik, GAMIT/GLOBK, Batı Anadolu

1 Giriş

Günümüzde, jeodezik ölçülerin kabuk hareketlerinin belirlenmesi amacıyla yönelik olarak kullanımı çok yaygınlaşmıştır [1-8]. Özellikle GNSS (Global Navigation Satellite System) teknolojilerinin gelişmesi ve kullanım kolaylığı tektonik hareketlerin izlenmesini kolaylaştırmıştır [9-13]. Genel olarak tektonik hareketlerin modellenmesinde, plakaları temsil eden GNSS istasyonlarının oluşturduğu ağlar kullanılmaktadır. Bu ağlardaki noktaların hareketlerinin belirlenmesinde, koordinatları uzun süren gözlemlere dayalı olarak elde edilmiş IGS (International GNSS Service) noktalarından yararlanılmaktadır.

Batı Anadolu'nun en önemli sismik kaynaklarından birisi olan Akşehir-Simav Fay Sistemi (ASFS) yaklaşık 400 km

Abstract

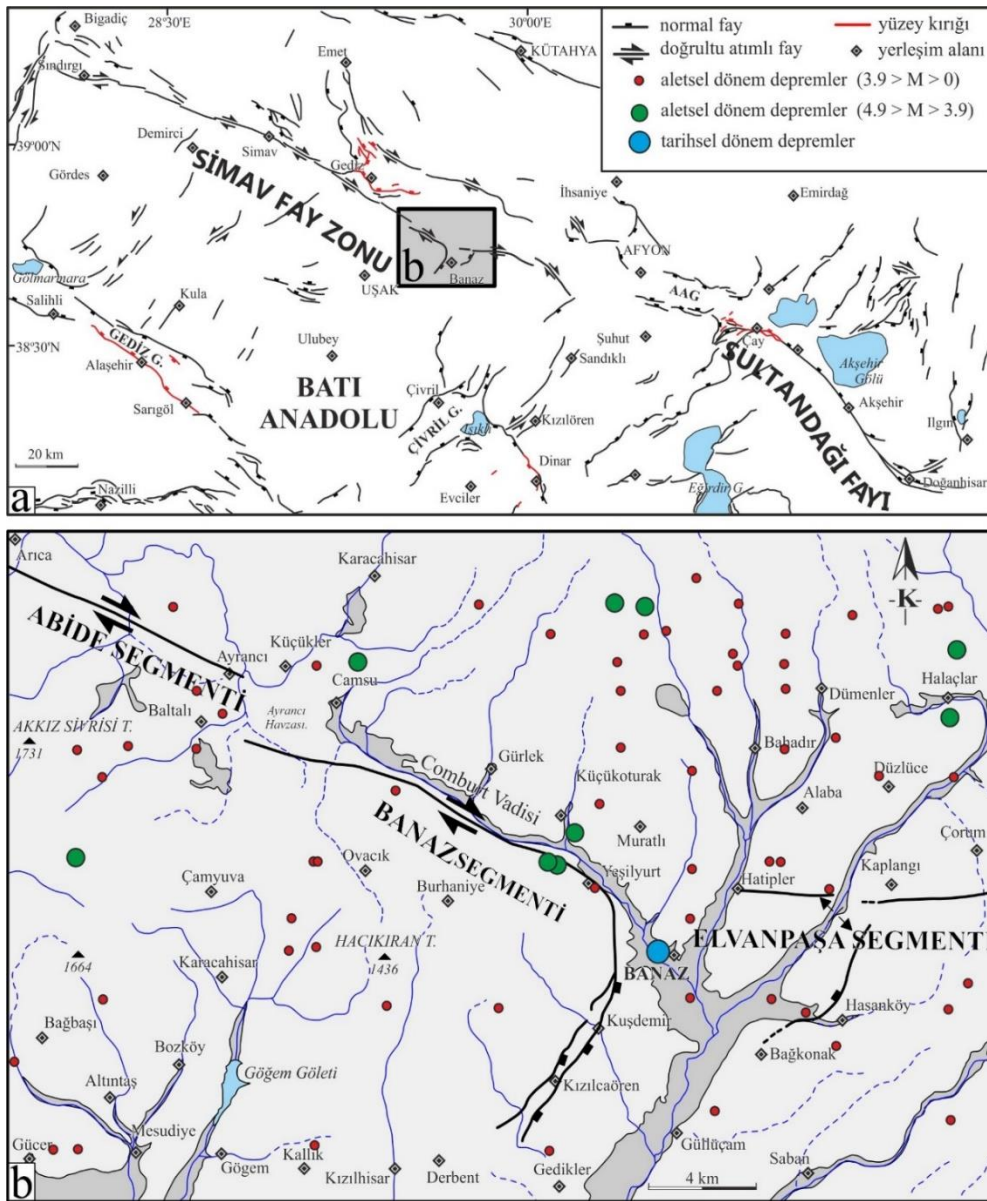
The Akşehir-Simav Fault System (ASFS), which is one of the most important seismic sources of Western Anatolia, is a neotectonic structure consisting of several fault segments that are in NW-SE trending and approximately a total of 400-km in length between Sındırgı in the west and Akşehir in the east. Banaz Segment, which is one of these segments, is 32-km in length and presents a topographic appearance of fault steepness along the Comburt Valley between Banaz and Simav in the middle part of ASFS. In this study, 27 GNSS benchmarks were installed based on the geometry of the Banaz Fault. In the years of 2016, between 2023, six campaign surveys were carried out in yearly periods. Based on the GNSS measurements obtained within the scope of the project; firstly, the velocity fields of the region were calculated. Using the velocity vectors, the amounts and directions of the strains on the faults located in the region were determined. GNSS observations made in the network shows the region is moving in the southwest direction at velocities of 20-30 mm/yr. Strain analyzes performed using geodetic velocities show that the region deforms around 40-50 ns annually.

Keywords: Banaz Fault, GNSS, Tectonic, GAMIT/GLOBK, Western Anatolia

uzunluğunda çok sayıda fay segmentinden oluşan neotektonik bir yapıdır. 2011 yılında güncellenen Türkiye Diri Fay Haritası'na göre, ASFS'nin kuzeybatı bölümü 7 farklı segmentten oluşan Simav Fay Zonu ile temsil edilir [14]. Bu segmentlerden birisi olan Banaz Fay Segmenti civarında 30 Eylül 1887 tarihli yıkıcı bir deprem kaydı olmasına rağmen, bu depremin kaynağı ve bölgenin aktif tektonik özellikleri, fay geometrisi ve kinematığı üzerine günümüze değin yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır [15]. Bölgede ilk jeodezik çalışma 115Y246 nolu TUBİTAK Projesi kapsamında yapılmıştır. Bu çalışmada bölgeye kurulan 21 noktalı GNSS ağıda 3 kampanya GNSS ölçüsü yapılmış ve daha sonraki dönemde yapılacak çalışmalara jeodezik altlık sağlanmıştır.

Simav Fay Zonu, ASFS'nin kuzeybatı bölümünü oluşturan; batıdan doğuya doğru, Sındırgı, Çaysimav, Şaphane, Abide, Banaz, Elvanpaşa ve Sinanpaşa Fay segmentlerinden oluşan, yaklaşık 200 km uzunluğunda ve KB-GD uzanımlı aktif tektonik bir yapıdır. Simav Fay Zonu üzerinde ve yakınlarında aletsel dönemde meydana gelen 25 Haziran 1944 Abide depremi (Ms: 6.0), 28 Mart 1970 Gediz depremi (Ms: 7.2), 25 Mart 1969 Demirci depremi (Ms: 6.0) ile 19 Mayıs 2011 Simav depremi (Mw: 6.0) bölgenin sismik olarak aktif yapısını belgeleyen önemli depremlerdir. Bununla beraber, 15 Aralık 2000 yılında meydana gelen Sultandağı depremi (Mw: 6.0) ve 03 Şubat 2002 tarihli Çay depremleri (Mw: 6.3 ve 6.0) ASFS'nin doğu bölümünü oluşturan Sultandağı Fayı üzerinde meydana gelen önemli depremlerdir. ASFS boyunca mikrosismik hareketlilik günümüzde de kuvvetli bir şekilde devam etmektedir. Ancak

Afyon ile Uşak arasındaki bölge birçok çalışmada sismik boşluk olarak tanımlanmıştır [16-18]. Banaz Fayı da bu sismik boşluk üzerinde yer almaktadır. İlk defa Koçyiğit vd. [19] tarafından Gürlek Fayı ve Kızılcaören Fayı olarak iki ayrı fay şeklinde haritalanan Banaz Fayı, oblik atımlı normal fay olarak tanımlanmıştır. Emre vd. [14] tarafından yayınlanan Türkiye Diri Fay Haritası'nda Banaz Fayı adı ile tek bir segment olarak tanımlanmıştır. Simav Fay Zonu'nun Abide Segmenti, güneydoğusunda Ayrancı köyü civarında sağa sıçrayarak Banaz Fay Segmentine geçiş yapar. Banaz Fay Segmenti, Baltalı köyü doğusundan, Comburt vadisini takip eder ve Batıda Yeşilyurt köyüne kadar KB – GD doğrultusunda uzanır. Yeşilyurt köyünden sonra KD – GB yönüne dönüş yaparak Kuşdemir, Kızılcaören, Derbent köyleri istikametinde Kızılcaören Derbent köylerine kadar uzanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. a) Akşehir Simav Fay Sistemi'nin Simav Fay Zonu ve Sultandağı Fayı'ndan oluşan fay geometrisi, b) Banaz ilçesi ve yakın çevresinin sismotektonik haritası (Faylar Emre ve. [14]'den, Banaz ve yakın çevresinde 1970 yılı ve sonrası depremler [23]'den alınmıştır).

Banaz fayının yaklaşık 25 km uzunluğundaki, Baltalı Evrendede Mevkii arasındaki bölümünün sağ yanal, Evrendede–Derbent bölümünün ise eğim atımlı normal fay karakterinde çalıştığı belirtilmiştir [14, 20]. Önceki çalışmalarda Banaz Fayı'nın üretebileceği maksimum deprem büyüklüğü 6.71 olarak verilmiştir [20-21]. Banaz Fayı doğusunda, fayın KB-GD uzanımlı koluna yaklaşık paralel doğrultuda uzanan Elvanpaşa Segmenti, Hatipler köyünden başlayarak Kaplangı, Çorum köylerine doğru devamlılık göstermektedir. Banaz Fayı civarında en son 30 Eylül 1887 yılında VIII şiddetinde yıkıcı bir deprem meydana gelmiştir [15, 22]. Depremi etkilenen alanları incelendiğinde, depremin merkezinin Banaz nahiyesine ait köyler olduğu görülmektedir. Depremde 32 kişi hayatını kaybetmiş ve 1000'den fazla bina tamamen yıkılmıştır. Bu depremde Banaz civarında bulunan on sekiz köyde büyük tahribat olurken, diğer köyler de orta miktarda hasar görmüştür. Depremdeki en büyük hasar Banaz nahiyeye merkezi ve eski adı İslâmköy olan Susuz köyünde meydana gelmiştir [15].

Bu çalışmada daha önce kurulan GNSS ağı AKUBAPK tarafından 21.TEMATİK.02 nolu proje desteğiyle genişletilerek 27 noktaya çıkarılmıştır. 2016-2023 yılları arasında 7 kampanya GNSS ölçüsü değerlendirilmiş, GNSS ağı ile bölge güncel hız alanı hesaplanmış ve bölgede yamulma alanları belirlenmiştir.

2 Materyal ve metot

Banaz Fayı ve çevresinde 115Y246 No'lu TÜBİTAK projesi kapsamında 3 tanesi sabit GNSS istasyonu 18 kampanya şeklinde ölçülen GNSS noktaları olmak üzere toplamda 21 noktalı GNSS ağı tesis edilmiştir. Bu ağda 2016–2020 yılları arasında 5 kampanya ölçüm gerçekleştirilmiştir [24, 25]. Daha sonra AKU AKUBAPK tarafından 21.TEMATİK.02 nolu proje kapsamında ağ genişletilerek 5 kampanya tipi 1 adet sabit GNSS noktası tesis edilip ağa eklenerek 27 noktalı bir GNSS ağı oluşturulmuştur. Eklenen GNSS noktaları daha önce farklı kurumlar tarafından tesis edilmiş noktalar olup geçmiş 8 saat ölçülmüş noktalardır. Bu ağda 2021-2022 yılları arasında ilave 2 kampanya daha yapılarak 21 noktada 7, 5 noktada ise 3 kampanya veri

toplanmıştır. GNSS ölçüleri minimum 8 saatlik oturumlar olmak üzere iki gün tekrarlı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte bir adet Sabit GNSS istasyonu ise 25 Kasım 2021 tarihinde Banaz/Bahadır köyüne kurulmuş ve BAHD ismi verilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Banaz Bahadır köyüne kurulan BAHD sabit GNSS istasyonu.

Ağda tesis edilen GNSS ölçü noktalarının yer seçiminde bölgenin jeolojik yapısı ve GNSS ölçü tekniğine uygun olması kriterleri dikkate alınmıştır. Ölçüler 15 sn'lik epoklar ile 5 derecelik uydu yükseklik açısı altında yapılmıştır. GNSS ağında kampanya ölçülerinin görüntüleri Şekil 3'te, konumları Şekil 4'te ve tesis bilgileri Tablo 1'de verilmiştir.

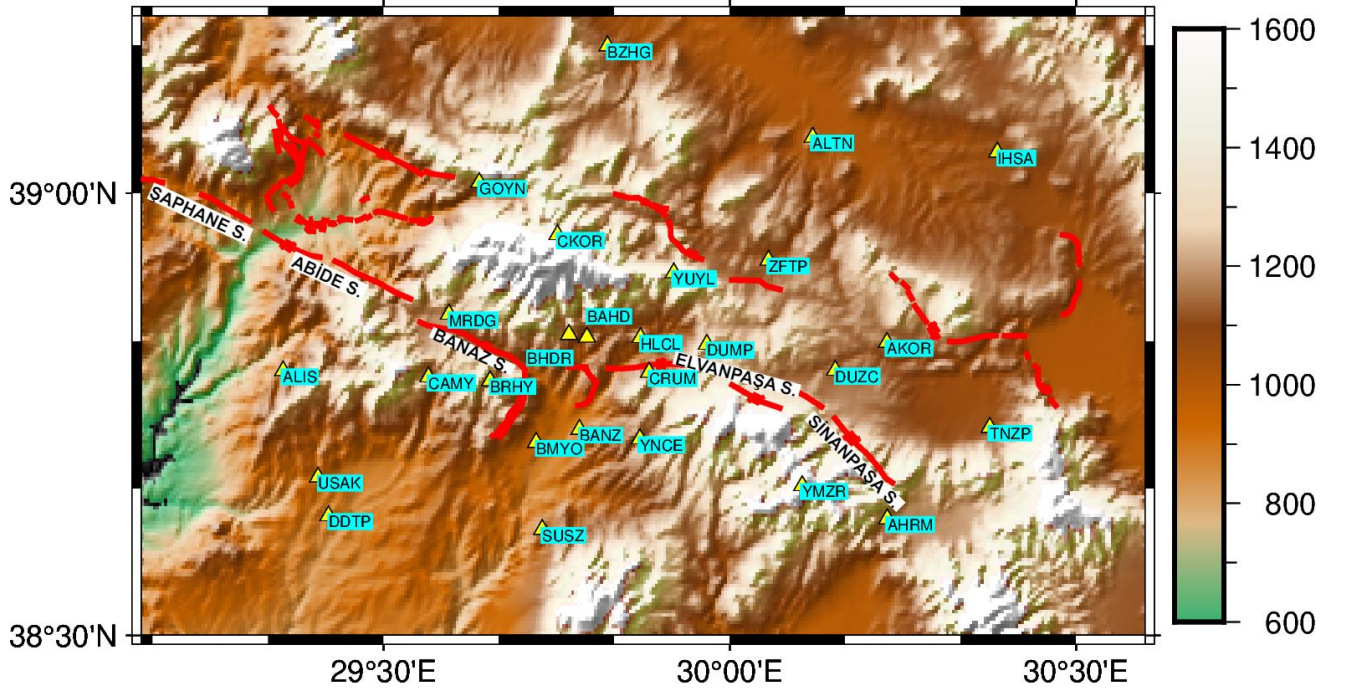


(a)



(b)

Şekil 3. a) DUMP b) GRLK GNSS ölçü noktaları



Şekil 4. Banaz Fayı GNSS Ağı, kırmızı renk fayları göstermektedir [14].

Tablo 1. Ölçü noktaları ve konumları

Nokta Adı	İl	İlçe	Boylam (°)	Enlem (°)	Tesis Türü	Nokta Adı	İl	İlçe	Boylam (°)	Enlem (°)	Tesis Türü
AFYN	Afyon	Merkez	30.561	38.738	Pilye	DUMP	Kütahya	Dumlupınar	29.966	38.829	Pilye
AHRM	Afyon	Sinanpaşa	30.227	38.632	Pilye	DUZC	Afyon	Sinanpaşa	30.152	38.800	Pilye
AKOR	Afyon	Sinanpaşa	30.226	38.831	Pilye	GOYN	Uşak	Banaz	29.638	39.011	Pilye
ALIS	Uşak	Merkez	29.354	38.799	Pilye	GRLK	Uşak	Banaz	29.673	38.832	Bronz
ALTN	Kütahya	Altıntaş	30.119	39.062	Pilye	HLCL	Uşak	Banaz	29.870	38.837	Pilye
BAHD	Uşak	Banaz	29.793	38.837	Sabit	IHSA	Afyon	İhsaniye	30.386	39.046	Pilye
BANZ	Uşak	Banaz	29.782	38.733	Bronz	MRDG	Uşak	Banaz	29.594	38.863	Pilye
BHDR	Uşak	Banaz	29.767	38.840	Pilye	SUSZ	Uşak	Banaz	29.729	38.620	Pilye
BMYO	Uşak	Banaz	29.720	38.718	Sabit	TNZP	Afyon	Sinanpaşa	30.375	38.735	Pilye
BRHY	Uşak	Banaz	29.653	38.788	Bronz	USAK	Uşak	Merkez	29.405	38.679	Pilye
BZHG	Kütahya	Aslanapa	29.823	39.165	Pilye	YMZR	Afyon	Sinanpaşa	30.104	38.669	Pilye
CAMY	Uşak	Merkez	29.564	38.792	Bronz	YNCE	Uşak	Banaz	29.870	38.722	Bronz
CKOR	Kütahya	Gediz	29.751	38.953	Pilye	YUYL	Kütahya	Dumlupınar	29.919	38.910	Pilye
CRUM	Uşak	Banaz	29.883	38.797	Bronz	ZFTP	Kütahya	Altıntaş	30.055	38.924	Pilye
DDTP	Uşak	Merkez	29.420	38.635	Pilye						

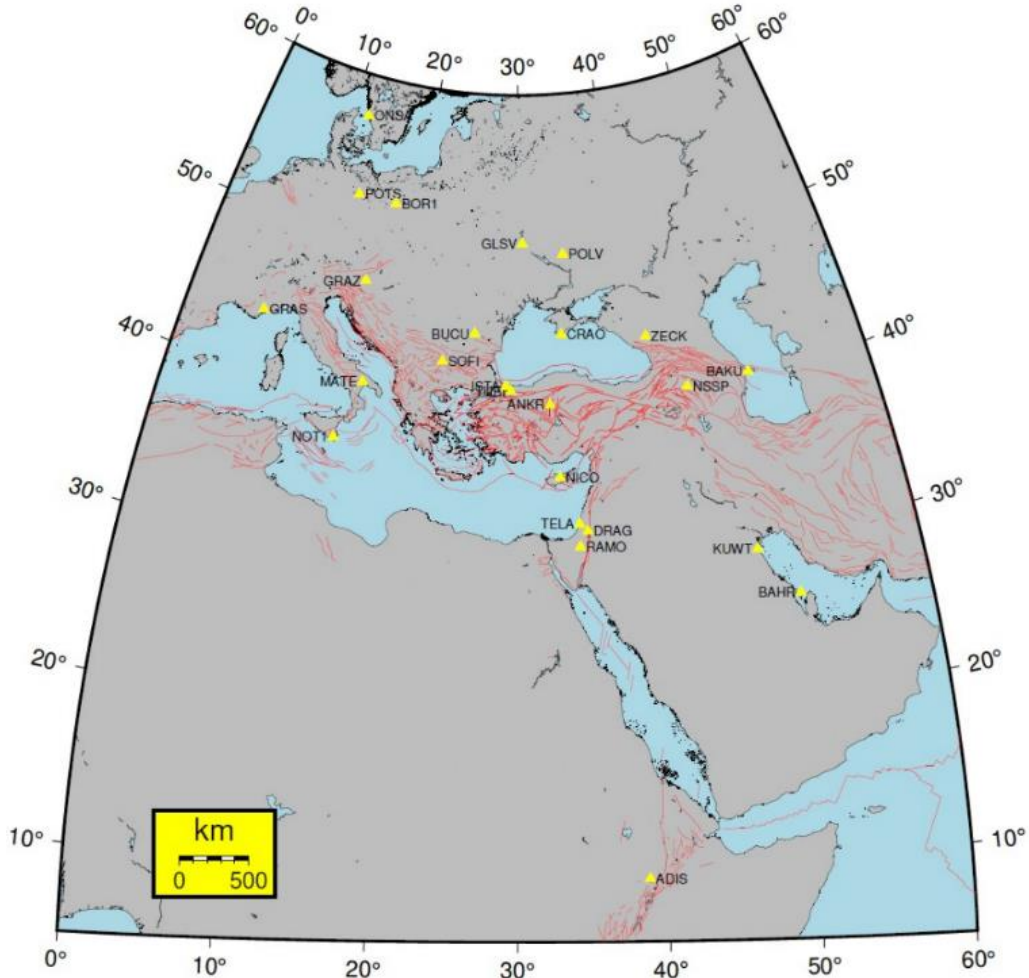
GNSS verilerinin değerlendirilmesi Massachusetts Teknoloji Enstitüsü, (MIT) tarafından geliştirilmiş GAMIT/GLOBK programlarında yapılmıştır [26]. Bu yazılım GNSS verilerinin değerlendirilmesinde, alıcıdan bağımsız veri formatı olan RINEX' i (Receiver INdependent Exchange) kullanmaktadır. Değerlendirme stratejisinde International GNSS Service Final (IGS-F) yörünge bilgileri ile The United States Naval Observatory (USNO-B) katalogları kullanılmıştır. Troposfer model olarak Sastamonien öncül standart modelden 2 saatlik kestirimler yapılarak elde edilen değerler kullanılmıştır. Değerlendirme kullanılan IGS noktaları Şekil 5'te verilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

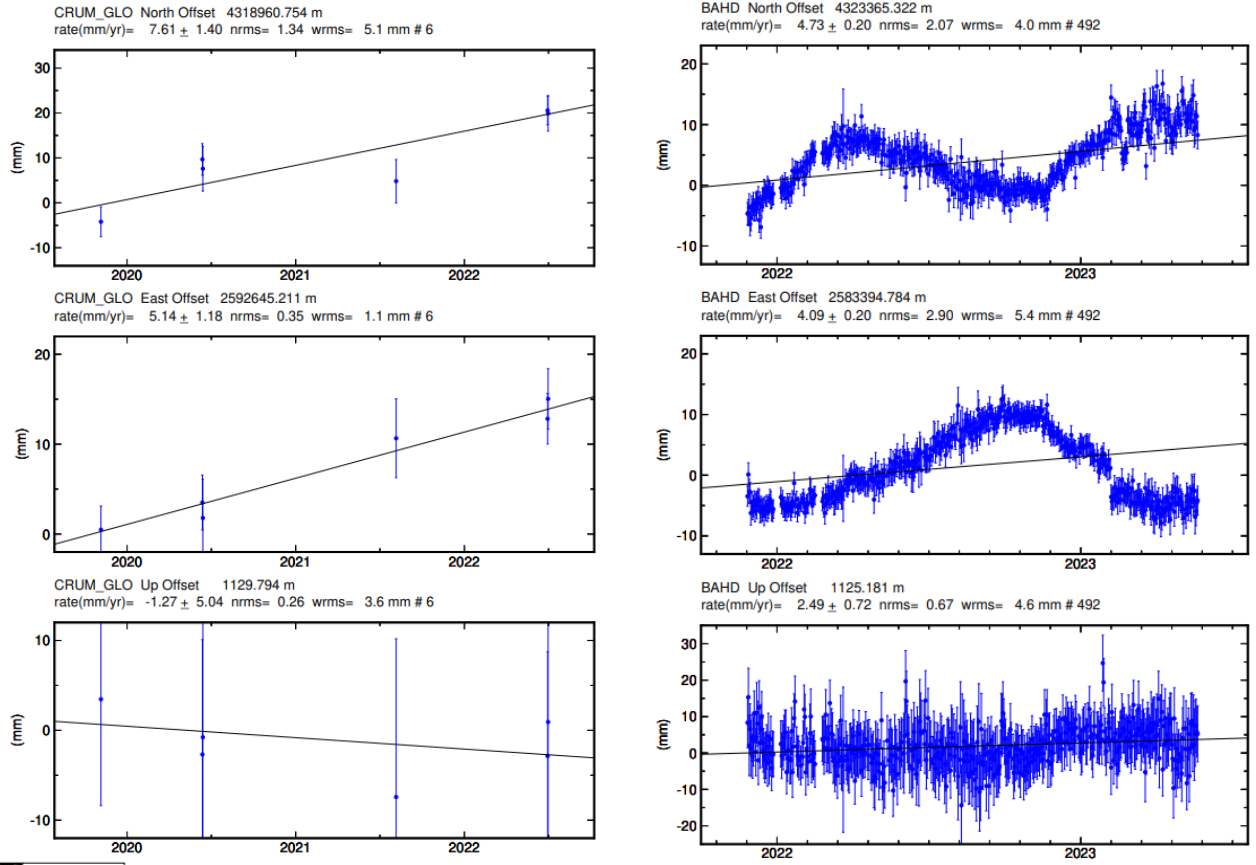
Değerlendirme işlemlerinde yıllık zaman serileri üretilmiş olup CRUM ve BAHD noktasına ait yıllık tekrarlılık grafikleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 5'te verilen IGS noktaları stabilizasyon işleminde kullanılmıştır. Stabilizasyon çalışmaları sonucunda Avrasya Plakası'na göre elde edilmiş hızlar Şekil 7'de verilmiştir.

Tekrarlı GNSS ölçüleri sonucu elde edilen Avrasya Plakası sabit hızlar kullanılarak, bölgede meydana gelen deformasyon sonucu ortaya çıkan yamulma alanları

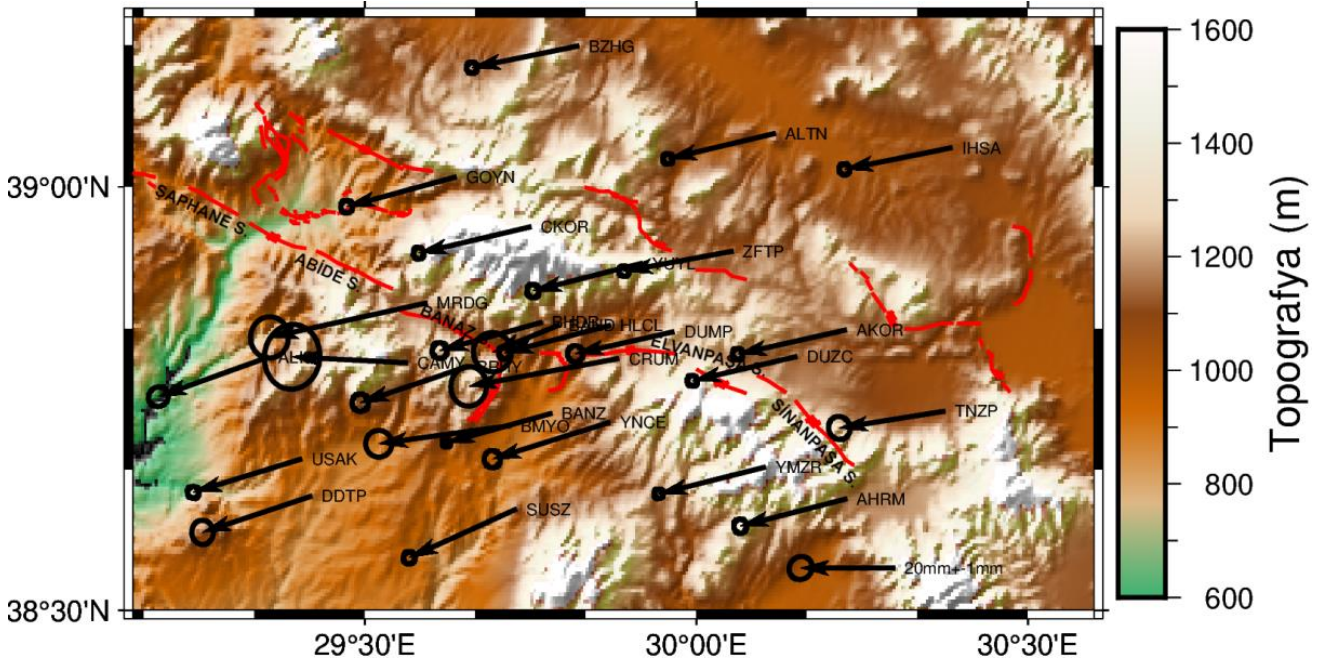
(gerinimler-strainler), yani cismin boyutlarında meydana gelen geometrik değişimlerde hesaplanabilmektedir. Çalışma bölgesindeki yamulma alanları GeodSuit v3.2 programı kullanılarak yapılmıştır [27]. Programa girdi verisi olarak GLOBK yazılımı sonucu elde edilen noktasal hızlar ve bu hızların standart sapmaları kullanılmıştır. Bazı noktaların doğrulukları düşük olması ve noktalarda lokal deformasyonların meydana gelmesi nedeniyle yamulma analizinde kullanılmamıştır (CAMY, BMYO, CRUM, MRDG). Bu noktalar hız alanından çıkarılmış ve yamulma analizi yapılmıştır. Çalışma alanı yaklaşık 10*10 km lik gridlere ayrılarak her grid köşesine ait yamulma değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yamulma alanları Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'de yer alan yamulma alanı bölgede KKD-GGB yönlü açılma rejimini işaret etmektedir. Çalışma alanı genelinde 50 ns/yıla varan yamulma değerleri elde edilmiştir. Bölgede genel olarak KKD-GGB açılma rejimi hakim olmakla beraber bu durum bölgedeki normal faylanma yapısını temsil etmektedir. Bununla birlikte Banaz segmentinin Gürlek yerleşim yeri etrafında (GRLK) bulunan yaklaşık 10 ns/yıla varan sıkışma bileşenleri ise bölgede küçük yanal atım bileşeninin varlığını göstermektedir.

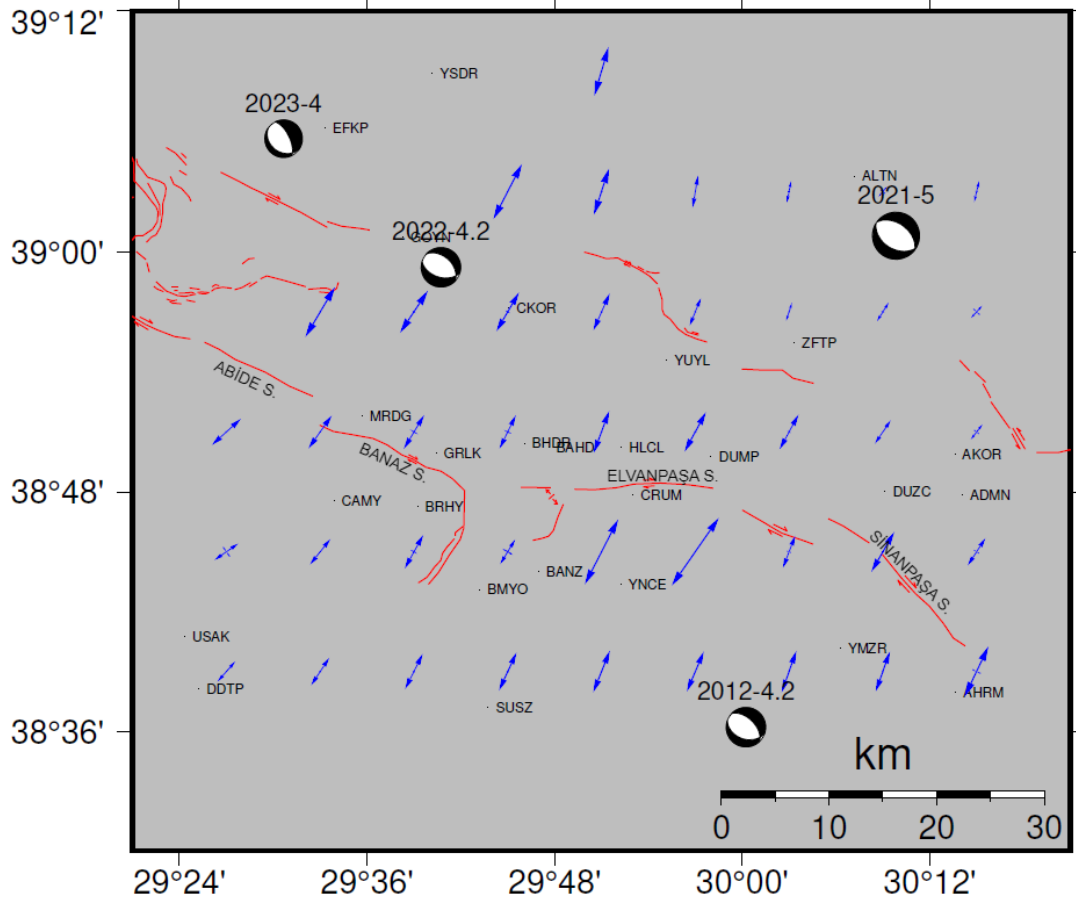


Şekil 5. Değerlendirmede kullanılan IGS istasyonları



(a) (b)
Şekil 6. a) CRUM b) BAHD noktası yıllık tekrarlılık grafikleri.





Şekil 8. Yamulma alanları ve bölgede 2012 yılı ve sonrasında meydana gelen ($M_w > 4$) depremlerin odak mekanizma çözümleri.

4 Sonuçlar

Banaz Fayı, 2011 yılında güncellenen Türkiye Diri Fay Haritası'nda diri fay olarak tanımlanmıştır [14]. Tarihsel dönem kayıtlarında bu fayın 30.09.1887 (I:VIII) yılında meydana gelen deprem ile kırıldığı ifade edilmiştir [15]. Bölgede Yapılan GPS ölçüleri ile bölgenin güncel hız alanı ve yamulma alanı elde edilmiştir. Bölgede yer alan CORS istasyonlarına ilave olarak bir adet daha sabit GPS istasyonu kurularak bölgedeki güncel tektonik hareketler takip edilmeye başlamıştır.

Jeodezik sonuçlar incelendiğinde Simav Fay Zonu'nun orta ve güneydoğu bölümünde Avrasya plakası sabit hız değerleri (ITRF2014-EURA) 22-28 mm/yıl olarak BGB yönünde gözlenmektedir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, bölgede yapılan diğer lokal çalışmalardaki hız alanları ile uyumlu sonuçlar göstermiştir [24, 25]. Ancak bu çalışmada kullanılan hız alanı verisi, diğer iki çalışmayı kapsamakla beraber zamansal çözünürlüğü (7 yıllık ölçü) daha fazladır. Özellikle bu ağda yapılan 2 kampanya ölçü ile nokta hızlarının standart sapmalarında iyileşmeler görülmüştür. 7 kampanya ölçü yapılan noktalar için 03-0.5 mm/yıl standart sapmalar elde edilmiştir. Yeni tesis edilen noktalarda ise 1-1.5 mm/yıl standart sapmalar hesaplanmıştır. Bu noktalarda gelecek yıllarda yapılacak bir kampanya ölçü ile bu noktalarda da standart sapmaların 1 mm altında elde edileceği öngörülmektedir.

Çalışma bölgesine ait yamulma değerleri GeodSUIT v3.2 yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 8'de sunulan yamulma alanları incelendiğinde; Banaz Segmenti ve yakın civarında KKD-GGB yönlü açılmalar görülmektedir. Bu veriler, bölgede 2012 yılı ve sonrasında meydana gelen ($M_w > 4$) depremlerin odak mekanizma çözümleri ile oldukça uyumludur. Bununla birlikte, bölgedeki yamulmalar 40-50 ns/yıl arasında hesaplanmıştır. Önceki jeolojik çalışmalarda Banaz Fayı Geometrik ve kinematik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Emre vd. [14] Banaz Fayı'nı Comburt Vadisi (Şekil 1b) boyunca yaklaşık BKB-DGD uzanımlı, çizgisel gidişli ve sağ yönlü doğrultu atımlı bir fay olarak tanımlamaktadır. Koçyiğit [19] ise, aynı alanda D-B uzanımlı fayı, Gürlek Fayı adı ile oblik atımlı normal fay olarak tanımlamıştır. Ancak, bu çalışmada elde edilen jeodezik bulgular, Comburt Vadisi boyunca devam eden bu fayın günümüzde yaklaşık KKD-GGB yönlü genişleme kuvvetleri etkisi altında eğim atımlı normal fay karakterinde çalışabileceğine işaret etmektedir. Bölgede 2012 yılı ve sonrasında meydana gelen ($M_w > 4$) depremlerin odak mekanizma çözümleri de bu çalışmada elde edilen bulguları destekler niteliktedir.

Banaz Fayı ve yakın çevresinde yapılan çalışmalarda bölgede uzun yıllardır kırılmayan diri fayların ve sismik boşluğun olabileceğinden bahsedilmektedir [16-18]. Bu nedenle Banaz Fayı'nda deprem tehlike analizlerine yönelik çalışmaların yapılması daha da önem kazanmaktadır. Banaz

Fayı'nda daha doğru sonuçlara ulaşabilmek için, fayın paleosismolojik, geometrik ve kinematik özelliklerine yönelik jeolojik çalışmalar ile uzun dönem GPS gözlemleri, fayların aktivitesi ve biriken gerinim miktarlarına yönelik jeodezik çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Teşekkür

Bu Çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 115Y246 numaralı proje, AKUBAPK 16.KARIYER.177 ve 21.TEMATİK.02 nolu projeler tarafından desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK ve AKUBAPK'na teşekkürlerimizi sunarız.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %14

Kaynaklar

- [1] I. Tiryakioğlu, H. H. Yavaşoğlu, M. A. Uğur, Ç. Özkaymak, M. Yılmaz, H. Kocaoğlu and B. Turgut, Analysis of October 23 (Mw 7.2) and November 9 (Mw 5.6), 2011 Van Earthquakes using long-term GNSS time series, Earth Science Research Journal, 21, (3), 147-156, 2017. <https://doi.org/10.15446/esrj.v21n3.62812>
- [2] I. Tiryakioğlu, B. Aktuğ, C. Ö. Yiğit, H. H. Yavaşoğlu, H. Sözbilir, Ç. Özkaymak, F. Poyraz, E. Taneli, F. Bulut, A. Doğru and H. Özener, Slip distribution and source parameters of the 20 July 2017 Bodrum-Kos earthquake (Mw6.6) from GPS observations, Geodinamica Acta, 30, 1-14, 2018. <https://doi.org/10.1080/09853111.2017.1408264>
- [3] İ. Tiryakioğlu, C. O. Yiğit, Ç. Özkaymak, T. Baybura, M. Yılmaz, M. A. Uğur, M. A. Yalçın, F. Poyraz, H. Sözbilir and E. Güllal, Active surface deformations detected by precise levelling surveys in the Afyon-Akşehir Graben, Western Anatolia, Turkey GEOFİZİKA, Vol. 36, No. 1, 33–52, 2019. <https://doi.org/10.15233/gfz.2019.36.4>
- [4] F. Poyraz, K. O. Hastaoğlu, F. Koçbulut, İ. Tiryakioğlu, O. Tatar, M. Demirel, H. Duman, C. Aydın, A. F. Çiğir, O. Gursoy, T. Turk and R. Sığırcı, Determination of the block movements in the Eastern section of the Gediz Graben (Turkey) from GNSS measurements, Journal of Geodynamics, 123, 38–48, 2019. doi.org/10.1016/j.jo.2018.11.001.
- [5] S.S. Yıldız, A. Özkan, H. H. Yavaşoğlu, F. Masson, İ. Tiryakioğlu, M. N. Alkan and S. Bilgi, Determination of recent tectonic deformations in the vicinity of Adana-Osmaniye-Hatay-Gaziantep triple junction region by half-space modeling, Comptes Rendus Geoscience, 35(3): 225-234, 2020. doi.org/10.5802/crgeos.39
- [6] E. Yenice, İ. Tiryakioğlu, M. Yılmaz, ve H. İ. Solak, Büyük depremler sonrası kadastral noktalardaki değişimlerin izlenmesi: 30.10.2020 Sisam depremi (Mw:6.9) örneği . Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12 (3), 2023. [doi:10.28948/ngumuh.1268589](https://doi.org/10.28948/ngumuh.1268589)
- [7] A. Özkan, H. I. Solak, I. Tiryakioğlu, M. D. Şentürk, B. Aktuğ, C. Gezgin, F. Poyraz, H. Duman, F. Masson, G. Uslular, C. O. Yiğit and H. H. Yavaşoğlu, Characterization of the co-seismic pattern and slip distribution of the February 06, 2023, Kahramanmaraş (Turkey) earthquakes (Mw 7.7 and Mw 7.6) with a dense GNSS network. Tectonophysics, 866, 230041, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2023.230041>
- [8] H. İ. Solak, İ. Tiryakioğlu, Ç. Özkaymak, H. Sözbilir, B. Aktuğ, H. H. Yavaşoğlu, and A. Özkan, Recent tectonic features of Western Anatolia based on half-space modeling of GNSS Data. Tectonophysics, 230194, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2023.230194>
- [9] C. Gezgin, S. Ekercin, İ. Tiryakioğlu, B. Aktuğ, H. Erdoğan, E. Gürbüz, O. Orhan, S. S. Bilgilioglu, A.T. Torun, H. İ. Gündüz, O. Oktar, C. Türkmen and E. Kaya, Determination of Recent Tectonic Deformations Along The Tuz Gölü Fault Zone In Central Anatolia (Turkey) With Gns Observations, Turkish J Earth Sci, 31, (2022), 20-33, 2022. <https://doi.org/10.3906/yer-2108-10>
- [10] H. H. Yavasoglu, I. Tiryakioğlu, M. F. Karabulut, E. E. Eyübagil, A. Ozkan, F. Masson, E. Klein, V. E. Gulal, R. M. Alkan, M. N. Alkan, M. Isiler, and A. E. Arslan, New geodetic constraints to reveal seismic potential of Central Marmara Region, Turkey, Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata, Vol. 62, n. 3, pp. 513-526, 2021. <https://doi.org/10.4430/bgta0351>
- [11] E.E. Eyübagil, H.İ. Solak, U.S. Kavak, İ. Tiryakioğlu, H. Sözbilir, B. Aktuğ and Ç. Özkaymak, Present-Day Strike-Slip Deformation Within The Southern part of the İzmir-Balıkesir Transfer Zone based on GNSS data and implications for seismic hazard assessment in western Anatolia." Turkish Journal of Earth Sciences 30.2 (2021): 143-160, 2021. <https://doi.org/10.3906/yer-2005-26>
- [12] B. Aktuğ, İ. Tiryakioğlu, H. Sözbilir, H. Özener, Ç. Özkaymak, C. O. Yiğit, H. İ. Solak, E. E. Eyübagil, B. Gelin, O. Tatar and M. Softa, GPS derived finite source mechanism of the 30 October 2020 Samos Earthquake, Mw=6.9 in Aegean extensional region, Turkish J Earth Sci. (2021) 30: 718-737, 2021. <https://doi.org/10.3906/yer-2101-18>
- [13] E. E. Eyübagil, İ. Tiryakioğlu, H. İ. Solak, H. H. Yavaşoğlu, C. Ö. Yiğit, B. Aktuğ, Ç. Özkaymak, M. A. Uğur, E. B. Çakanşimşek, ve E. Demirelli, Havran-Balıkesir Fay Zonu üzerinde jeodezik çalışmalar: ilk sonuçlar. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 23 (2), 402-416. 2023. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1203930>
- [14] Ö. Emre, Özalp, S., T Y. Duman, 1: 250.000 Ölçekli Türkiye Diri Fay Haritası Serisi, Uşak NJ 35-8 paftası, Seri No:11, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara/Türkiye, 2011.

- [15] S. Satılmış 30 Eylül 1887 Banaz Depremi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Sosyal Bilimler Dergisi, 38, 79-96, 2016.
- [16] A, Koçyigit E, Bozkurt N, Kaymakci ve F, Saroglu 2002, Subat 2002 Cay (Afyon) Depreminin kaynağı ve ağır hasarın nedenleri: Akşehir Fay Zonu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Tektonik Araştırma Birimi Jeolojik Ön Raporu.
- [17] T. Yürür, O. Köse, H. Demirbağ, Ç. Özkaymak, and L. Selçuk, Could the coseismic fractures of a lake ice reflect the earthquake mechanism?:(Afyon earthquakes of 2 March 2002, Central Anatolia, Turkey). *Geodinamica Acta*, 16(2-6), 83-87, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0985-3111\(03\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S0985-3111(03)00003-2)
- [18] R. Ulusay, E. Tuncay, H. Sonmez, and C Gokceoglu,. An attenuation relationship based on Turkish strong motion data and iso-acceleration map of Turkey. *Engineering Geology*, 74(3-4), 265-291, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2004.04.002>
- [19] A, Koçyigit Çukurören – Çobanlar (AFYON) arasındaki Deprem kaynaklarının (Aktif Fayların) Belirlenmesi, TÜBİTAK Final Raporu (ÇAYDAĞ-106 Y 209), 77, 2007.
- [20] Ö. Emre, T Y. Duman, S. Özalp, F Şaroğlu, Ş. Olgun, H. Elmacı and T. Çan Active fault database of Turkey, *Bulletin of Earthquake Engineering*, 16, 8, 3229-3275, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10518-016-0041-2>
- [21] T Y. Duman, T. Çan, Ö. Emre, F T. Kadirioğlu, Baştürk N Başarır ...and A.İ. Kurt, Seismotectonic database of Turkey, *Bulletin of Earthquake Engineering* 16, 8, 3277-3316, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10518-016-9965-9>
- [22] N. N., Ambraseys, *Earthquakes in the Mediterranean and Middle East: a multidisciplinary study of seismicity up to 1900*, Cambridge University Press. 2009.
- [23] Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü, 2024, Son depremler, <http://www.koeri.boun.edu.tr/scripts/1st1.asp> 10 Mart 2024.
- [24] M. Öztürk, Banaz Fayının tektonik hareketlerinin GNSS yöntemiyle belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2019.
- [25] B.E. Akyar, Deprem tekrarlama periyotlarının jeodezik verilerle belirlenmesi: Banaz ve Elvanpaşa segmenti, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Türkiye, 2020.
- [26] T.A. Herring, R.W. King and S. C. McClusky, *Introduction to gamit/globk*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts. 2010.
- [27] GeodSuit, *GeodSuit Kullanım kılavuzu*. Ankara, 2017.





Drought monitoring in Burdur Lake using Sentinel-2 images

Sentinel-2 görüntüleri kullanılarak Burdur Gölü'nde kuraklık izleme

Ümit Haluk Atasever¹ , Hussein Hadi Abbas^{2,*} 

^{1,2} Erciyes University, Engineering faculty, Department of Map Engineering, Kayseri, Türkiye.

² Ministry of Transport, Contracts and Licensing Office, Baghdad, Iraq.

Abstract

This study presents an automated workflow for drought monitoring in Burdur Lake, Turkey, utilizing Sentinel-2 satellite data and K-means clustering. Five Sentinel-2 images from 2019 to 2023 were processed to derive spectral water indices. A water mask was generated by thresholding the indices, allowing for the distinction of water bodies. K-means clustering quantified changes in the lake area over time. The results reveal a decreasing trend in water extent from August 2019 to August 2023. In August 2019, the water extent was approximately 18.53% (138.9456 Km²), which declined to around 16.64% (124.7500 Km²) by August 2023, signifying an approximately 10.3% reduction in water extent between the start and end years. This approach demonstrates a valuable framework for the integration of freely available satellite data and machine learning algorithms in operational drought monitoring.

Keywords: Drought monitoring, Water mask, Sentinel-2 imagery, K-Means clustering, Burdur Lake Türkiye

1 Introduction

Effective water resources management, especially in regions under continuous climate variability as well as anthropogenic pressures, demands detailed monitoring and mapping of variations in lake water bodies. Temporal fluctuations in the lake areas are studied effectively using time series analysis of satellite images through remote sensing technologies [1], [2]. The dynamic and heterogeneous nature of lake shorelines poses challenges for accurate mapping, necessitating automated algorithms for operational monitoring of lake extent changes [3], [4].

Burdur Lake, nestled in the scenic landscapes of Turkey, has played a crucial role in the ecological and socio-economic fabric of the region. Characterized by its semi-arid climate, Burdur Lake has faced significant declines in water level and area in recent decades, primarily due to climatic factors and human activities [5]. The lake, spanning approximately 250 square kilometers, has been a subject of concern and study, given its vulnerability to changing environmental conditions [5].

Early studies on Burdur Lake primarily relied on optical satellite imagery but often encountered limitations, such as the need for manual digitization of lake boundaries [5]. The complexity of the lake's shoreline, coupled with the

Özet

Bu çalışma, Burdur Gölü'nde kuraklık izlemesi için Sentinel-2 uydu verileri ve K-means kümeleme kullanılarak otomatik bir iş akışı sunmaktadır. 2019'dan 2023'e kadar beş Sentinel-2 görüntüsü, spektral su indekslerini üretmek için işlenmiştir. Su indekslerinin eşiklenmesiyle bir su maskesi oluşturulmuş, böylece su kütlelerinin ayırt edilmesi sağlanmıştır. K-means kümeleme, zaman içinde göl alanındaki değişiklikleri ölçümlenmiştir. Sonuçlar, Ağustos 2019'dan Ağustos 2023'e kadar su genişliğinde azalan bir eğilim ortaya koymaktadır. Ağustos 2019'da su genişliği yaklaşık %18.53 (138.9456 Km²) iken, Ağustos 2023'e kadar yaklaşık %16.64'e (124.7500 Km²) düşmüş, başlangıç ve bitiş yılları arasında yaklaşık %10.3'lük bir su genişliği azalmasına işaret etmektedir. Bu yaklaşım, serbestçe erişilebilir uydu verileri ve makine öğrenmesi algoritmalarının operasyonel kuraklık izlemeye entegrasyonu için değerli bir çerçeve sunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Kuraklık izleme, Su maskesi, Sentinel-2 görüntüleme, K-Means kümeleme, Burdur Gölü Türkiye

challenges posed by climate and human-induced changes, necessitates more advanced and automated methodologies for comprehensive monitoring.

Spectral water indices such as NDWI and MNDWI have proven to be effective in enhancing the identification of open water areas across different landscapes like lakes. [6], [7]. These indices leverage the unique spectral signatures of water bodies, enabling precise discrimination between water and non-water pixels. Furthermore, the application of thresholding techniques on these indices results in binary water masks, facilitating the classification of pixels into distinct categories of water and non-water [7], [8].

Machine learning clustering algorithms, particularly K-means clustering, have shown potential in categorizing land cover types based on spectral characteristics [9], [10]. This study aims to build upon the foundation laid by previous research on Burdur Lake, introducing a comprehensive methodology for drought monitoring. By integrating Sentinel-2 image time series and leveraging advanced spectral indices, including NDWI, MNDWI, and AWEI, this study seeks to quantify changes in Burdur Lake's water extent over the years 2019 to 2023.

The significance of this automated workflow lies not only in its capacity to provide timely and accurate insights into Burdur Lake's drought conditions but also in its potential

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: eng.hussein96@yahoo.com (H. H. Abbas)
Geliş / Received: 29.12.2023 Kabul / Accepted: 15.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1411803

applicability to other regional water bodies. By harnessing the readily available Sentinel-2 data, this approach contributes to proactive water management efforts, crucial in the face of evolving climate patterns and human activities.

2 Material and methods

2.1 Study area and satellite data

Burdur Lake (Northwest Corner: Latitude 37.857, Longitude 30.034, Southeast Corner: Latitude 37.619, Longitude 30.353) is in a closed basin in southwestern Turkey as seen in Figure 1.



Figure 1. Burdur Lake

Five Sentinel-2 L1C images were acquired during August from 2019 to 2023 which are:

- S2B_MSIL2A_20190830T083609_N0213_R064_T35SQB_20190830T123940.SAFE
- S2B_MSIL2A_20200827T084559_N0214_R107_T35SQB_20200827T113630.SAFE
- S2B_MSIL2A_20210829T083559_N0500_R064_T36STG_20230218T210145.SAFE
- S2B_MSIL1C_20220817T084559_N0400_R107_T35SQB_20220817T093139.SAFE
- S2B_MSIL2A_20230809T083609_N0509_R064_T35SQB_20230915T115214

The data, available through the European Space Agency (ESA), was processed using the Sentinel Application Platform (SNAP) Desktop.

The selection of August as the focal month for this study stems from its representation of crucial climatic conditions in the region, particularly in the semi-arid context of Burdur Lake. This month aligns with the growing season, making it instrumental for understanding water dynamics, including the impact on vegetation and land-water interactions. Historical trends and local knowledge may underscore the significance of August, while the availability and reliability of Sentinel-2 imagery during this period contribute to more robust assessments. Opting for August across multiple years allows for direct and meaningful comparative analysis, aiding in the identification of recurring patterns or changes. Ultimately, the choice of August is intricately linked to the research objectives, ensuring that the selected timeframe aligns with the goals of studying drought conditions in Burdur Lake [11].

The satellites carry a multispectral imager (MSI) that collects data in 13 bands with spatial resolutions ranging

from 10 to 60 meters. The bands are used to monitor vegetation, water, and land use as shown in Table (1):

Table.1 Sentinel-2 Bands

Band	Wavelength (nm)	Resolution (m)	Applications
B1	443	60	Coastal aerosol
B2	490	10	Blue
B3	560	10	Green
B4	665	10	Red
B5	705	20	Red edge
B6	740	20	Near-infrared
B7	783	20	Near-infrared
B8	842	10	Near-infrared
B8A	865	20	Near-infrared
B9	940	60	Water absorption
B10	1375	60	Cirrus cloud detection
B11	1610	20	Short-wave infrared
B12	2190	20	Short-wave infrared

2.2 Spectral water index derivation

Multiple water indices were calculated using SNAP software, including Normalized Difference Water Index (NDWI), Modified NDWI (MNDWI), MNDWI5, and Automated Water Extraction Index (AWEI), to highlight water features. Thresholding techniques categorize pixels as either water or non-water based on the index values from these indices.

2.2.1 NDWI (Normalized Difference Water Index)

NDWI is a widely used spectral index in remote sensing and satellite imagery analysis. It serves as an effective tool for detecting the presence of water in various landscapes. The calculation of NDWI involves utilizing the near-infrared (NIR) and shortwave-infrared (SWIR) bands from satellite data. The formula for NDWI is straightforward as shown in Equation 1:

$$NDWI = (NIR - SWIR) / (NIR + SWIR). \quad (1)$$

This index operates on a scale ranging from -1 to 1, with higher values indicating a higher likelihood of water presence. Generally, water bodies exhibit positive NDWI values, while land surfaces and other features display lower values. NDWI is instrumental in applications related to water resource management, hydrology, and land cover classification [6]. NDWI is widely used to identify surface water changes due to its sensitivity and easy interpretation but can also detect snow/ice and has noise contamination issues. In summary, while NDWI is simple and flexible, the other indices make trade-offs in noise reduction, vegetation suppression, and customization to different environments - improving water discrimination capability but requiring additional data and customization.

2.2.2 MNDWI (Modified Normalized Difference Water Index)

MNDWI is a specialized adaptation of the NDWI designed explicitly for water detection. It offers valuable

insights into the identification of water bodies within remote sensing imagery. MNDWI is computed using the green (G) and shortwave-infrared (SWIR) bands, and its formula shown in Equation 2:

$$MNDWI = (G - SWIR) / (G + SWIR). \quad (2)$$

Like NDWI, MNDWI values fall within the -1 to 1 range, with positive values signifying the presence of water. Researchers and professionals frequently utilize MNDWI in projects associated with wetland mapping, flood monitoring, and environmental assessments [7]. (MNDWI) enhances water discrimination from other land covers through the use of a SWIR band. However, it saturates over dense vegetation which reduces its utility in inundated forests.

2.2.3 MNDWI5 (Modified Normalized Difference Water Index 5)

MNDWI5 is an extension of the NDWI and MNDWI family of indices, serving a similar purpose of water body detection. It is constructed using the green (G) and shortwave-infrared (SWIR) bands. The MNDWI5 formula as shown in Equation 3:

$$MNDWI5 = (G - SWIR) / (G + SWIR + 0.5) \quad (3)$$

This index, much like its counterparts, delivers insights into the likelihood of water presence. Positive values in MNDWI5 are indicative of water, while negative values represent land or non-water features. Professionals and researchers employ MNDWI5 in applications such as lake monitoring, water quality assessments, and land cover analysis [12]. MNDWI5 implementation substitutes the SWIR band to mitigate dense vegetation saturation at the expense of some open water detection capacity.

2.2.4 AWEI (Automated Water Extraction Index)

AWEI is a versatile spectral index that plays a vital role in water feature detection and analysis. AWEI integrates information from multiple bands, typically including blue (B), green (G), and near-infrared (NIR). The specific formula shown in Equation 4:

$$AWEI = 4 \times (Green - 0.25 \times Red - 0.32 \times NIR - 0.25 \times SWIR2) \quad (4)$$

may vary depending on the intended application, but it generally combines these bands to identify water features. AWEI has proven effective in various areas, such as assessing water availability, mapping water bodies, and monitoring changes in aquatic ecosystems. Researchers and experts rely on AWEI to enhance their understanding of water-related phenomena and environmental dynamics [13]. AWEI aims to tune water extraction algorithms to specific land cover types in a scene, enabling better early drought detection through characterization of variable terrain backgrounds. However, AWEI requires extensive calibration data and has a relatively complex formulation.

2.3 Water mask generation

Several studies have developed binary water masking approaches using thresholding of spectral water indices derived from satellite imagery. Common indices include the

Normalized Difference Water Index (NDWI), Modified NDWI (MNDWI), MNDWI5, and Automated Water Extraction Index (AWEI) [6], [7], [13]. Thresholding techniques classify pixels as water or non-water based on index values. For example, McFeeters (1996) [6] originally proposed an NDWI threshold of zero for water body delineation.

In this study, we utilize a thresholding equation integrating four water indices.

While other studies have used thresholds on individual indices or dual index combinations, our equation incorporates four indices using OR logic for robust water extraction. The additional indices help better discriminate water under different environmental conditions. For instance, MNDWI5 enhances open water detection in urban areas. AWEI improves differentiation of water from dark surfaces like shade and shadow [13].

Compared to Li et al [14] who used NDWI and MNDWI, our equation adds MNDWI5 and AWEI, but does not incorporate MNDWI5. The unique combination of four indices in our methodology aims to optimize automated water mapping across diverse land cover types. We derive this multi-index thresholding equation based on published literature on the utility of different water indices for surface water extraction.

The study commenced with the importation of Sentinel-2 satellite imagery files into the Sentinel Application Platform (SNAP) desktop tool. The data underwent a resampling process within SNAP to homogenize spatial resolution, ensuring uniformity across all images for subsequent analyses. A focused examination on Burdur Lake was carried out through SNAP's subset operation (approximately 1068 km²), extracting the pertinent region of interest from the resampled Sentinel-2 data.

Spectral water indices, crucial for water body detection, were then computed from the subsetted Sentinel-2 data. These included the Normalized Difference Water Index (NDWI), Modified NDWI (MNDWI), and (AWEI). Subsequently, a binary water mask was generated using a thresholding technique. The thresholding logic, based on NDWI, MNDWI, MNDWI5, and AWEI, classified pixels as water (1) or non-water (0) as shown in Equation (5)

$$\begin{aligned} \text{Water mask} &= \text{If } (MNDWI \geq 0 \text{ OR } NDWI \\ &\geq 0 \text{ OR } MNDWI5 \\ &\leq 0 \text{ OR } AWEI \\ &\geq 0) \text{ Water mask} \\ &= 1 \text{ Else Water mask} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Note that: B means Band.

By combining multiple indices using an OR logic, a more inclusive water mask can be generated, with less omission of actual water pixels. Similar thresholding approaches have been widely used for water body extraction and flood mapping in various studies[15], [16], [17].

SNAP Desktop played a pivotal role in the entire methodology, overseeing resampling, subset extraction, spectral index computation, and water mask generation. This comprehensive approach ensured accuracy and reliability

throughout the process. The resulting TIFF images vividly depict the temporal changes in water extent in Burdur Lake over the study period.

Additionally, SNAP Desktop's significance extended to the preprocessing steps, ensuring data accuracy and reliability from subset extraction to the production of the water mask TIFF image. The use of SNAP's processing capabilities facilitated a consistent and standardized approach to image manipulation.

2.4 Clipping for accurate lake analysis

To ensure the precision and quality of the K-Means Clustering results, a careful clipping process was implemented using QGIS. The water mask TIFF image, derived from the multi-temporal Sentinel-2 data, underwent a clipping operation. The objective was to isolate the water area specifically associated with Burdur Lake, mitigating the influence of surrounding features like farms and water infrastructure. Clipping was deemed essential to focus the analysis solely on the lake and enhance the accuracy of the K-Means clustering outcomes. This step guarantees that the subsequent assessments and quantifications accurately represent changes in the lake's water extent, providing a more reliable basis for drought monitoring.

2.5 K-Means clustering

K-means clustering is an uncomplicated unsupervised machine learning method for efficiently grouping unlabeled data by minimizing within-cluster variation through a repetitive procedure of cluster assignment and centroid recalculations [18].

The K-Means Clustering algorithm works by first arbitrarily choosing k starting points to represent initial cluster centers. It then groups each data point with the closest cluster center based on distance. After that, it recalculates the cluster centers by finding the mean of all data points assigned to that cluster. These steps of grouping points to their closest cluster and recalculating the cluster centers are repeated iteratively until the cluster assignments stop changing or a maximum number of iterations is met. The goal of K-Means is to minimize the total squared distance between data points and their cluster's centroid, as represented in the equation showing the sum of squared error criteria. In summary, K-Means iteratively groups data into k clusters by assigning points to their closest cluster center and recalculating the centers until an optimal configuration that minimizes the total within-cluster variance is reached, as shown in Equation (10):

$$\eta(m) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N \|x(j) - c(i)\|^2 \quad (10)$$

where:

K is the number of clusters, N is the number of data points
 $x(j)$ is the j th data point, $c(i)$ is the centroid of the i th cluster,

$\|x(j) - c(i)\|^2$ is the squared Euclidean distance between the j th data point and the i th cluster centroid.

K-means clustering is one of the most commonly used unsupervised learning methods for classification tasks. Its straightforwardness, efficiency, and adaptability make K-means very appropriate for large-scale classification

applications. K-means is uncomplicated to understand and put into practice. Compared to hierarchical clustering approaches, it has lower computational intricacy, allowing it to converge more rapidly when dealing with large data sets. The algorithm is also versatile - extensions like feature weighting and handling of non-spherical clusters have expanded its capabilities. One key advantage of K-means is that it inherently structures data by grouping similar points together. This data ordering can be helpful for additional analysis. The cluster centroids can be decoded as representative features that characterize each group. Visualizing and decoding K-means results is straightforward, providing insight into the data.

As K-means is capable of functioning in an unsupervised capacity, obviating the necessity for labelled training data, it results in the conservation of both financial resources and exertion otherwise expended in the acquisition of said data.

Points are assigned class labels based on their cluster memberships. The simplicity, speed, scalability, and unsupervised learning ability of K-means make it very well suited for classification problems, especially when dealing with large unlabelled datasets. K-means clustering has become a cornerstone unsupervised learning method for classification tasks.

The annual water masks were classified into water/non-water using K-means clustering. Water pixel percentages were calculated to assess changes over time using Python (see Appendix).

3 Results and discussions

3.1 Subset and resampled files

The Sentinel-2 satellite imagery underwent preprocessing steps in SNAP Desktop, including subset extraction and resampling. The resulting images provide a clear representation of the study area as seen in Figure 2.

3.2 Spectral water index derivation

Spectral water indices, such as NDWI, MNDWI, MNDWI5 and AEWI, were computed from the subsetted and resampled Sentinel-2 data. These indices play a crucial role in enhancing the detection of water bodies (colour bars added by Python) as seen in Figure 3 for 2019, Figure 4 for 2020, Figure 5 for 2021, Figure 6 for 2022 and Figure 7 for 2023.

3.3 Image processing for water detection refinement

A binary water mask was generated using a thresholding technique based on NDWI, MNDWI, MNDWI5, and AEWI. The resulting mask distinguishes water (1) and non-water (0) pixels.

To enhance water mask accuracy, the image underwent precise clipping and manual correction in QGIS, focusing on the study area boundaries. Subsequently, Python processing applied K-Means clustering to unveil temporal and spatial patterns in water bodies. This integrated approach ensures a comprehensive analysis of the study area's water dynamics, as seen in Figure 8.

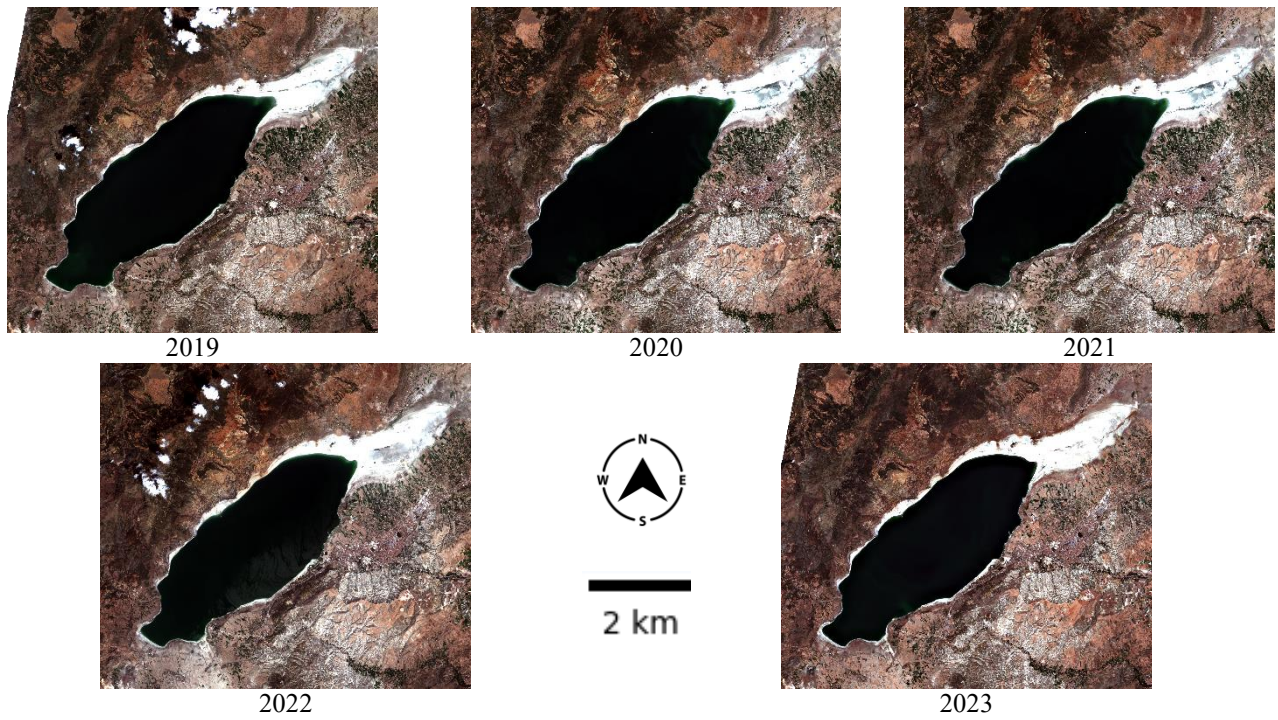


Figure 2. Subset and resampled image

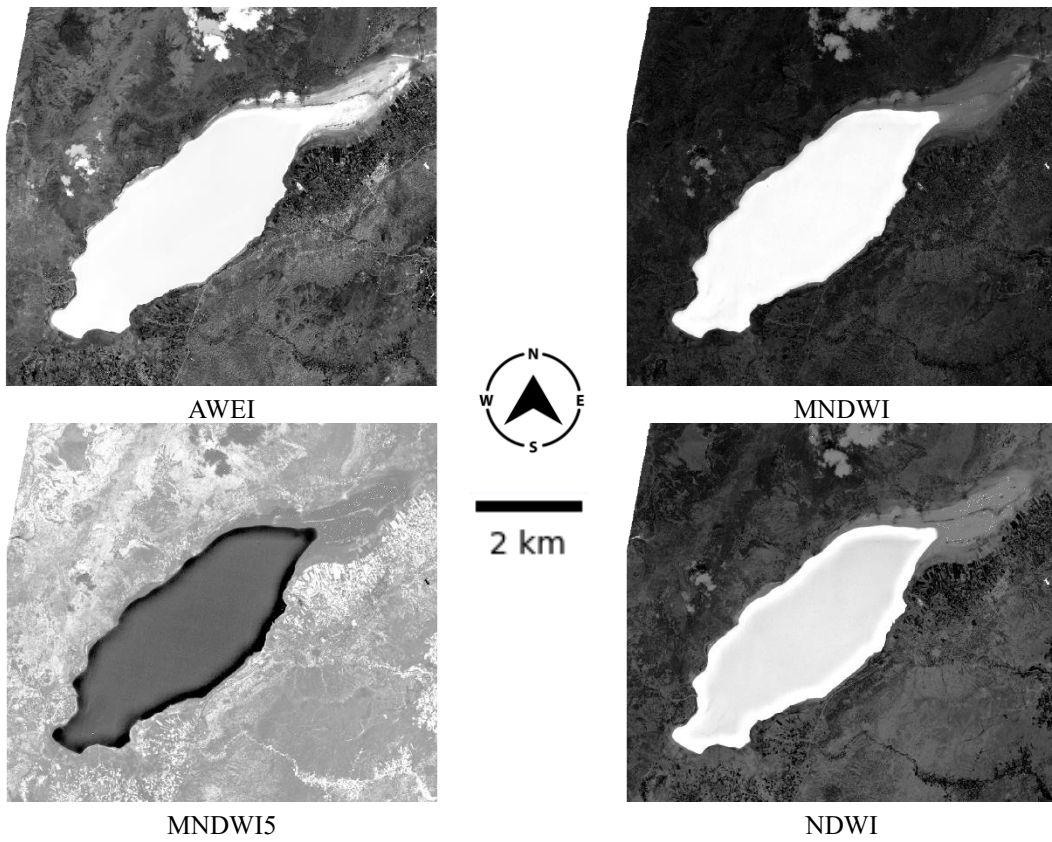


Figure 3. Spectral water index derivation for 2019

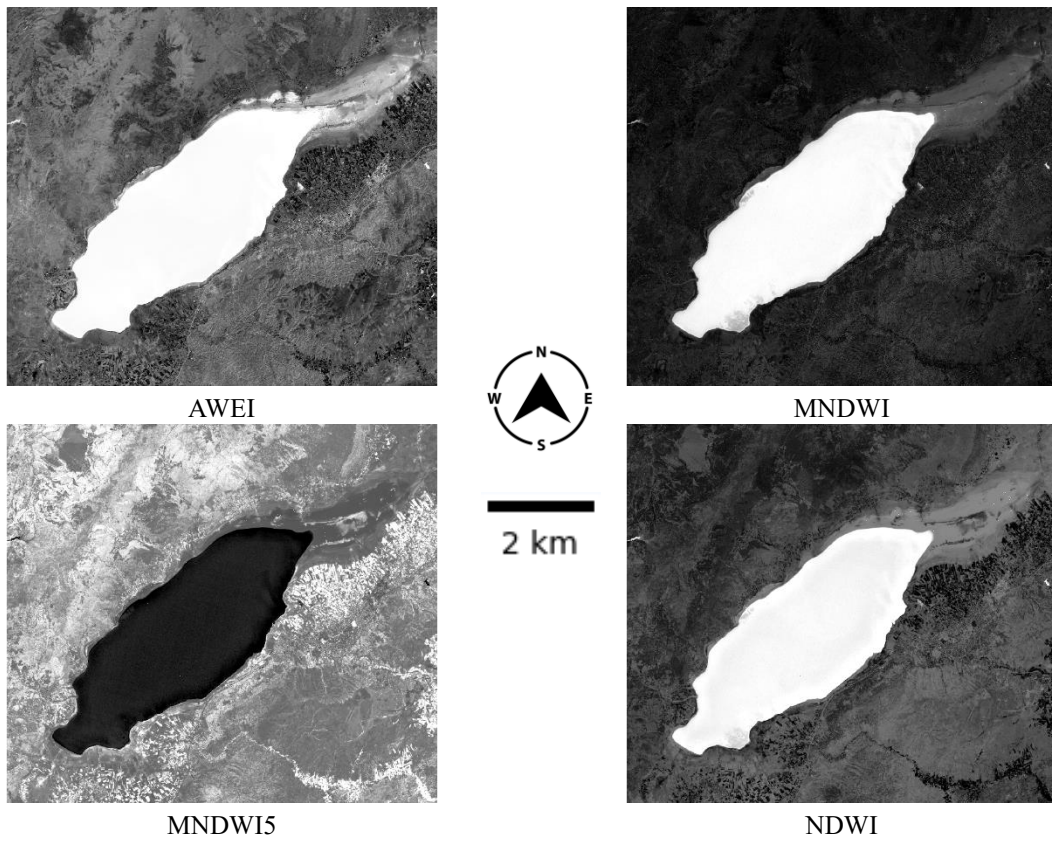


Figure 4. Spectral water index derivation for 2020

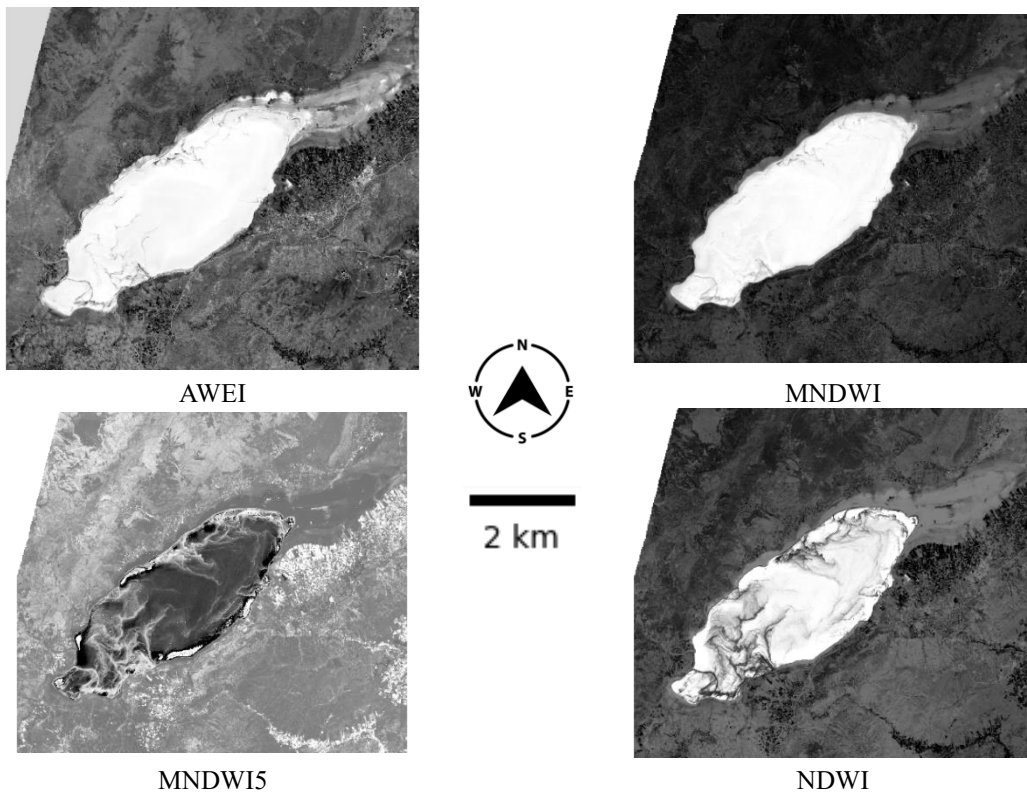


Figure 5. Spectral water index derivation for 2021

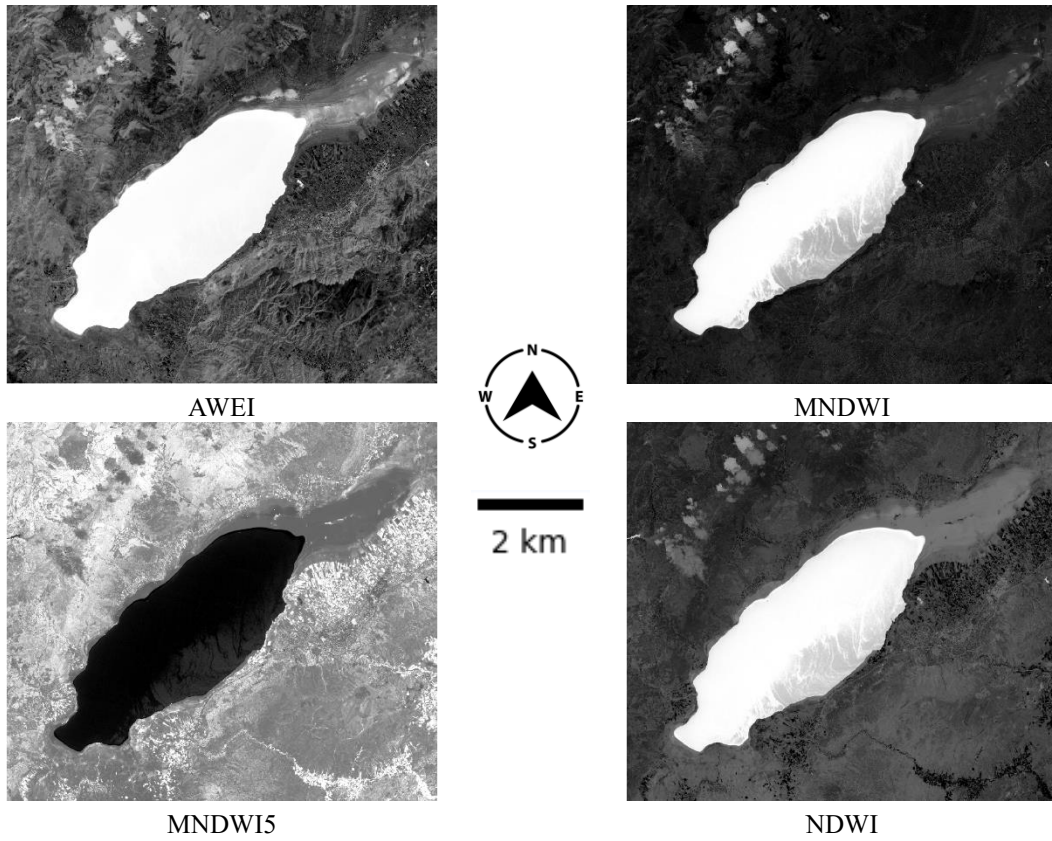


Figure 6. Spectral water index derivation for 2022

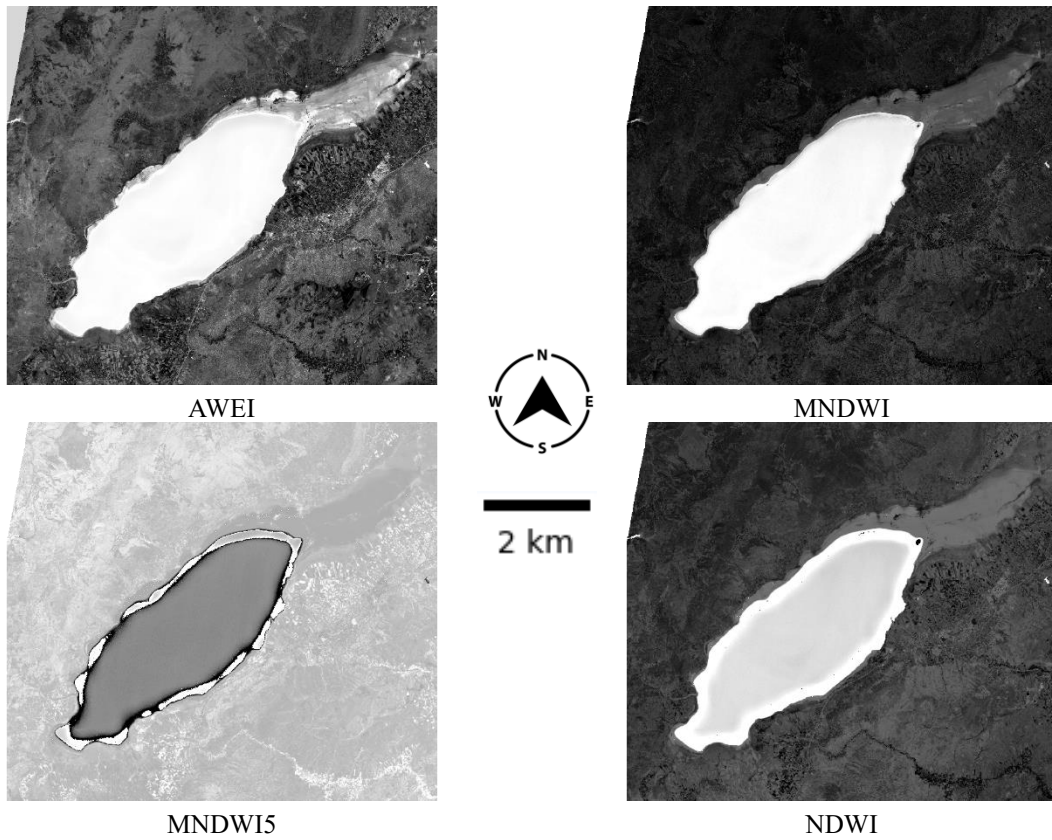


Figure 7. Spectral water index derivation for 2023

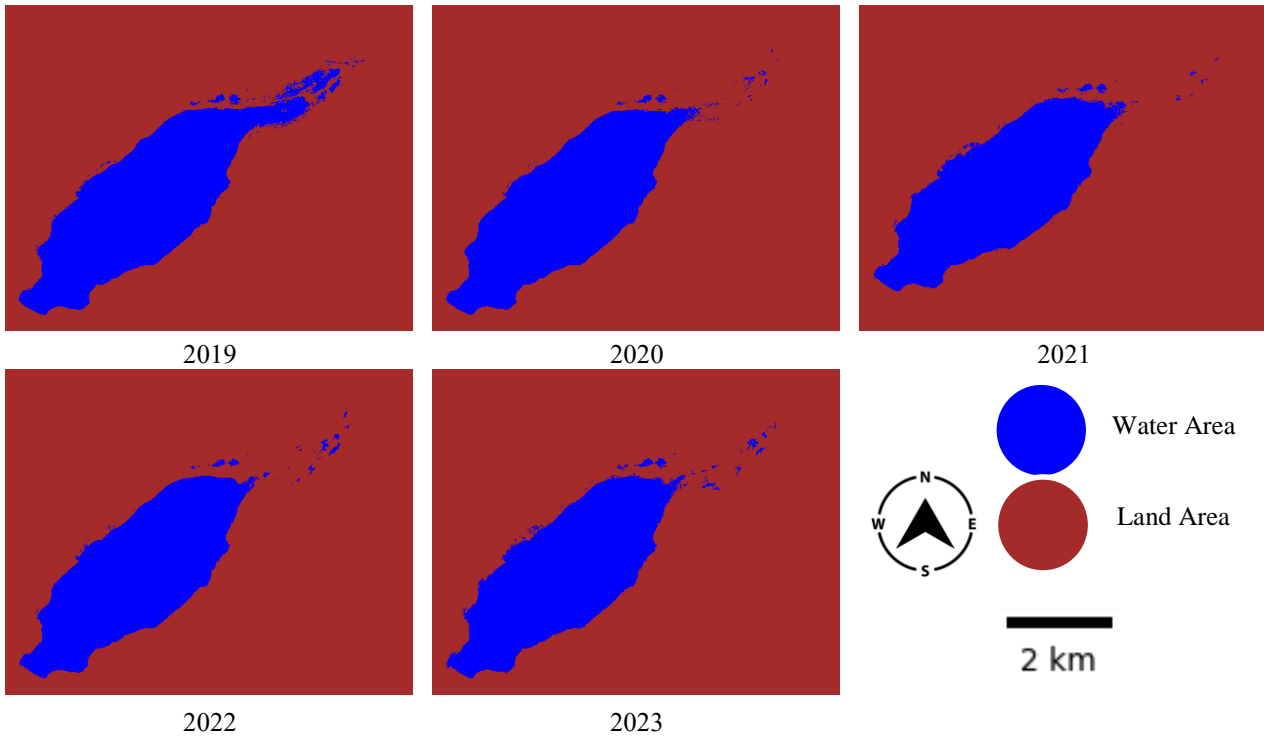


Figure 8. Final result: water mask image

3.4 Time series analysis of lake water extent with clustering

Applying K-Means clustering on the water index images enabled effective quantification of the temporal variations in total water body coverage of Burdur Lake from 2019-2023 as shown in Table (2). The area values in the table were calculated by multiplying the percentage of water pixels by the total image area in square meters.

Table 2. Temporal Variation in Water Percentage (2019-2023)

No	Data	Area (km ²)	Water%	Change compared to 2019
1	2019	138.9456	18.53%	0%
2	2020	127.8732	17.06%	-7.96%
3	2021	125.9279	16.80%	-9.36%
4	2022	123.8665	16.52%	-10.86%
5	2023	124.7500	16.64%	-10.19%

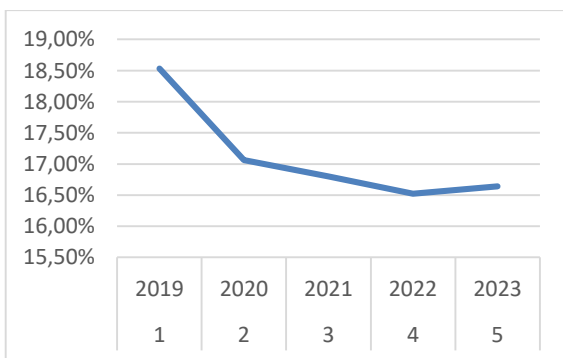


Figure 9. Time series of Burdur Lake's water coverage percentage from 2019-2023

The table presents the water percentage in Burdur Lake for each year from 2019 to 2023. The values indicate the proportion of water coverage in the lake for the respective years, highlighting any variations in water extent over the study period.

As the line chart trend in Figure 9 depicts, the lake exhibited a 10.3% reduction in the classified water extent area, decreasing from around 18.53% of total lake area in August 2019 to 16.64% by August 2023.

The chart's x-axis denotes the timespan in years, while the y-axis presents the mapped percentage of water pixels relative to the full lake area for each date. Visually, the line chart showcases the ability of the unsupervised clustering method to delineate the pronounced inter-annual fluctuations in Burdur's surface water coverage in response to drought. The captured trend highlights an overall drying period, with some volatility in specific years.

This demonstrates how K-Means clustering can produce insights into total water body spatial dynamics across time, quantifying expansion and contraction of lakes over multi-year climatic events. The revealed 10.3% $((18.53\% - 16.64\%) / 18.53\% = 10.3\%)$ decline in Burdur Lake's extent emphasizes concerning local impacts from regional drought conditions between 2019 and 2023.

The evaluation of Lake Burdur's water coverage alterations between 2019 and 2023, as presented in this study, offers fresh insights beyond the prior examination conducted by Sarp and Ozcelik [5] covering the period from 1987 to 2011. While both studies utilized satellite imagery to detect changes in surface area, this current research investigates a more recent timeframe employing distinct methodologies.

Unlike Sarp and Ozcelik, who utilized supervised SVM classification and spectral water indexes, this study introduces a novel approach employing unsupervised K-means clustering on water index images to delineate lake extents. The results reveal a continuous reduction in water coverage over the past five years, a trend not captured in the earlier study. Specifically, from 2019 to 2023, Lake Burdur experienced a notable 10.3% decrease in classified water area.

In comparison, Sarp and Ozcelik observed a 20% decline from 1987 to 2000 and a further 10% from 2000 to 2011. The higher temporal resolution in the current analysis provides fresh evidence of yearly fluctuations, underscoring the influence of drought conditions on the lake's size.

Overall, the utilization of unsupervised learning presents a novel technique for detecting changes in water bodies over time. The ongoing decline in Lake Burdur's water coverage highlighted in this study underscores the importance of frequent monitoring to track variations in response to climatic events. The contributions of this research include recent trends in water coverage and an enhanced methodology for assessing changes over multiple time periods.

4 Conclusions

This study presented a new methodology for quantifying drought impacts on lake water availability using multi-temporal Sentinel-2 analysis over Burdur Lake from 2019 to 2023. By combining widely used spectral water indices, binary masking techniques, and K-means classification, the approach effectively delineated and characterized a 10.3% decline in total lake water extent across the 5-year monitoring period.

The observed trend of decreasing water coverage signifies falling lake water availability, likely driven by shifting precipitation patterns and increasing evapotranspiration rates as regional warming accelerates. Operationally updated satellite measurements classified with machine learning algorithms can provide vital data to inform local water management policies amid more extreme, prolonged droughts.

As demonstrated in Burdur Lake, integrating Earth observations with water extraction methods can generate valuable time series analytics on inland water body variability in drylands worldwide. The framework's quantification of a full 10.3% reduction in lake area from 2019-2023 supports concerning conclusions of significant climate change impacts already materializing. More work must be done to monitor and conserve vulnerable water supplies as drought risk escalates.

In conclusion, the framework's analysis shows a reduction of 10.3% in lake area from 2019-2023, indicating significant impacts of climate change. This is consistent with previous studies by Sarp and Ozcelik, who observed a decline of 20% from 1987 to 2000 and a further 10% from 2000 to 2011. The current analysis provides new evidence of yearly fluctuations, highlighting the impact of drought conditions on the lake's size. These findings highlight the

need for increased efforts to monitor and preserve at-risk water supplies as the risk of drought intensifies.

While powerful for retrospective analysis, pairing the demonstrated methodology with forecast data and consumption metrics could strengthen capabilities for predictive modelling scenarios to guide mitigation planning. This could aid stakeholders in protecting Burdur Lake as an essential ecosystem service under acute climate uncertainty moving forward over both near- and long-term horizons. The tools and Earth observation assets exist for science-based action.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 9%

References

- [1] Y. O. Ouma and R. Tateishi, A water index for rapid mapping of shoreline changes of five East African Rift Valley lakes: an empirical analysis using Landsat TM and ETM+ data, *Int J Remote Sens*, vol. 27, no. 15, pp. 3153–3181, Aug. 2006, doi: [10.1080/01431160500309934](https://doi.org/10.1080/01431160500309934).
- [2] C. Giardino, M. Bresciani, P. Villa, and A. Martinelli, Application of Remote Sensing in Water Resource Management: The Case Study of Lake Trasimeno, Italy, *Water Resources Management*, vol. 24, no. 14, pp. 3885–3899, 2010, doi: [10.1007/s11269-010-9639-3](https://doi.org/10.1007/s11269-010-9639-3).
- [3] J. E. Pardo-Pascual, J. Almonacid-Caballer, L. A. Ruiz, and J. Palomar-Vázquez, Automatic extraction of shorelines from Landsat TM and ETM+ multi-temporal images with subpixel precision, *Remote Sens Environ*, vol. 123, pp. 1–11, Aug. 2012, doi: [10.1016/J.RSE.2012.02.024](https://doi.org/10.1016/J.RSE.2012.02.024).
- [4] J. H. Ryu, J. S. Won, and K. D. Min, Waterline extraction from Landsat TM data in a tidal flat: A case study in Gomso Bay, Korea, *Remote Sens Environ*, vol. 83, no. 3, pp. 442–456, Dec. 2002, doi: [10.1016/S0034-4257\(02\)00059-7](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(02)00059-7).
- [5] G. Sarp and M. Ozcelik, Water body extraction and change detection using time series: A case study of Lake Burdur, Turkey, *Journal of Taibah University for Science*, vol. 11, no. 3, pp. 381–391, 2017, doi: [10.1016/j.jtusci.2016.04.005](https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.04.005).
- [6] S. K. McFEETERS, The use of the Normalized Difference Water Index (NDWI) in the delineation of open water features, *Int J Remote Sens*, vol. 17, no. 7, pp. 1425–1432, May 1996, doi: [10.1080/01431169608948714](https://doi.org/10.1080/01431169608948714).
- [7] H. Xu, Modification of normalised difference water index (NDWI) to enhance open water features in remotely sensed imagery, *Int J Remote Sens*, vol. 27, no. 14, pp. 3025–3033, Jul. 2006, doi: [10.1080/01431160600589179](https://doi.org/10.1080/01431160600589179).
- [8] K. Rokni, A. Ahmad, A. Selamat, and S. Hazini, Water feature extraction and change detection using multitemporal landsat imagery, *Remote Sens (Basel)*,

- vol. 6, no. 5, pp. 4173–4189, 2014, doi: [10.3390/rs6054173](https://doi.org/10.3390/rs6054173).
- [9] H. Gao, C. Birkett, and D. P. Lettenmaier, Global monitoring of large reservoir storage from satellite remote sensing, *Water Resour Res*, vol. 48, no. 9, 2012, doi: [10.1029/2012WR012063](https://doi.org/10.1029/2012WR012063).
- [10] W. Sun, B. Du, and S. Xiong, Quantifying sub-pixel surface water coverage in urban environments using low-albedo fraction from Landsat Imagery, *Remote Sens (Basel)*, vol. 9, no. 5, May 2017, doi: [10.3390/rs9050428](https://doi.org/10.3390/rs9050428).
- [11] E. Firatli, A. Dervisoglu, N. Yagmur, N. Musaoglu, and A. Tanik, Spatio-temporal assessment of natural lakes in Turkey, *Earth Sci Inform*, vol. 15, no. 2, pp. 951–964, Jun. 2022, doi: [10.1007/s12145-022-00778-8](https://doi.org/10.1007/s12145-022-00778-8).
- [12] R. R. Colditz, C. Troche Souza, B. Vazquez, A. J. Wickel, and R. Ressler, Analysis of optimal thresholds for identification of open water using MODIS-derived spectral indices for two coastal wetland systems in Mexico, *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, vol. 70, pp. 13–24, Aug. 2018, doi: [10.1016/j.jag.2018.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.03.008).
- [13] G. L. Feyisa, H. Meilby, R. Fensholt, and S. R. Proud, Automated Water Extraction Index: A new technique for surface water mapping using Landsat imagery, *Remote Sens Environ*, vol. 140, pp. 23–35, Jan. 2014, doi: [10.1016/j.rse.2013.08.029](https://doi.org/10.1016/j.rse.2013.08.029).
- [14] W. Li et al., A comparison of land surface water mapping using the normalized difference water index from TM, ETM+ and ALI, *Remote Sens (Basel)*, vol. 5, no. 11, pp. 5530–5549, 2013, doi: [10.3390/rs5115530](https://doi.org/10.3390/rs5115530).
- [15] Y. Han et al., Water distribution based on SAR and optical data to improve hazard mapping, *Environ Res*, vol. 235, Oct. 2023, doi: [10.1016/j.envres.2023.116694](https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116694).
- [16] Y. Du, Y. Zhang, F. Ling, Q. Wang, W. Li, and X. Li, Water bodies' mapping from Sentinel-2 imagery with Modified Normalized Difference Water Index at 10-m spatial resolution produced by sharpening the swir band, *Remote Sens (Basel)*, vol. 8, no. 4, 2016, doi: [10.3390/rs8040354](https://doi.org/10.3390/rs8040354).
- [17] A. A. Davrawalska, Drought Monitoring with Sentinel-2 Case study: Western Cape Province, 2015-2020 training KIT-HYDR03, Nov. 2021. [Online]. Available: <https://rus-copernicus.eu/portal/the-rus-library/learn->
- [18] U. H. Atasever, A novel unsupervised change detection approach based on reconstruction independent component analysis and ABC-Kmeans clustering for environmental monitoring, *Environ Monit Assess*, vol. 191, no. 7, Jul. 2019, doi: [10.1007/s10661-019-7591-0](https://doi.org/10.1007/s10661-019-7591-0).

Appendix

A. Software Tools and Data Source

This study exclusively utilized free-source software tools for data processing and analysis:

- Sentinel Application Platform (SNAP) Desktop: Employed for importing, preprocessing, and initial analysis of Sentinel-2 images.
- QGIS (Quantum Geographic Information System): Utilized for clipping the water mask image and manual removal of unwanted pixels.
- Visual Studio Code: Employed for coding and implementing the K-Means clustering algorithm.

B. Data Acquisition

- The Sentinel-2 satellite imagery for this study was obtained from the Copernicus Open Access Hub [11]. The images cover the period from 2019 to 2023 and were downloaded using the Copernicus Data Browser: <https://dataspace.copernicus.eu/browser>.

C. Code Implementation

- This study presents the implementation and analysis of K-Means clustering using (Python 3.12) by (Visual Studio Code 1.84.2) in (Windows 11 Home 23H2) as coded here: <https://github.com/raein/Drought-Monitoring-in-Burdur-Lake-Turkey-with-Water-Mask-using-K-Means-Clustering-.git>.





Çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesine göre detaylı başarımlar analizi

The detailed performance analysis of online censoring-based CLMK algorithms with step size, forgetting factor, and filter order

Buket Çolak Güvenç^{1,*} , Engin Cemal Mengüç² 

^{1,2} Kayseri Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 38280, Kayseri Türkiye

Öz

Kompleks-değerli en küçük kurtosis tabanlı (complex-valued least mean kurtosis, CLMK) algoritmalar sağladığı avantajlar nedeniyle son zamanlarda literatürde oldukça popüler bir hale gelmiştir. Bu çalışmada, literatürde daha önce Çolak Güvenç ve Mengüç tarafından önerilen çevrim içi sansürleme tabanlı OC-CLMK, OC-ACLМК, ROC-CLMK ve ROC-ACLМК algoritmalarının adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesine göre detaylı başarımlar analizi sunulmuştur. İlk olarak, bu çalışmada yapılan başarımlar analizi, algoritmaların önerildiği çalışmada kullanılan sistem tanımlama probleminde ait iki farklı senaryo üzerinde birbirinden farklı değerlere sahip parametre aralıklarında ve üç farklı sansürleme oranına göre kıyaslanarak yapılmıştır. Ardından, önerilen çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının bu önemli parametrelere olan duyarlılığı kararlı-durum ortalama kare hata (steady-state mean square error, SS-MSE) olarak verilmiştir. Böylece, çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının son kullanıcılarına hangi parametre sınırları içinde çalışması gerektiğine ilişkin yol gösterici bir çalışma sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Parametre analizi, Çevrim içi sansürleme, Kompleks-değerli en küçük kurtosis

1 Giriş

Son zamanlarda, kompleks-değerli en küçük kurtosis (complex-valued least mean kurtosis, CLMK) tabanlı örneğin; CLMK [1] ve artırılmış CLMK [2] (augmented CLMK, ACLМК) gibi algoritmalar, kompleks-değerli sinyal işleme alanında sundukları avantajlar sayesinde büyük ilgi görmektedir. Bu algoritmalar, çeşitli gürültü sinyallerine karşı sağladıkları güçlü gürbüzlük, üstün yakınsama ve kararlı-durum başarımları sayesinde sistem tanımlama, asenkron motorun parametre kestirimi, üç fazlı güç sistemlerinin frekans kestirimi, gerçek dünya sinyallerinin bir-adım-ileri tahmini ve lineer olmayan adaptif filtreleme gibi pek çok mühendislik alanında etkili bir şekilde kullanılmaktadır [1-8]. Literatürdeki artan bu popülerliğin nedeni, CLMK tabanlı algoritmaların en küçük ortalama kurtosis (least mean kurtosis, LMK) algoritmasına benzer bir

Abstract

Recently, complex-valued least mean kurtosis (CLMK) algorithms have become highly popular in the literature due to the advantages they offer. This study provides a detailed performance analysis of OC-CLMK, OC-ACLМК, ROC-CLMK, and ROC-ACLМК algorithms previously proposed by Çolak Güvenç and Mengüç, focusing on step size, forgetting factor, and filter order. Firstly, the performance analysis in this study is made by comparing parameter ranges with different values and three different censoring ratios on two different scenarios of the system identification problem used in the study in which the algorithms were proposed. Then, the dependencies of the proposed online censoring-based CLMK algorithms to these crucial parameters is presented in terms of steady-state mean square error (SS-MSE). Thus, a guiding study is presented to the end-users of online censoring-based CLMK algorithms regarding the parameter limits within which they should be worked.

Keywords: Parameter analysis, Online censoring, Complex-valued least mean kurtosis

şekilde maliyet fonksiyonu olarak kompleks düzlemde tanımlanan hata sinyalinin kurtosisini minimize etmeye odaklanmalıdır [9]. Hatanın ikinci ve dördüncü dereceden kümülanlarını içeren bu kurtosis tabanlı maliyet fonksiyonu, CLMK ve ACLМК gibi algoritmaların, sıfır ortalamalı Gauss ortamları için sistem uyumsuzluğundan, ölçüm gürültüsünü ayırmasını ve Gauss olmayan gürültü sinyalleri için oldukça iyi bir başarımlar göstermesini sağlar [2], [7], [9-13]. Bunlara ek olarak, CLMK algoritması [1], kesin lineer (strictly linear, SL) model yapısı nedeniyle dairesel kompleks-değerli verilerin işlenmesine izin verir. Öte yandan, ACLМК algoritması [2], geniş lineer (WL) modelde bulunmakta olup, artırılmış istatistikler göz önünde bulundurularak tanımlanmıştır. Bu nedenle, tüm ikinci dereceden istatistiksel özellikleri içermekte ve dairesel

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: buketguvenc@kayseri.edu.tr (B. Çolak Güvenç)
Geliş / Received: 15.03.2024 Kabul / Accepted: 16.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1453683

olmayan kompleks değerli verilerin yanı sıra dairesel verilerin işlenmesine de izin vermektedir [14].

CLMK tabanlı algoritmalar literatürde yalnızca en yalın haliyle CLMK ve ACLMK algoritmaları olarak karşımıza çıkmamaktadır. Son günlerde, büyük verinin hemen her alanda işleme gerekliliğiyle birlikte çevrim içi sansürleme stratejisi (online censoring strategy, OC strategy) tabanlı CLMK algoritmaları Çolak Güvenç ve Mengüç tarafından [15]'te tasarlanmıştır. İlgili çalışmada [15], bu algoritmalar çevrim içi sansürleme tabanlı en küçük ortalama kurtosis (OC based complex-valued least mean kurtosis, OC-CLMK) ve çevrim içi sansürleme tabanlı artırılmış en küçük ortalama kurtosis (OC based augmented CLMK, OC-ACLMK) olarak isimlendirilmiştir. Bu yeni algoritmalar, OC stratejisi [16-27] sayesinde büyük-ölçekli veri kümelerinin içerisinde en bilgilendirici verileri işlemek için seçerken, daha az bilgilendirici veriyi sansürlemek üzerine tasarlanmıştır. Böylece, OC tabanlı CLMK algoritmaları, başarımı ciddi anlamda azaltmadan daha az veri işleme ve depolama maliyeti gibi avantajlarla algoritma kullanıcılarına hizmet eder. Ancak, OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları olası aykırı değerleri dikkate alan algoritmalar olmadığından, [15]'teki çalışmada aykırı değerleri dikkate alan gürbüz OC-CLMK (robust OC-CLMK, ROC-CLMK) ve gürbüz OC-ACLMK (robust OC-ACLMK, ROC-ACLMK) algoritmaları da önerilmiştir. Önerilen OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının başarımları analiz sistem tanımlama ve regresyon problemleri üzerinde [15]'te test edilirken, algoritmaların ait başarımlarının adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesi gibi önemli parametrelere bağımlılığı gösterilmemiştir. Ancak, bu algoritmaların başarımı test edilirken parametre bağımlılıkları dikkate değer bir konudur ve özellikle adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesi gibi temel parametrelerle algoritmaların başarımı ile yakından ilişkilidir. Çünkü, adım büyüklüğü, algoritmaların güncelleme hızını, unutma faktörü geçmiş bilgilerin ne kadar önemli olduğunu ve filtre derecesi ise algoritmaların karmaşıklığını ve adaptasyon yeteneklerini belirler. Bu parametreler arasındaki denge, algoritmaların genel başarımını belirlerken, spesifik uygulama senaryolarına bağlı olarak optimal değerlerin bulunması ve ayarlanması algoritma kullanıcıları için oldukça önemlidir. Bu nedenle, [15]'te önerilen algoritmaların etkili bir şekilde kullanılabilmesi için bahsi geçen önemli parametrelere göre detaylı bir analiz gereklidir.

Bu çalışmada, [15]'te önerilen çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının farklı değerlerdeki adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesine göre başarımlarını analiz detaylı bir şekilde sunulmuştur. Öncelikle, [15]'te önerilen OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarının başarımlarını analizleri yine [15]'te sistem tanımlama problemleri için kurgulanmış olan *Senaryo 1* üzerinde klasik versiyonları olan CLMK ve ACLMK algoritmaları ile kıyaslanarak detaylı bir şekilde yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar, adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesine göre yapılmış ve algoritmaların başarımları ortalaması alınmış kararlı-durum ortalama kare hata (averaged steady-state mean square error, averaged SS-MSE) dB cinsinden sunulmuştur.

Ardından, önerilen ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının başarımları, [15]'te belirlenen *Senaryo 2*'deki aykırı değerler içeren sistem tanımlama problemleri üzerinde değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler, farklı adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecelerine bağlı olarak yapılmış ve önerilen algoritmaların başarımları OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarıyla karşılaştırılarak SS-MSE (dB) olarak üç farklı sansürleme oranına göre detaylı bir şekilde sunulmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma, Çolak Güvenç ve Mengüç tarafından [15]'te önerilen OC tabanlı CLMK algoritmalarının adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesi gibi önemli parametrelere olan duyarlılığını SS-MSE (dB) olarak sunarak, algoritma kullanıcılarına hangi parametre sınırları içinde çalışmalarının uygun olduğu konusunda rehberlik sağlamıştır.

2 Materyal ve metod

2.1 Kompleks düzlemde OC stratejisi

Herhangi bir veri kümesinde beklenen akış sinyali d_k için genel OC kuralı [16] şu şekilde tanımlanabilir:

$$z_k := \begin{cases} \circ, & d_k \in C_k \\ 0, & \text{aksi durum} \end{cases} \quad (1)$$

burada \circ ifadesi; k 'inci veri örneğinin sansürlenmesi durumunda bilinmeyen bir değeri temsil eder. **Denklem (1)**'de kompleks C_k kümesi için $d_k \in C_k$ olduğu varsayılır, aksi durumda d_k , yok sayılır. Verilen herhangi bir $\{z_i, \mathbf{u}_i\}_{i=1}^k$ veri kümesi için amacımız iletim, depolama ve veri işleme maliyetlerini en aza indirerek kompleks düzlemde yinelemeli bir şekilde optimum ağırlık katsayısı \mathbf{w}_o 'ı adaptif bir şekilde belirlemektir [16]. Bu amacı adaptif sinyal işleme problemlerinde başarılı bir şekilde yerine getirmek için, **Denklem (1)** aşağıdaki forma dönüştürülür [16]:

$$(z_k, c_k) := \begin{cases} (d_k, 0), & \text{eğer } |e_k| \geq \sigma_v \tau_k \\ (\circ, 1), & \text{aksi durum} \end{cases} \quad (2)$$

burada c_k , $\tau > 0$ ve σ_v sırasıyla ikili sansürleme değişkenini, sansürleme eşiğini ve v_k 'nin standart sapmasını temsil etmektedir. **Denklem (2)**'de $c_k = 1$ ise d_k daha az bilgi verici veri olarak kabul edilir ve herhangi bir işleme tabii tutulmadan sansürlenir. Öte yandan, $c_k = 0$ ise d_k bilgilendirici veri olarak kabul edilir ve doğrudan işlemek için kullanılır. Kompleks düzlemde hedef sansürleme oranına $P_{ce} = (K - p) / K$ 'ye ulaşmak için, sansürleme eşiği τ 'nin şu şekilde seçilmesi gerekir [18]:

$$\tau = \sqrt{\ln \left(\frac{1}{1 - P_{ce}} \right)} \quad (3)$$

burada p ve K sırasıyla bilgilendirici (sansürlenmemiş) veri sayısı ve toplam veri sayısıdır.

2.2 OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK VE ROC-ACLMK algoritmaları

Bu bölümde, daha önce literatürde [15]'te sunulmuş ve bu çalışmada ise detaylı parametre analizi yapılan OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının matematiksel yapısından kısaca bahsedilecektir.

OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları, hem OC stratejisinden hem de kurtosise dayalı maliyet fonksiyonundan akıllıca yararlanmak için, Denklem (4)'de tanımlanmış kesilmiş maliyet fonksiyonu $J_{1,k}^{(\tau)}$ 'yi kullanır:

$$J_{1,k}^{(\tau)} := \begin{cases} 3E^2\{|e_k|^2\} - E\{|e_k|^4\}, & \text{eğer } |e_k| \geq \tau\sigma_v \\ 0, & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v. \end{cases} \quad (4)$$

$J_{1,k}$ maliyet fonksiyonu, stokastik gradyent iniş kuralı yardımıyla aşağıdaki gibi minimize edilir:

$$\mathbf{w}_{k+1} := \begin{cases} \mathbf{w}_k - \mu \hat{\nabla}_{\mathbf{w}} J_{1,k}^{(\tau)}, & \text{eğer } |e_k| \geq \tau\sigma_v \\ \mathbf{w}_k, & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v \end{cases} \quad (5)$$

burada μ adım büyüklüğüdür.

Gradyan $\hat{\nabla}_{\mathbf{w}} J_{1,k} \in \mathbb{C}^R$ analiz yardımıyla aşağıdaki şekilde hesaplanır [15]:

$$\hat{\nabla}_{\mathbf{w}} J_{1,k} = -4(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{u}_k^* \quad (6)$$

burada hata sinyalinin varyansı $\hat{p}_k = E\{e_k e_k^*\}$. Son olarak, Denklem (6), Denklem (5)'te yerine yazıldığına OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarına ait güncelleme kuralının kompakt formu elde edilir:

$$\mathbf{w}_{k+1} := \begin{cases} \mathbf{w}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{u}_k^*, & \text{eğer } |e_k| \geq \tau\sigma_v \\ \mathbf{w}_k, & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v. \end{cases} \quad (7)$$

Kompakt formdaki ağırlık güncelleme kuralı OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları için geçerlidir. OC-CLMK için optimum ağırlık katsayısı $\mathbf{w}_o = \mathbf{h}_o \in \mathbb{C}^{2N \times 1}$, giriş vektörü $\mathbf{u}_k = \mathbf{x}_k \in \mathbb{C}^{N \times 1}$ ve ağırlık güncelleme kuralı Denklem (8)'deki gibi sadeleşir:

$$\mathbf{h}_{k+1} := \begin{cases} \mathbf{h}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{x}_k^*, & \text{eğer } |e_k| \geq \tau\sigma_v \\ \mathbf{h}_k, & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v. \end{cases} \quad (8)$$

OC-ACLMK için ise ağırlık katsayısı vektörü $\mathbf{w}_k = [\mathbf{h}_k^T, \mathbf{g}_k^T]^T \in \mathbb{C}^{2N \times 1}$ ve $\mathbf{u}_k = [\mathbf{x}_k^T, \mathbf{x}_k^T]^T \in \mathbb{C}^{2N \times 1}$, dir ve

burada \mathbf{h}_k ve \mathbf{g}_k sırasıyla standart ve eşlenik ağırlık vektörlerini temsil etmektedir. OC-ACLMK'ya ağırlık güncelleme kuralı Denklem (9)'deki gibi sadeleşir:

$$\text{Eğer } |e_n| \geq \tau\hat{\sigma}_{v,k}, \begin{cases} \mathbf{h}_{k+1} := \mathbf{h}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{x}_k^* \\ \mathbf{g}_{k+1} := \mathbf{g}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{x}_k \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{Eğer } |e_k| < \tau\hat{\sigma}_{v,k}, \begin{cases} \mathbf{h}_{k+1} := \mathbf{h}_k \\ \mathbf{g}_{k+1} := \mathbf{g}_k \end{cases}$$

OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları için OC kuralı, aykırı değerleri göz ardı ederken nispeten daha yüksek bilgi içeriğine sahip verileri dinamik olarak seçmek için formüle edilmiştir. Sonuç olarak, bu algoritmalar bilgilendirici veriler ile aykırı değerler arasında ayırım yapamaz, bu da aykırı değerler mevcut olduğunda algoritmaların başarımlarında önemli bir düşüşe neden olur. Aykırı değerlerin etkisine karşı koymak için, Denklem (2)'de sunulan OC kuralını gürbüz hale getirmek aşağıdaki gibi yeniden formüle edilebilir:

$$(c_k, c_o) = \begin{cases} (1, 0), & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v \\ (0, 0), & \text{eğer } \tau\sigma_v < |e_k| < \tau^o\sigma_v \\ (0, 1), & \text{eğer } |e_k| \geq \tau^o\sigma_v \end{cases} \quad (10)$$

burada $\tau^o > \tau$ olup, c_k^o aykırı değerleri tespit etmek için sırasıyla ikinci eşik değerini ve ikinci sansürleme değişkenini temsil etmektedir.

Denklem (2)'ye ek olarak, Denklem (10)'de, c_k^o muhtemel aykırı değerleri sansürlemek için tetiklenir, bu aşamada $|e_k| \geq \tau^o\sigma_v$ olursa, çıkış y_k tamamen göz ardı edilir. Ardından, Denklem (10) $J_{1,k}$ ile birleştirilerek, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmaları için gürbüz kesilmiş maliyet fonksiyonu $J_{2,k}^{(\tau)}$, Denklem (11)'deki gibi elde edilir:

$$J_{2,k}^{(\tau)} := \begin{cases} 3E^2\{|e_k|^2\} - E\{|e_k|^4\}, & \text{eğer } \tau\sigma_v \leq |e_k| < \tau^o\sigma_v \\ 0, & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v. \end{cases} \quad (11)$$

Denklem (11), (4) gibi minimize edildiğinde [15], ROC-CLMK'nin ağırlık güncelleme kuralı aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\mathbf{h}_{k+1} := \begin{cases} \mathbf{h}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{x}_k^*, & \text{eğer } \tau\sigma_v \leq |e_k| < \tau^o\sigma_v \\ \mathbf{h}_k, & \text{eğer } |e_k| < \tau\sigma_v \end{cases} \quad (12)$$

Öte yandan, ROC-ACLMK'ya ait güncelleme kuralı ise Denklem (13)'deki gibidir:

$$\begin{aligned} \text{Eğer } \tau\hat{\sigma}_v \leq |e_n| < \tau^o\hat{\sigma}_v, & \begin{cases} \mathbf{h}_{k+1} := \mathbf{h}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{x}_k^* \\ \mathbf{g}_{k+1} := \mathbf{g}_k + \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)e_k \mathbf{x}_k \end{cases} \\ \text{Eğer } |e_k| < \tau\hat{\sigma}_v, & \begin{cases} \mathbf{h}_{k+1} := \mathbf{h}_k \\ \mathbf{g}_{k+1} := \mathbf{g}_k \end{cases} \end{aligned} \quad (13)$$

burada $\mu_k = \mu(3\hat{p}_k - |e_k|^2)$. [15]'te önerilen tüm algoritmalar için \hat{p}_k , yanlı kestirim kullanılarak yinelemeli olarak belirlenebilir, $\hat{p}_k = \beta\hat{p}_{k-1} + e_k e_k^*$, burada $0 < \beta < 1$ unutma faktörüdür. Kararlılığı sağlamak için \hat{p}_k yeterince büyük bir pozitif sabit p_{max} ile kontrol edilebilir:

$$\hat{p}_k := \begin{cases} \beta\hat{p}_{k-1} + |e_k|^2, & \text{eğer } \hat{p}_{k-1} < p_{max} \\ p_{max}, & \text{aksi durumda.} \end{cases} \quad (14)$$

Açıklama 1: Çolak Güvenç ve Mengüç [15]'teki çalışmada Denklem (15)'deki OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları, adım boyutu parametreleri aşağıdaki koşulu karşılıyorsa Lyapunov anlamında asimptotik olarak kararlıdır önerisini sunmuş ve ispatlamıştır:

$$0 < \mu < \frac{2}{(1 - P_{ce})\sigma_v^2 \left(\frac{2 + \beta}{1 - \beta} \right) \sup_{k \geq 0} \|\mathbf{u}_k\|_2^2} \quad (15)$$

burada OC-CLMK için $\mathbf{u}_k = \mathbf{x}_k \in \mathbb{C}^{N \times 1}$ ve OC-ACLMK için $\mathbf{u}_k = [\mathbf{x}_k^T, \mathbf{x}_k^T]^T \in \mathbb{C}^{2N \times 1}$ olarak alınır. Aynı durum, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmaları için de geçerlidir.

Açıklama 2: Gürültü sinyalinin standart sapması σ_v gerçek zamanlı uygulamalar için özyinelemeli olarak Denklem (16) kullanılarak hesaplanabilir:

$$\hat{\sigma}_{v,k}^2 = \rho\hat{\sigma}_{v,k-1}^2 + (1 - \rho)|e_k|^2 \quad (16)$$

burada $\rho \in (0, 1)$ ifadesi unutma faktörüdür.

Denklem (15) incelendiğinde, OC-CLMK ve ROC-CLMK algoritmasının, OC-ACLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarına göre iki katı daha fazla μ sınıra sahip olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle, kararlılık sınırları, OC-ACLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının OC-CLMK ve ROC-CLMK algoritmalarına kıyasla iki katı daha fazla filtre derecesiyle kompleks düzlemde çalıştığını göstermektedir. Ayrıca, Denklem (15)'ten görüldüğü üzere μ üst sınırının β , P_{ce} , giriş sinyaline ve gürültünün varyansına bağlıdır. Dolayısıyla, algoritmanın kararlılık sınırı μ , β , P_{ce} ve N değerlerine bağlıdır. Bu durum, bu çalışmada farklı P_{ce} değerlerinde μ , β , N parametresi analizinin ne kadar önemli olduğunu gösterir niteliktedir.

3 Benzetim sonuçları

Bu bölümde, daha önce [15]'te önerilen OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının parametre değişimine göre detaylı başarımları analiz, yine [15]'te kurgulanan iki farklı senaryo üzerinde yapılmıştır ve analiz şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- *Senaryo 1*'de adım büyüklüğü μ , unutma faktörü β ve filtre derecesi N parametreleri birbirinden farklı değerlere kurularak OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarının MSE (dB) başarımları klasik versiyonları ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma yapılırken sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ olarak üç farklı oranda seçilmiştir.
- *Senaryo 2*'de adım büyüklüğü μ , unutma faktörü β ve filtre derecesi N parametreleri birbirinden farklı değerlere kurularak ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının MSE (dB) başarımları OC tabanlı versiyonları ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma yapılırken sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ olarak üç farklı oranda seçilmiştir.

3.1 Parametre değişimine göre başarımları analizi: senaryo 1 (Aykırı değerler olmadan sistem tanımlama)

Daha önce önerilen algoritmaların başarımlarını test etmek için [15]'te kurgulanan *Senaryo 1*'e ait büyük-ölçekli bilinmeyen sistem, $K = 200000$ örnek içeren zamanla değişen bir sistemdir. Bu sistem:

- $0 < k < 100000$ için bir SL modeline ve $100000 \leq k \leq 200000$ için bir WL modeline dayanmaktadır.
- 512 rastgele üretilen ağırlık katsayısına sahip bilinmeyen sistem, kompleks-değerli çift beyaz dairesel giriş sinyali $x_k \sim \mathcal{N}(0, 1)$ ile beslenir.
- Kompleks-değerli çift beyaz dairesel ölçüm gürültüsü $v_k \sim \mathcal{N}(0, 0.01)$ tarafından bozulur.
- Sonuçlar, 200 bağımsız denemenin ortalamasıdır. [15]'teki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:
- CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLMK için $\mu = 3 \times 10^{-8}$, $\beta = 0.9999$, $\rho = 0.99$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve filtre derecesi $N = 512$ olarak seçilmiştir.

Bu bölümde ise *Senaryo 1*'e ait sistem üzerinde, adım büyüklüğü μ birbirinden farklı 14 değere, unutma faktörü β birbirinden farklı 10 değere, filtre derecesi N birbirinden farklı 15 değere kurularak OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarının ortalama SS-MSE (dB) cinsinden başarımları klasik versiyonları olan CLMK ve ACLMK algoritmaları ile karşılaştırılmıştır. Farklı parametre aralıklarında, SS-MSE (dB) başarımlarının değişimini detaylı bir şekilde incelemek hedeflenmiştir. Başarımların analizinin daha anlaşılır olması için ilk 100000 iterasyon aralığı ve 100000-200000 iterasyon aralığı için SS-MSE (dB)

başarımları sırasıyla $SS-MSE_1$ ve $SS-MSE_2$ olarak adlandırılmıştır. $SS-MSE$ değerleri, her bilinmeyen sistem için son 70000 verinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu karşılaştırma yapılırken sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ olarak üç farklı oranda seçilmiştir.

3.1.1 Adım büyüklüğü parametresi μ değişiminin $SS-MSE$ (dB) başarımı üzerindeki etkisi: Senaryo 1

Adım büyüklüğü parametresi değişiminin MSE (dB) başarımı üzerindeki etkisini daha net görmek amacıyla Senaryo 1'deki sistem kurgusu aynı biçimde kullanılarak yalnızca adım büyüklüğü μ aşağıdaki gibi 14 farklı değere kurulmuş, böylece birbirinden farklı μ değerleri için algoritmaların MSE (dB) başarımları gözlemlenmiştir.

$$\mu = [0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1, 3, 5, 7, 10, 50, 100, 150, 200] \times 10^{-8}$$

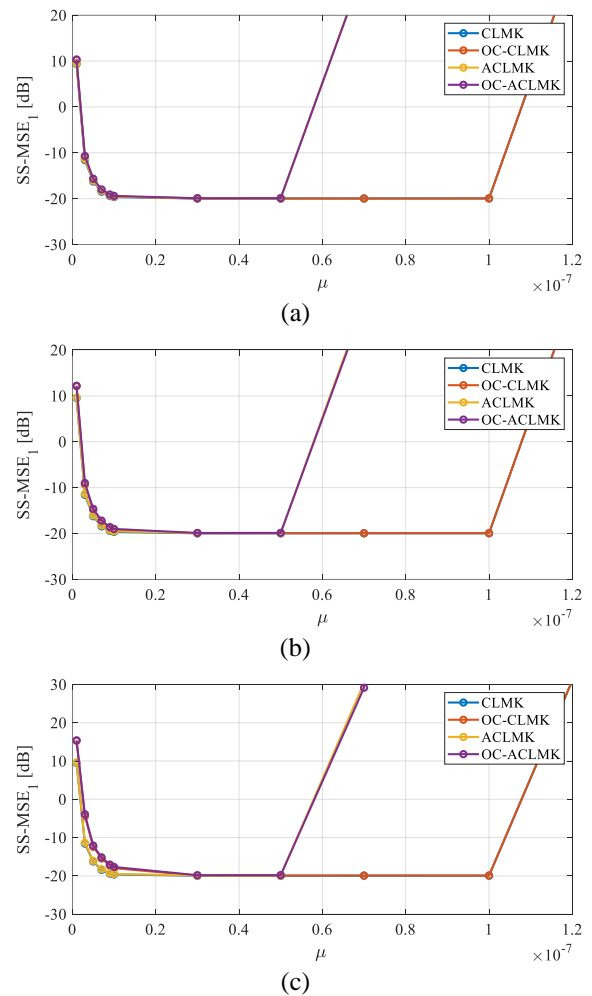
Hatırlatma: [15]'teki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

- CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLKM için $\mu = 3 \times 10^{-8}$, $\beta = 0.9999$, $\rho = 0.99$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve filtre derecesi $N = 512$ olarak seçilmiştir.

Şekil 1 ve 2'de sırasıyla CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLKM algoritmalarının farklı μ değerleri için $SS-MSE_1$ ve $SS-MSE_2$ başarımları sunulmuştur. 0 ile 100,000 arasında bilinmeyen büyük-ölçekli sistem dairesel bir yapıya sahiptir; yani SL modeldir [15]. Şekil 1'den de görüldüğü üzere, bütün algoritmalar (CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLKM), sistemin çıkışına eklenen gürültü sinyalinin varyansı olan -20 dB değeriyle oldukça benzer $SS-MSE$ değerleri üretmiştir. Bu durum, her üç sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ için de geçerlidir. Ayrıca, Şekil 1 incelendiğinde, OC-CLMK algoritmasının, OC-ACLKM algoritmasına göre iki katı daha fazla adım büyüklüğü μ parametresi sınıra sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun temel sebebi, Açıklama 1'de yer alan μ parametresi için kararlılık sınırları koşuludur. OC-ACLKM algoritması iki katı daha fazla filtre derecesiyle kompleks düzlemde çalıştığından, OC-CLMK algoritmasının kararlı olduğu adım büyüklüğü μ sınırının yarısı kadar bir sınırdan kararlı davranış sergilemektedir.

100000 ile 200000 arasında bilinmeyen büyük-ölçekli sistem dairesel olmayan bir yapıya sahiptir [15]; yani WL modeldir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere, ACLMK ve OC-ACLKM algoritmaları, sistemin çıkışına eklenen gürültü sinyalinin varyansı olan -20 dB değeriyle oldukça benzer $SS-MSE$ değeri üretirken, SL tabanlı CLMK ve OC-CLMK algoritmaları doğası gereği dairesel olmayan sistemlere optimal cevap veremediğinden bütün μ örneklerinde de yakınsayamamıştır. Ayrıca, bahsedilen kararlılık sınırları Şekil 2 için de geçerlidir.

Tüm bunlara ek olarak, [15]'te Senaryo 1 üzerinde yapılan daha önceki benzetim çalışmaları incelendiğinde, adım büyüklüğü parametresi tüm CLMK tabanlı algoritmalar için $\mu = 3 \times 10^{-8}$ olarak seçilmiştir. Ancak, Şekil 1 ve 2 incelendiğinde, OC-CLMK algoritmasının $\mu = [0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1, 3, 5, 7, 10] \times 10^{-8}$ ve OC-ACLKM algoritmasının $\mu = [0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1, 3, 5] \times 10^{-8}$ gibi geniş bir μ aralığında kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu benzetim çalışmaları, Açıklama 1'deki öneriyi kanıtlar nitelikte olup, OC-CLMK ve OC-ACLKM algoritmaları $\mu = 3 \times 10^{-8}$ dışındaki farklı μ aralıklarında da gerçek dünya problemlerine çözümler sunacaktır.



Şekil 1. Algoritmaların farklı μ değerleri için $SS-MSE_1$ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

3.1.2 Unutma faktörü parametresi β değişiminin $SS-MSE$ (dB) başarımı üzerindeki etkisi: Senaryo 1

Unutma faktörü parametresi değişiminin MSE (dB) başarımı üzerindeki etkisini daha net görmek amacıyla Senaryo 1'deki sistem kurgusu aynı biçimde kullanılarak

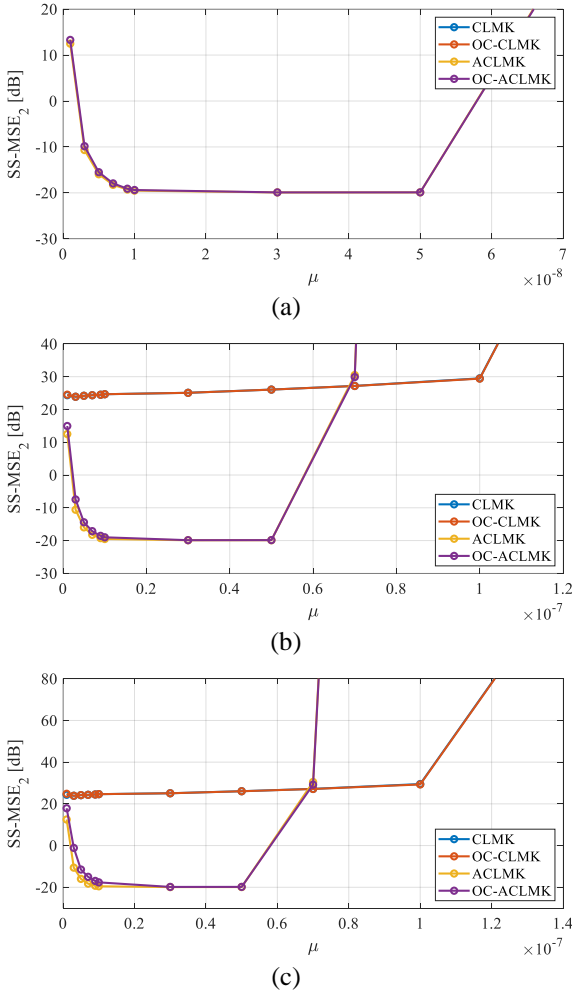
yalnızca unutm faktörü β aşağıdaki gibi 10 farklı değere kurulmuş, böylece birbirinden farklı β değerleri için algoritmaların MSE (dB) başarımları gözlemlenmiştir.

$$\beta = [0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 0.99, 0.999, 0.9995, 0.9999, 1]$$

Hatırlatma: [15]'teki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

- CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLKM için $\mu = 3 \times 10^{-8}$, $\beta = 0.9999$, $\rho = 0.99$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve filtre derecesi $N = 512$ olarak seçilmiştir.

Şekil 3 ve 4'te sırasıyla algoritmaların farklı β değerleri için SS-MSE₁ ve SS-MSE₂ başarımları sunulmuştur.



Şekil 2. Algoritmaların farklı μ değerleri için SS-MSE₂ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

Şekil 3'ten de görüldüğü üzere, bütün algoritmalar (CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLKM), sistemin

çıkışına eklenen gürültü sinyalinin varyansı olan -20 dB değerine $\beta = 0.9$ 'dan sonra yakınsamaya başlamıştır. Bu durum, her üç sansürleme oranı $P_{ce} = \%30$, $\%50$ ve $\%70$ için de geçerlidir. Şekil 4'ten de görüldüğü üzere, ACLMK ve OC-ACLKM algoritmaları, farklı β değerlerinde -20 dB değeriyle oldukça benzer SS-MSE değeri üretirken, SL tabanlı CLMK ve OC-CLMK algoritmaları doğası gereği dairesel olmayan sistemlere optimal cevap veremediğinden bütün unutm faktörü değerlerinde yakınsayamamıştır. Senaryo 1 üzerinde yapılan [15]'teki benzetim çalışmaları incelendiğinde, filtre derecesi tüm benzetim çalışmaları incelendiğinde, unutm faktörü parametresi tüm CLMK tabanlı algoritmalar için $\beta = 0.9999$ olarak seçilmiştir. Ancak, Şekil 3 incelediğinde ilk iterasyon aralığında tüm algoritmaların $\beta = 0.9$ değerinden sonra -20 dB'ye yaklaştığı, ikinci iterasyon aralığında da WL tabanlı ACLMK ve OC-ACLKM algoritmalarının $\beta = 0.9$ değerinden sonra -20 dB'ye yaklaştığı gözlemlenmiştir. Bu da algoritmaların geniş bir β aralığında kararlı olduğunu gösterir niteliktedir.

3.1.3 Filtre derecesi parametresi N değişiminin SS-MSE (dB) başarımları üzerindeki etkisi: Senaryo 1

Filtre derecesi N değişiminin MSE (dB) başarımları üzerindeki etkisini daha net görmek amacıyla Senaryo 1'deki sistem kurgusu aynı biçimde kullanılarak yalnızca filtre derecesi N aşağıdaki gibi 15 farklı değere kurulmuş, böylece birbirinden farklı N değerleri için algoritmaların MSE (dB) başarımları gözlemlenmiştir.

- $N = [16, 32, 64, 128, 256, 320, 384, 448, 512, 576, 640, 704, 768, 832, 1024]$

Hatırlatma: [15]'teki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

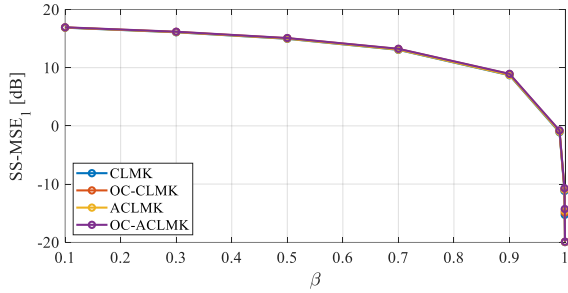
- CLMK, ACLMK, OC-CLMK ve OC-ACLKM için $\mu = 3 \times 10^{-8}$, $\beta = 0.9999$, $\rho = 0.99$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve filtre derecesi $N = 512$ olarak seçilmiştir.

Şekil 5 ve 6'da sırasıyla algoritmaların farklı N değerleri için SS-MSE₁ ve SS-MSE₂ başarımları sunulmuştur.

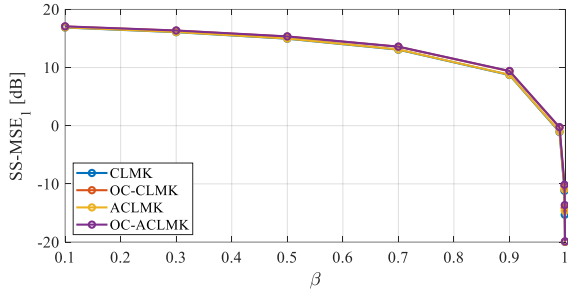
Senaryo 1 üzerinde yapılan [15]'teki benzetim çalışmaları incelendiğinde, filtre derecesi tüm CLMK tabanlı algoritmalar için $N = 512$ olarak seçilmiştir. Aynı senaryo üzerinde çalışıldığından ilk iterasyon aralığında tüm algoritmalar $N = 512$ değerine kadar kararlı davranış sergileyememiş, ancak $N = 512$ değerinden sonra -20 dB seviyesine yakınsamışlardır. Ayrıca, filtre derecesi arttıkça artırılmış istatistik tabanlı ACLMK ve OC-ACLKM algoritmaları -20 dB seviyesinden sapmaya başlamıştır. Bu durum, ACLMK ve OC-ACLKM algoritmalarının CLMK ve OC-CLMK algoritmalarına kıyasla iki katı fazla filtre

derecesiyle kompleks düzlemde çalışmasından kaynaklanmaktadır.

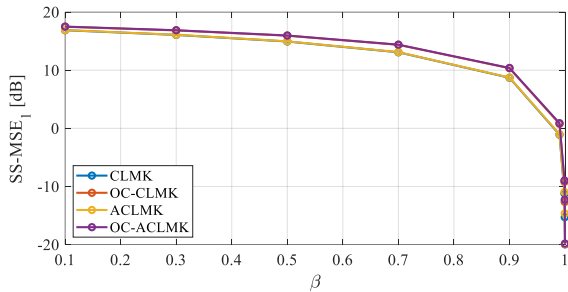
İkinci iterasyon aralığında (100000 ile 200000 arası) sistem WL modele sahip olduğundan, yalnızca artırılmış istatistik tabanlı algoritmalar $N = 512$ değerinden sonra -20 dB seviyesine yakınsamışlardır. CLMK ve OC-CLMK doğası gereği herhangi bir filtre derecesi değerinde -20 dB değerine yakınsayamamıştır.



(a)

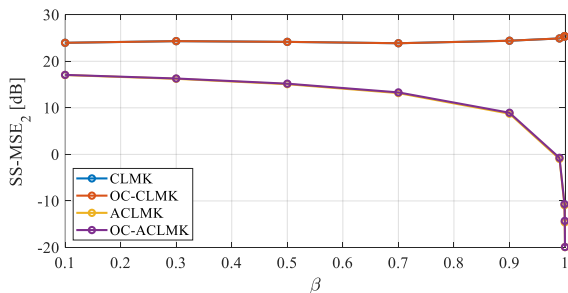


(b)

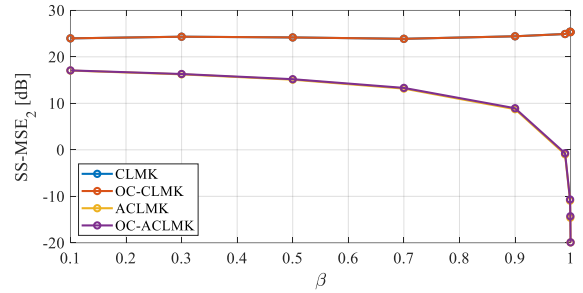


(c)

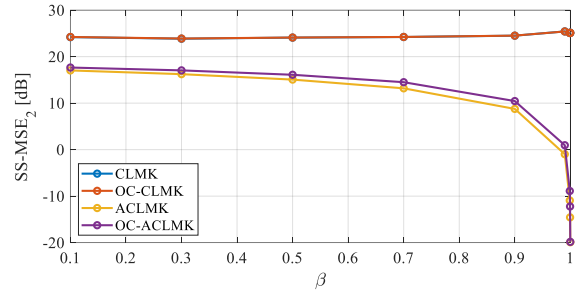
Şekil 3. Algoritmaların farklı β değerleri için $SS-MSE_1$ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. Algoritmaların farklı β değerleri için $SS-MSE_2$ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

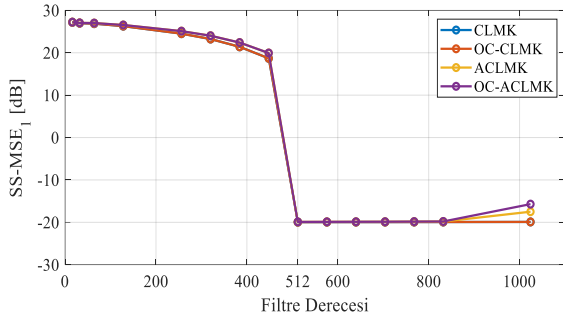
3.2 Parametre değişimine göre başarımların analizi: Senaryo 2 (Aykırı değerler içeren sistem tanımlama)

Bu bölümde, Senaryo 1'den farklı olarak bilinmeyen sistem rastgele aykırı değerler tarafından bozulan büyük-ölçekli bilinmeyen sistem, $K = 200000$ örnek içeren zamanla değişen bir sistem [15]'teki çalışmada yer alan Senaryo 2 kullanılmıştır. Bilinmeyen büyük-ölçekli sisteme ve [15]'teki Senaryo 2'ye ait özellikler aşağıda belirtilmiştir.

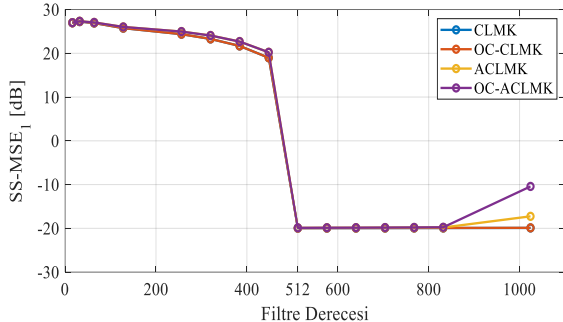
- 512 adet kompleks-değerli ağırlık katsayısı içeren zamanla değişen bir sistemdir.
- Senaryo 1'deki gibi, bu sistem 0 ile 100000 örnek arasında SL model, 100000 ile 200000 örnek arasında ise WL model davranışı sergilemektedir.
- Sistemin girişi, kompleks-değerli çift beyaz dairesel giriş sinyali $x_k \sim \mathcal{N}(0,1)$ ile beslenmiştir.
- Sistemin çıkışı ise kompleks-değerli çift beyaz dairesel gürültü sinyali $v_k \sim \mathcal{N}(0,0.01)$ ile bozulmuştur.
- Sistemin çıkışı aynı zamanda kompleks-değerli aykırı değer $o_k = \alpha_k \gamma_k$ ile bozulmuştur, burada $\alpha_k \sim \text{Bernoulli}(0.0005)$ ve $\gamma_k \sim \mathcal{N}(0,10)$ 'dir.
- Benzetimde kullanılan OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarında filtre yapısı olarak FIR yapısı kullanılmıştır.
- Sonuçlar 200 bağımsız denemenin topluluk ortalaması olarak sunulmuştur.

Daha önceki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

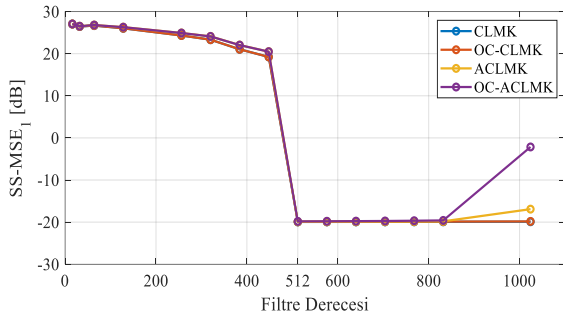
- OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK için $\mu = 2 \times 10^{-8}$, $\rho = 0.95$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve $\tau^o = 2.5$ olarak seçilmiştir.



(a)



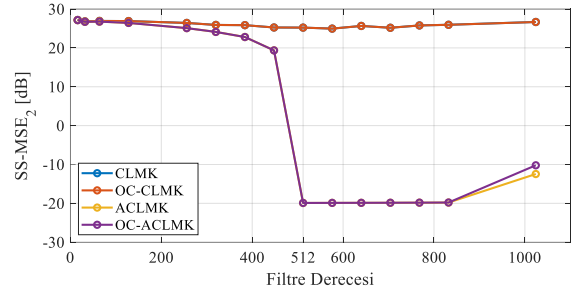
(b)



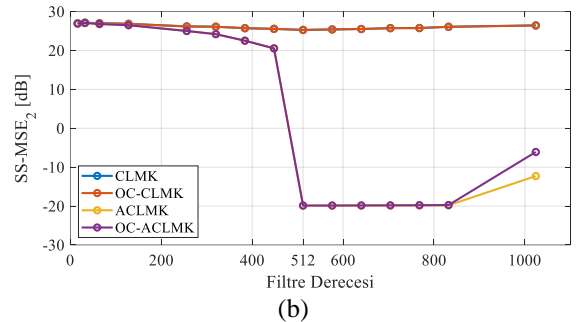
(c)

Şekil 5. Algoritmaların farklı filtre derecesi değerleri için SS-MSE₁ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

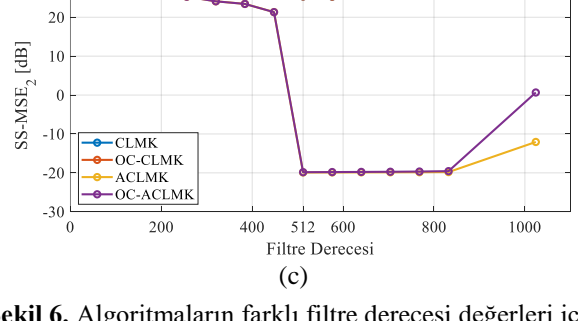
Bu bölümde ise *Senaryo 2*'e ait sistem üzerinde, adım büyüklüğü μ birbirinden farklı 14 değere, unutm faktörü β birbirinden farklı 10 değere, filtre derecesi N birbirinden farklı 15 değere kurulurak ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının ortalama kalıcı durum ortalama kare hata (steady-state mean square error, SS-MSE) dB cinsinden başarımları çevrim içi versiyonları olan OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları ile karşılaştırılmıştır. Farklı parametre aralıklarında, SS-MSE (dB) başarımının değişimini detaylı bir şekilde incelemek hedeflenmiştir. Başarım analizinin daha anlaşılır olması için ilk 100,000 iterasyon aralığı ve 100,000-200,000 iterasyon aralığı için SS-MSE (dB) başarımları sırasıyla *Senaryo 1*'deki gibi SS-MSE₁ ve SS-MSE₂ olarak adlandırılmıştır. SS-MSE değerleri, her bilinmeyen sistem için son 70,000 verinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu karşılaştırma yapılırken sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ olarak üç farklı oranda seçilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. Algoritmaların farklı filtre derecesi değerleri için SS-MSE₂ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

3.2.1 Adım büyüklüğü parametresi μ değişiminin SS-MSE (db) başarımı üzerindeki etkisi: *Senaryo 2*

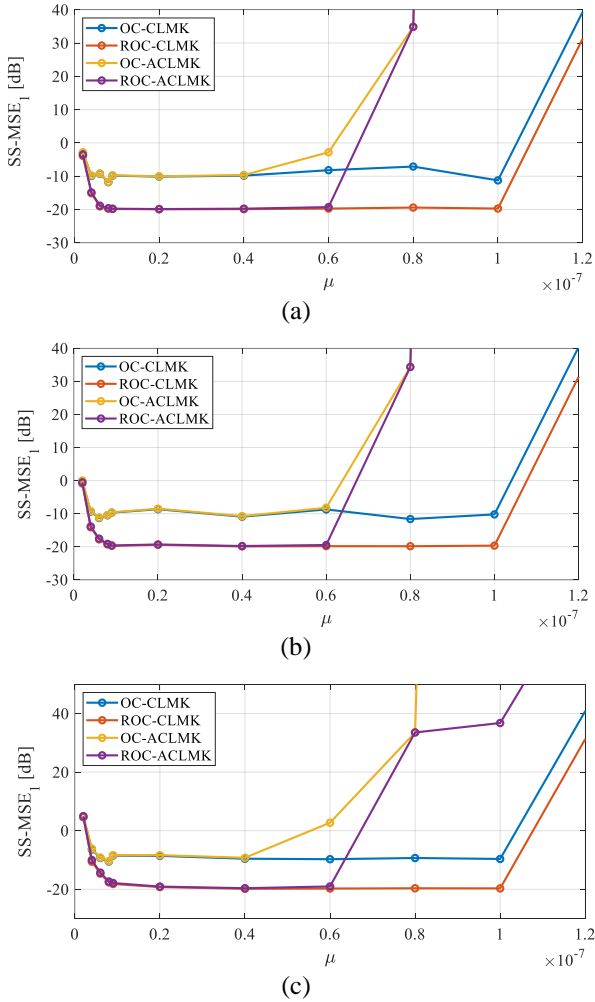
Adım büyüklüğü parametresi değişiminin MSE (dB) başarımı üzerindeki etkisini daha net görmek amacıyla *Senaryo 2*'deki sistem kurgusu aynı biçimde kullanılarak yalnızca adım büyüklüğü μ aşağıdaki gibi 14 farklı değere kurulmuş, böylece birbirinden farklı μ değerleri için algoritmaların MSE (dB) başarımları gözlemlenmiştir.

- $\mu = [0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 2, 4, 6, 8, 10, 50, 100, 150, 200] \times 10^{-8}$

Hatırlatma: Daha önceki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

- OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK için $\mu = 2 \times 10^{-8}$, $\rho = 0.95$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve $\tau^o = 2.5$ olarak seçilmiştir.

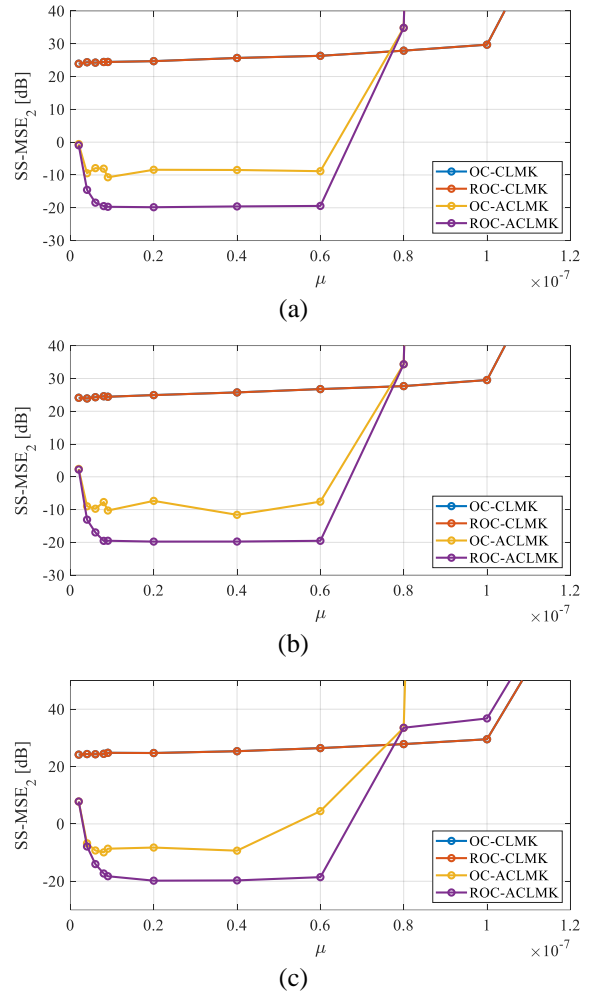
Şekil 7 ve 8’de sırasıyla algoritmaların farklı μ değerleri için SS-MSE₁ ve SS-MSE₂ başarımları sunulmuştur. Senaryo 1 ile benzer olarak, 0 ile 100000 arasında bilinmeyen büyük-ölçekli sistem dairesel bir yapıya sahip aykırı değerler içeren bir sistemdir. Bu nedenle, Şekil 7’de gürbüz algoritmalar olan ROC-CLMK ve ROC-ACLМК algoritmaları -20 dB seviyesine yaklaşırken, çevrim içi strateji tabanlı OC-CLMK ve OC-ACLМК algoritmaları yakınsayamamıştır. Öte yandan, 100000 ile 200000 arasında bilinmeyen büyük-ölçekli sistem dairesel olmayan bir yapıya sahip aykırı değerler içeren bir sistemdir. Şekil 8’den de görüldüğü üzere, sistem WL yapıda ve aykırı değer içerdiğinden yalnızca ROC-ACLМК algoritması -20 dB seviyesine yaklaşmıştır. OC-ACLМК algoritması, gürbüz olmadığından aykırı değerlere cevap verememiştir. Tüm bu sonuçlar, algoritmaların matematiksel yapısının doğal bir sonucudur ve her üç sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ için de geçerlidir.



Şekil 7. Algoritmaların farklı μ değerleri için SS-MSE₁ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

Şekil 7’den görüldüğü üzere, ilk iterasyon aralığında (0 ile 100000 arası) ROC-CLMK algoritmasının, ROC-ACLМК algoritmasına göre iki katı daha fazla adım

büyüklüğü μ parametresi sınıra sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, Senaryo 2 üzerinde yapılan daha önceki benzetim çalışmaları incelendiğinde, adım büyüklüğü parametresi tüm CLMK tabanlı algoritmalar için $\mu = 2 \times 10^{-8}$ olarak seçilmiştir. Ancak, Şekil 7 ve 8 incelendiğinde, ROC-CLMK algoritmasının ilk iterasyon aralığında $\mu = [0.8, 0.9, 2, 4, 6, 8, 10] \times 10^{-8}$ ve ikinci iterasyon aralığında ROC-ACLМК algoritmasının $\mu = [0.8, 0.9, 2, 4, 6] \times 10^{-8}$ gibi geniş bir μ aralığında kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu benzetim çalışmaları, Açıklama 1’deki öneriyi kanıtlar niteliktedir.



Şekil 8. Algoritmaların farklı μ değerleri için SS-MSE₂ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

3.2.2 Unutma faktörü parametresi β değişiminin SS-MSE (db) başarımı üzerindeki etkisi: Senaryo 2

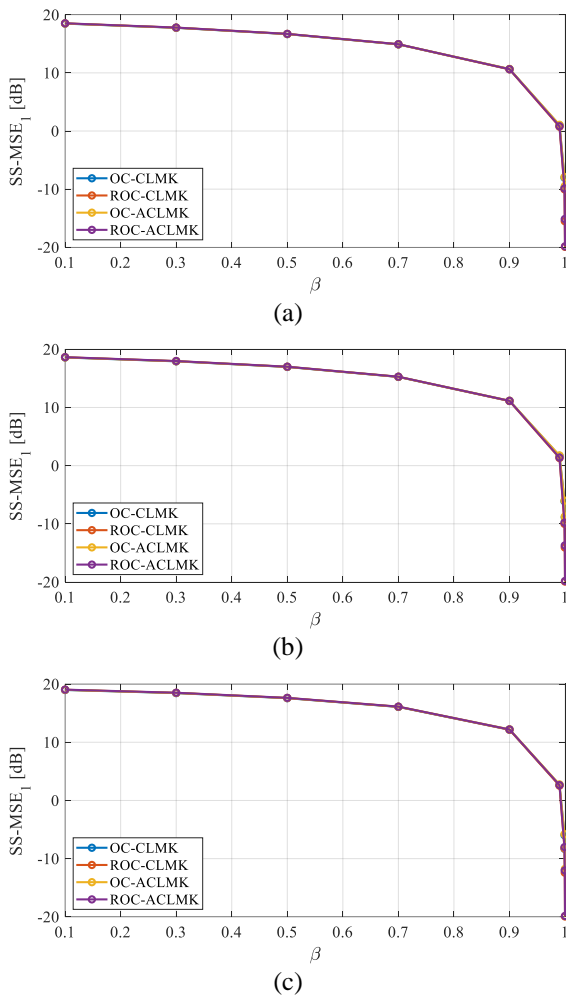
Unutma faktörü β parametresi değişiminin MSE (dB) başarımı üzerindeki etkisini daha net görmek amacıyla Senaryo 2’deki sistem kurgusu aynı biçimde kullanılarak yalnızca unutma faktörü β aşağıdaki gibi 10 farklı değere

kurulmuş, böylece birbirinden farklı β değerleri için algoritmaların MSE (dB) başarımları gözlemlenmiştir.

- $\beta = [0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 0.99, 0.999, 0.9995, 0.9999, 1]$

Hatırlatma: Daha önceki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

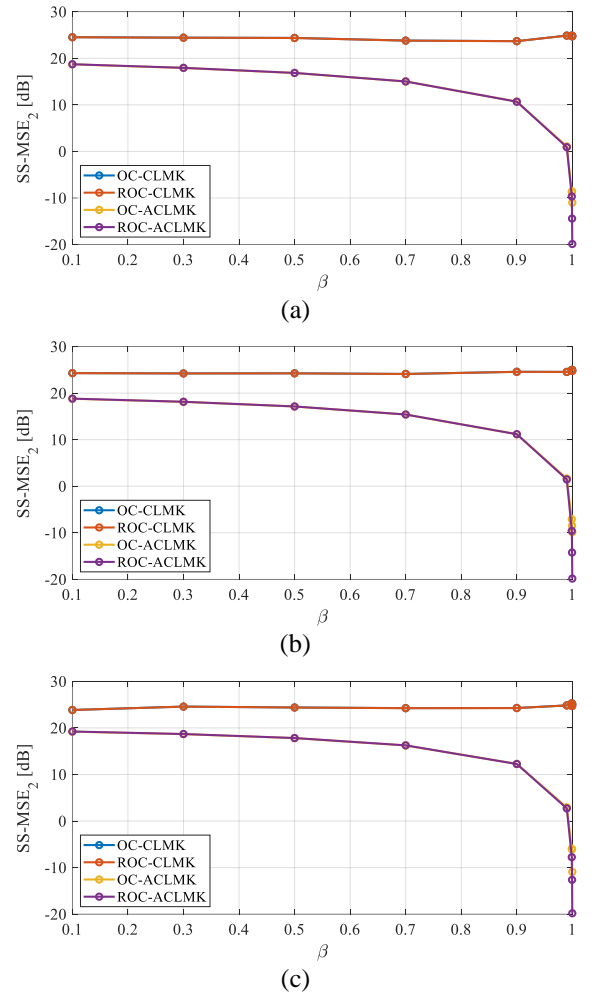
- OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK için $\mu = 2 \times 10^{-8}$, $\rho = 0.95$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve $\tau^o = 2.5$ olarak seçilmiştir.



Şekil 9. Algoritmaların farklı β değerleri için SS-MSE₁ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

Şekil 9 ve 10'da sırasıyla [15]'teki çalışmada önerilen algoritmaların farklı β değerleri için SS-MSE₁ ve SS-MSE₂ başarımları sunulmuştur. 0 ile 100000 arasında bilinmeyen sistem, büyük-ölçeklidir ve aykırı değerler içeren dairesel bir yapıya sahiptir. Şekil 9'dan da görüldüğü üzere, bütün algoritmalar, sistemin çıkışına eklenen gürültü sinyalinin varyansı olan -20 dB değerine $\beta = 0.99$ 'dan sonra

yakınsamaya başlamıştır. Bu durum, her üç sansürleme oranı $P_{ce} = \%30$, $\%50$ ve $\%70$ için de geçerlidir. Öte yandan, 100000 ile 200000 iterasyon aralığında bilinmeyen sistem, büyük-ölçeklidir ve aykırı değerler içeren dairesel olmayan bir yapıya sahiptir. Şekil 10'dan da görüldüğü üzere, OC-ACLMK ve ROC-ACLMK algoritmaları, farklı β değerlerinde -20 dB değeriyle oldukça benzer SS-MSE değeri üretirken, SL tabanlı OC-CLMK ve ROC-CLMK algoritmaları doğası gereği dairesel olmayan sistemlere optimal cevap veremediğinden bütün β değerlerinde yakınsayamamıştır.



Şekil 10. Algoritmaların farklı β değerleri için SS-MSE₂ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

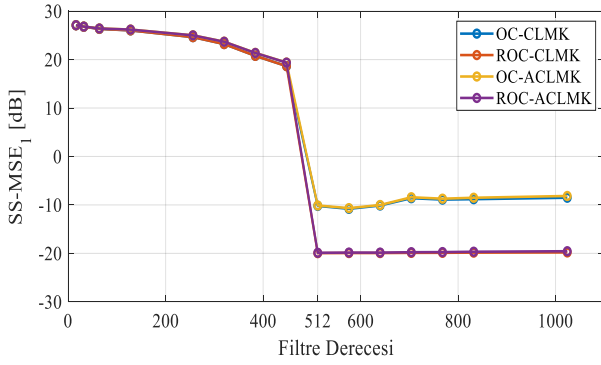
3.2.3 Filtre derecesi parametresi N değişiminin SS-MSE (db) başarımı üzerindeki etkisi: Senaryo 2

Filtre derecesi N değişiminin MSE (dB) başarımı üzerindeki etkisini daha net görmek amacıyla Senaryo 2'deki sistem kurgusu aynı biçimde kullanılarak yalnızca filtre derecesi N aşağıdaki gibi 15 farklı değere kurulmuş, böylece birbirinden farklı N değerleri için algoritmaların MSE (dB) başarımları gözlemlenmiştir.

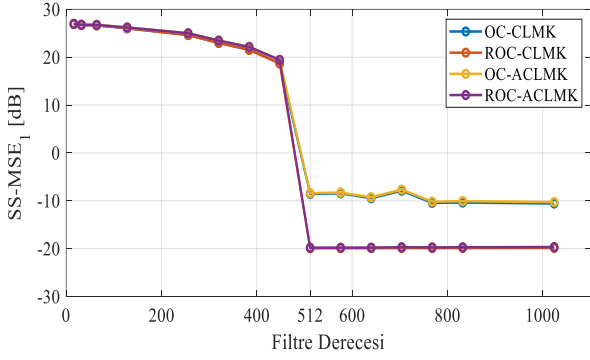
- $N = [16, 32, 64, 128, 256, 320, 384, 448, 512, 576, 640, 704, 768, 832, 1024]$

Hatırlatma: Daha önceki benzetim çalışmalarında, algoritmaların parametreleri şu şekilde ayarlanmıştır:

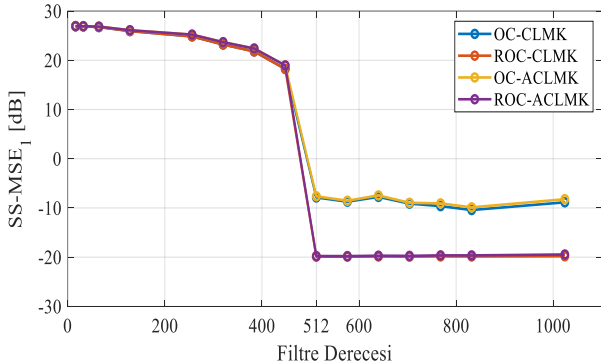
- OC-CLMK, OC-ACLMK, ROC-CLMK ve ROC-ACLMK için $\mu = 2 \times 10^{-8}$, $\rho = 0.95$, $\hat{p}_0 = 0$, $p_{max} = 10^4$, $\hat{\sigma}_{v,0}^2 = 0$ ve $\tau^o = 2.5$ olarak seçilmiştir.



(a)



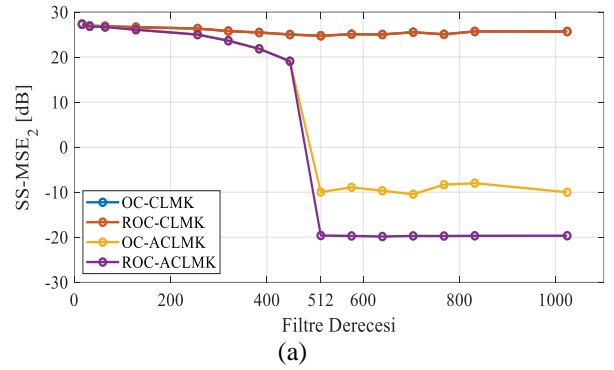
(b)



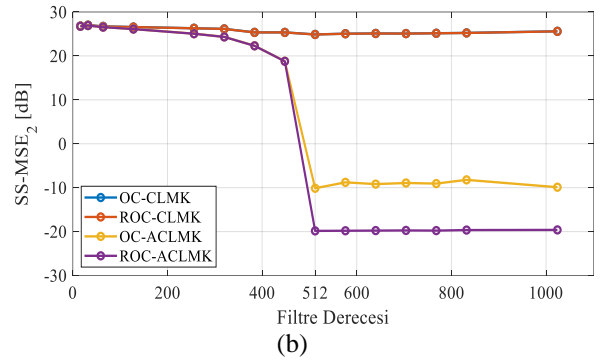
(c)

Şekil 11. Algoritmaların farklı N değerleri için $SS-MSE_1$ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

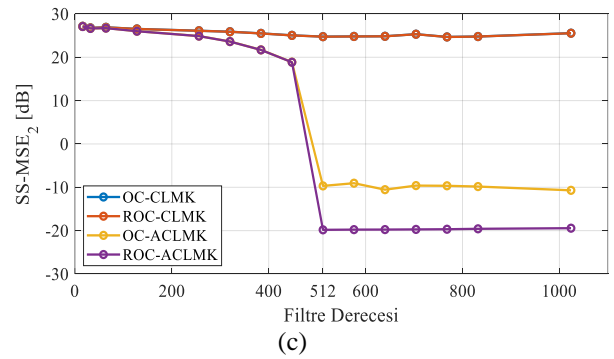
Şekil 11 ve 12’de sırasıyla algoritmaların farklı β değerleri için $SS-MSE_1$ ve $SS-MSE_2$ başarımları sunulmuştur. [15]’teki çalışmada Senaryo 2 üzerinde yapılan daha önceki benzetim çalışmaları incelendiğinde, filtre derecesi tüm algoritmalar için $N = 512$ olarak seçilmiştir. Aynı senaryo üzerinde çalışıldığından ilk iterasyon aralığında yalnızca ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmaları $N = 512$ değerine kadar kararlı davranış sergileyememiş, ancak $N = 512$ değerinden sonra -20 dB seviyesine yakınsamışlardır. Ayrıca, sistem aykırı değerler içerdiğinden çevrim içi strateji tabanlı OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları yakınsayamamıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 12. Algoritmaların farklı N değerleri için $SS-MSE_2$ başarımları (a) $P_{ce} = \%30$ (b) $P_{ce} = \%50$ (c) $P_{ce} = \%70$

İkinci iterasyon aralığında (100,000 ile 200,000 arası) sistem aykırı değerler içeren WL modele sahip olduğundan, yalnızca ROC-ACLMK algoritması $N = 512$ değerinden sonra -20 dB seviyesine yakınsamıştır. OC-CLMK ve ROC-CLMK matematiksel yapısı gereği herhangi bir filtre derecesi değerinde -20 dB değerine yakınsayamamıştır. OC-

ACLMK algoritması ise aykırı değerlere cevap veren gürbüz bir yapıya sahip olmadığından ikinci iterasyon aralığında kararsız davranış sergilemiştir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, [15]'te önerilen çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının farklı aralıklardaki adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesine göre başarımların analizi detaylı bir şekilde sunulmuştur. İlk olarak, *Senaryo 1*'e ait sistem üzerinde, adım büyüklüğü birbirinden farklı 14 değere, unutma faktörü birbirinden farklı 10 değere, filtre derecesi birbirinden farklı 15 değere kurularak önerilen OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarının SS-MSE dB cinsinden başarımları klasik versiyonları olan CLMK ve ACLMK algoritmaları ile karşılaştırılmıştır. Ardından ise *Senaryo 2*'e ait sistem üzerinde, adım büyüklüğü birbirinden farklı 14 değere, unutma faktörü birbirinden farklı 10 değere, filtre derecesi birbirinden farklı 15 değere kurularak önerilen ROC-CLMK ve ROC-ACLMK algoritmalarının SS-MSE dB cinsinden başarımları çevrim içi versiyonları olan OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmaları ile karşılaştırılmıştır. Her iki senaryo için de sansürleme oranı $P_{ce} = \%30, \%50$ ve $\%70$ olarak üç farklı oranda seçilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma, [15]'te önerilen çevrim içi sansürleme tabanlı CLMK algoritmalarının adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesi gibi önemli parametrelere olan bağımlılığını SS-MSE (dB) olarak sunmuştur. Böylece, bu çalışma algoritma kullanıcıları için hangi parametre sınırları içinde çalışmalarının uygun olduğu konusunda rehberlik sağlayarak pek çok mühendislik uygulamasında kullanılmasının önünü açacaktır. Son olarak, gelecek çalışmalarda, adım büyüklüğü, unutma faktörü ve filtre derecesine göre başarımların analizi sunulan OC-CLMK ve OC-ACLMK algoritmalarının lineer olmayan versiyonlarının tasarlanması ve başarımların analizleri yapılması hedeflenmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma kısmen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 121E324).

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] E. C. Mengüç and N. Acir, Complex-valued least mean kurtosis adaptive filter algorithm. IEEE 23rd Signal Processing and Communications Applications Conference, pp. 325–328, 2016. <https://doi.org/10.1109/SIU.2016.7495743>.
- [2] E. C. Mengüç and N. Acir, An augmented complex-valued least-mean kurtosis algorithm for the filtering of noncircular signals. IEEE Transactions on Signal Processing, 66 (2), 438–448, 2018. <https://doi.org/10.1109/TSP.2017.2768024>.
- [3] E. Zerdali and E. C. Mengüç, Novel complex-valued stator current-based MRAS estimators using different adaptation mechanisms. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 68 (10), 3793–3795, 2019. <https://doi.org/10.1109/TIM.2019.2932161>.
- [4] N. Gebeyehu, H. Zhao, and Y. Xia, Robust frequency estimation of unbalanced power system using a phase angle error based least mean kurtosis algorithm. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 110, 795–808, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2019.03.052>.
- [5] N. Gebeyehu L., H. Zhao, and Y. Xia, Widely linear least mean kurtosis-based frequency estimation of three-phase power system. IET Generation, Transmission & Distribution, vol. 14, no. 6, pp. 1159–1167, 2019. <https://doi.org/10.1049/iet-gtd.2018.6498>.
- [6] N. Gebeyehu and H. Zhao, Magnitude-cum-phase angle error-based WL adaptation for frequency estimation of three-phase power system. Electronics Letters, 55 (4), pp 218–220, 2019. <https://doi.org/10.1049/el.2018.6911>.
- [7] E. C. Mengüç, and N. Acir, Kurtosis-Based CRTRL Algorithms for Fully Connected Recurrent Neural Networks. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems, 29 (12), 6123–6131, 2018. <https://doi.org/10.1109/TNNLS.2018.2826442>.
- [8] E. C. Mengüç, A Novel Fully Complex Nonlinear Adaptive Finite Impulse Response Filter Algorithm. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 7 (1), 1–11, 2019. <https://doi.org/10.29109/gujsc.42527>.
- [9] O. Tanrikulu and A. G. Constantinides, Least-mean kurtosis: A novel higher-order statistics based adaptive filtering algorithm. Electronics Letters, 30 (3), 189–190, 1994. <https://doi.org/10.1049/el:19940129>.
- [10] N. J. Bershad and J. C. Bermudez, Stochastic analysis of the least mean kurtosis algorithm for Gaussian inputs. Digital Signal Processing, 54, 35–45, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.dsp.2016.03.012>.
- [11] P. I. Hübscher and J. C. Bermudez, A model for the behavior of the least mean kurtosis (LMK) adaptive algorithm with Gaussian inputs. International Telecommunications Symposium, 2002.
- [12] E. C. Mengüç, N. Acir and D. P. Mandic, Widely Linear Quaternion-Valued Least-Mean Kurtosis Algorithm. IEEE Transactions on Signal Processing, 68, 5914–5922, 2020. <https://doi.org/10.1109/TSP.2020.3029959>.
- [13] E. C. Mengüç, Novel quaternion-valued least-mean Kurtosis adaptive filtering algorithm based on the GHR calculus. IET Signal Processing, 12 (4), pp. 486–495, 2019. <https://doi.org/10.1049/iet-spr.2017.0340>.
- [14] D.P. Mandic, V.S.L. Goh, Complex Valued Nonlinear Adaptive Filters: Noncircularity, Widely Linear and Neural Models. John Wiley & Sons, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470742624>.
- [15] B. Çolak Güvenç and E. C. Mengüç, A novel family of online censoring based complex-valued least mean kurtosis algorithms. Signal Processing, 216, 109302, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2023.109302>.

- [16] D. Berberidis, V. Kekatos, G.B. Giannakis, Online censoring for large-scale regressions with application to streaming big data. *IEEE Trans. Signal Process.* 64 (15) 3854–3867, 2016 <https://doi.org/10.1109/TSP.2016.2546225>.
- [17] P.S.R. Diniz, On data-selective adaptive filtering, *IEEE Trans. Signal Process.* 66 (16), 4239–4252, 2018. <https://doi.org/10.1109/TSP.2018.2847657>.
- [18] E.C. Mengüç, M. Xiang, D.P. Mandic, Online censoring based complex-valued adaptive filters. *Signal Processing*, 200 108638, 2022 <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2022.108638>.
- [19] Z. Wang, Z. Yu, Q. Ling, D. Berberidis, G.B. Giannakis, Decentralized RLS with data-adaptive censoring for regressions over large-scale networks, *IEEE Trans. Signal Process.* 66 (6), 1634–1648, 2018. <https://doi.org/10.1109/TSP.2018.2795594>.
- [20] E. C. Mengüç, Large-scale regression in the complex domain: Performance analysis of CRLS algorithms censoring noninformative data in an online manner. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12 (2), pp.349-359, 2023. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.1234303>.
- [21] E. C. Mengüç, N. Acir and D.P. Mandic, A Class of Online Censoring Based Quaternion-Valued Least Mean Square Algorithms. *IEEE Signal Processing Letters*, 30, pp. 244-248, 2023. <https://doi.org/10.1109/LSP.2023.3255000>.
- [22] Y. Eren, B. Çolak Güvenç and E. C. Mengüç, An acoustic feedback canceler based on probe noise and informative data for hearing aids, *Signal, Image and Video Processing*, 18 (1), pp.703-714, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11760-023-02786-7>.
- [23] Y. Eren, B. Çolak Güvenç and E. C. Mengüç, Cost-Effective Acoustic Feedback Cancellers for Digital Hearing Aids, *IEEE/ACM Transactions on Audio Speech and Language Processing*, 2024. <https://doi.org/10.1109/TASLP.2024.3389644>.
- [24] Y. Eren, B. Çolak Güvenç and E. C. Mengüç, Cost-Effective Adaptive Predictor for Large-Scale Wind Signal, 2023 46th International Conference on Telecommunications and Signal Processing (TSP), Praha, Czech Republic, pp. 221-224, 2023. <https://doi.org/10.1109/TSP59544.2023.10197765>.
- [25] B. Çolak Güvenç, Y. Eren ve E.C. Mengüç, Adaptive Prediction of Financial Data with Complex-Valued Informative Data, 2022 Elektrik-Elektronik ve Biyomedikal Mühendisliği Konferansı (ELECO), Bursa, Turkey, pp.1-5, 2022.
- [26] B. Çolak Güvenç, Y. Eren ve E.C. Mengüç, Novel Online Censoring Based Learning Algorithm for Complex-Valued Big Data Streams, *IEEE 30. Sinyal İşleme ve İletişim Uygulamaları Kurultayı (SIU 2022)*, Karabük, Turkey, 15-18 Mayıs 2022. <https://doi.org/10.1109/SIU55565.2022.9864761>.
- [27] Y. Eren, B. Çolak Güvenç ve E. C. Mengüç, Online Censoring Based Acoustic Feedback Cancellation for Wearable Hearing Aids, *IEEE 30. Sinyal İşleme ve İletişim Uygulamaları Kurultayı (SIU 2022)*, Karabük, Turkey, 15-18, 2022. <https://doi.org/10.1109/SIU55565.2022.9864685>.





FPGA implementation of deep learning model utilizing different normalization algorithms for COVID-19 diagnosis

COVID-19 teşhisi için farklı normalizasyon algoritmaları kullanılan derin öğrenme modelinin FPGA gerçekleştirilmesi

Merve Zirekgür¹ , Barış Karakaya^{2,*} 

¹ Malatya Turgut Özal University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Electrical-Electronics Engineering, Malatya Türkiye

² Fırat University, Faculty of Engineering, Department of Electrical-Electronics Engineering, Elazığ Türkiye

Abstract

Normalization is utilized to remove outliers from the dataset and address network bias. In this research, Mean-Variance-Softmax-Rescale (MVSR) and Min-Max normalizations are employed in various combinations for the diagnosis of COVID-19 using a Convolutional Neural Network (CNN)-based Deep Learning (DL) model, aimed at enhancing network accuracy. To accomplish this, the CNN model is developed within the Google Colab environment and trained using a publicly available dataset consisting of chest X-ray images related to COVID-19. The dataset is normalized using different combinations of the MVSR and Min-Max normalization algorithms to compare model accuracy. Each normalized dataset is used for model training, and subsequently, each trained model has been saved as a .h5 file and loaded into the Kria KV260 Vision AI Starter Kit FPGA for the testing phase. The most accurate results are obtained when MVSR and Min-Max normalizations are applied simultaneously. This high-performing scenario is re-evaluated with COVID-19 and normal X-ray images on FPGA configuration. Experimentally, the highest accuracy is achieved in real-time with the MVSR+Min-Max scenario, reaching 93%. The model's precision, recall, and F1-Score values are determined as 0.91, 0.96, and 0.93, respectively.

Keywords: Artificial intelligence, Deep learning, Image processing, Normalization

Introduction

Human intelligence is powered by experiences, observations, and acquired knowledge, whereas Artificial Intelligence (AI) is fueled by the data that is fed as input to the created model. The accuracy of the network is highly dependent on the selection of the method and the input parameters. Errors in selecting the data can lead to problems such as overfitting or underfitting of the created model. Normalization is a technique that involves scaling different data sources to the same range, which is often used to speed up data processing and suppress outliers. Training the network without data normalization can lead to issues, significantly complicating the training process and reducing the learning speed [1]. Normalization is a crucial pre-

Öz

Normalizasyon, veri setindeki aykırı değerleri ortadan kaldırmak ve ağ yanlılığını gidermek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, COVID-19 hastalığının teşhisi için kullanılan Konvolüsyonel Sinir Ağları (CNN) tabanlı Derin Öğrenme (DL) modeli ile farklı kombinasyonlarda Mean-Variance-Softmax-Rescale (MVSR) ve Min-Max normalizasyonları kullanılarak ağın doğruluğunun artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, CNN modeli Google Colab ortamında oluşturulmuş ve COVID-19 için göğüs X-ray görüntülerini içeren açık bir veri seti ile eğitilmiştir. Veri seti, model doğruluğunu karşılaştırmak için MVSR ve Min-Max normalizasyon algoritmalarının farklı kombinasyonlarıyla normalize edilmiştir. Her eğitilmiş model, bir .h5 dosyası olarak kaydedilmiş ve ardından test aşaması için Kria KV260 Vision AI Starter Kit FPGA kartına yüklenmiştir. En yüksek doğruluk sonuçları, MVSR ve Min-Max normalizasyonlarının birlikte uygulandığı senaryo ile elde edilmiştir. En iyi performansı veren senaryo, COVID-19 ve normal X-ray görüntüleri ile FPGA yapılandırmasında tekrar test edilmiştir. En yüksek doğruluk, MVSR+Min-Max senaryosuyla deneysel olarak gerçekleştirilmiş ve %93 olarak elde edilmiştir. Modelin kesinliği, duyarlılığı ve F1-Skor değerleri sırasıyla 0.91, 0.96 ve 0.93 olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yapay zekâ, Derin öğrenme, Görüntü işleme, Normalizasyon

processing step that ensures each input comes from a standard distribution 1. This means that the range of pixel values in one image is the same as the range in another image, which helps to standardize the data and achieve a standard normal distribution 1. Normalization can aid in the training of neural networks by ensuring that diverse features share a comparable scale. This, in turn, contributes to the stabilization of the gradient descent step, enabling the utilization of larger learning rates or expediting the convergence of models with a given learning rate [2].

Numerous normalization techniques are frequently employed, which encompass Min-Max Normalization, Layer Normalization, Z-Score Normalization, and Batch Normalization (BN).

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: bkarakaya@firat.edu.tr (B. Karakaya)

Geliş / Recieved: 29.01.2024 Kabul / Accepted: 18.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1427827

Min-Max Normalization, one of the most commonly used normalization techniques, normalizes each input based on the minimum and maximum values of the dataset, while Z-Score Normalization normalizes each value in a dataset to have a mean of 0 and a standard deviation of 1. BN is performed within the hidden layers of a neural network and normalizes the data by grouping it into mini-batches and calculating the mini-batch mean and variance. Layer Normalization, on the other hand, directly estimates the normalization statistics from the inputs collected by neurons in a hidden layer and is generally effective in Recurrent Neural Network (RNN) applications, reducing training time and producing good results.

Rothe et al. [3] used normalization method to determine invariants. Many invariants are known to be obtained by normalization or other methods. The authors showed that the normalization method is much more general and allows many invariant sets to be derived from the second list.

Loffe et al. [4] tackled the issue of internal covariate shift by incorporating the normalization of layer inputs into the model architecture. They implemented normalization for every training mini-batch, effectively addressing the problem.

Kiros et al. [5] proposed Layer Normalization (LN) and showed that Layer Normalization can significantly reduce the training time compared to previously published techniques.

He et al. [6] proposed Group Normalization (GN) as a simple alternative to BN. GN divides channels into groups and calculates the mean and variance for each group for normalization.

Wu et al. [7] developed a Deep Learning (DL) based method that helps to identify COVID-19 disease quickly and accurately with X-ray images by training a multi-view fusion model. The multi-view DL fusion model achieved an Area Under the Receiver Operating Characteristic Curve (AUC) of 73.2% and 70% accuracy, 73% sensitivity, and 61.5% specificity values. In the test set, 81.9%, 76%, 81.1%, and 61.5% AUC, accuracy, sensitivity, and specificity were obtained respectively.

Pereira et al. [8] introduced a classification framework that incorporates both multi-class and hierarchical classification for the detection of the COVID-19 virus through chest X-ray images. They recommended the integration of resampling algorithms in the framework to address the inherent data imbalance in this domain. The proposed methodology was evaluated on the RYDLS-20 dataset, achieving a macro-average F1-Score of 65% in the multi-class approach and an 89% F1-Score specifically for identifying COVID-19 in the hierarchical classification scenario.

Rahman et al. [9] used five different image enhancement techniques to investigate the effect of image enhancement techniques on COVID-19 detection: Histogram Equalization (HE), Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization (CLAHE), Image Complement, Gamma Correction, and Balance Contrast Enhancement Technique (BCET). The study resulted in accuracy, precision, sensitivity, F1-Score,

and specificity of 95.11%, 94.55%, 94.56%, 94.53%, and 95% respectively.

Yaman et al. [10] introduced a novel normalization algorithm, encompassing mean, variance, softmax, and rescaling (MVSR) processes, aimed at enhancing the initial assessment and diagnosis of COVID-19. They applied this MVSR normalization method to datasets comprising chest X-ray and Sars-Cov-2 computed tomography images to demonstrate its impact. The dataset consists of 240 COVID-19, 120 normal, and 200 test images. The application of the MVSR normalization technique resulted in a notable improvement in the classification accuracy of a CNN model for binary class chest X-ray images, elevating it from 83.01% to 96.16%.

In this study, MVSR and Min-Max normalizations are employed in various combinations for the diagnosis of COVID-19 using a Convolutional Neural Network (CNN)-based DL model, aimed at enhancing network accuracy. To accomplish this, the CNN model is developed within the Google Colab environment and trained using a publicly available dataset consisting of chest X-ray images related to COVID-19. The dataset includes chest X-ray images of COVID-19 positive cases, Normal and Viral Pneumonia images. The dataset was prepared in collaboration with researchers from Doha, Qatar, and Dhaka University in Bangladesh, and doctors in Pakistan and Malaysia [11, 12].

The dataset is normalized using different combinations of the MVSR and Min-Max normalization algorithms to compare model accuracy. Each normalized dataset is utilized for model training, and subsequently, each trained model is saved as a .h5 file for uploading into the Kria KV260 Vision AI Starter Kit FPGA during the testing phase, and the evaluation results are recorded for comparison purposes. The high-performing scenario is re-evaluated with COVID-19 and normal X-ray images on FPGA configuration. During re-evaluation implementations, Min-Max normalization is performed within the Colab environment, while the MVSR normalization algorithm is executed using the Kria KV260 Vision AI Starter Kit.

Herewith this introduction, Section 2 presents the definitions and information about the experimental platforms, the dataset, the normalization algorithms, and the CNN model. The proposed methodology and result analysis are given in Section 3. Consequently, Section 4 provides the discussion and conclusion of the study.

Material and methods

In image classification, pre-processing is commonly applied to increase accuracy and enable the network to generate optimum gradients. Although the normalization technique that will provide the optimum result depending on the dataset varies in image classification applications, most of these applications are pre-processed with Min-Max Normalization. In this study, MVSR Normalization, which has been proposed as a new method, and Min-Max Normalization algorithms, which are frequently applied in the literature, were tested for the diagnosis of COVID-19 disease [10] by using chest radiography images. Initially, a CNN model is created and trained sequentially using the

same dataset with four different applications. The model is trained with the dataset in order regarding the usage of normalization algorithms, a) without normalization b) Min-Max Normalization c) MVSr Normalization, and d) MVSr+Min-Max Normalization. The dataset containing normal and COVID-19 chest X-ray images are divided into three parts: 600 for testing, 4676 for training, and 1985 for validation. The training and validation data are applied to the CNN model created with Python language in the Google Colab environment and evaluated with performance metrics and saved as a .h5 file. Then, the .h5 files of four scenarios are loaded to the XILINX Kria KV260 Vision AI Starter Kit and evaluated again with the test dataset to observe performance metrics. These operations are repeated for each of the selected normalization techniques, and the results are recorded. Finally, the model is trained with the normalization algorithm scenario that shows the highest success rate. The trained model is tested by COVID-19 and normal X-ray images. An overview of the study is shown in Figure 1.

XILINX Kria KV260 Vision AI starter kit

With the development of semiconductor technology and circuit elements, the use of integrated circuits has become more widespread and this technology has become more accessible. Xilinx, one of the world’s largest 18 partnerships that produce integrated circuits that can be adjusted after production, also known as FPGA, is the manufacturer of devices in the FPGA type that have many applications in communication, consumption, defense, automotive, and other fields. Xilinx has many products for designing and producing programmable logic circuits for various fields.

One of these products is the Kria KV260 Vision AI Starter Kit, which can be seen in Figure 2. As the name suggests, this kit enables the implementation of AI-based applications and is designed to develop advanced visual applications without requiring complex hardware design knowledge.

Kria KV260 Vision AI Starter Kit is designed to provide a platform for evaluating target applications for smart cities and artificial vision, security cameras, retail analytics, and other industrial applications. In addition to this, neural networks can be applied on cloud and edge platforms using the kit’s AI development platform. With a low-cost development kit, smart image applications can be put into operation more quickly in the preferred design environment of developers [13].

The Kria KV260 Vision AI Starter Kit enables developers, who may not possess extensive knowledge of FPGA technology, to effortlessly create AI applications using a widely-adopted programming language such as Python. Similar to operating systems with extensive communities like Ubuntu, the Kria KV260 Vision AI Starter Kit affords users the capability to develop AI applications in an environment similar to a computer setup. For instance, the development environment utilized in computers, such as Visual Studio, is also available in this kit, and by installing Jupyter Notebook within it, one can conveniently prepare AI applications. Despite its numerous advantages, the KV260 Vision AI Starter Kit has fewer pins compared to other Kria and FPGA board models, which may limit flexibility and expandability for users working on larger-scale projects.

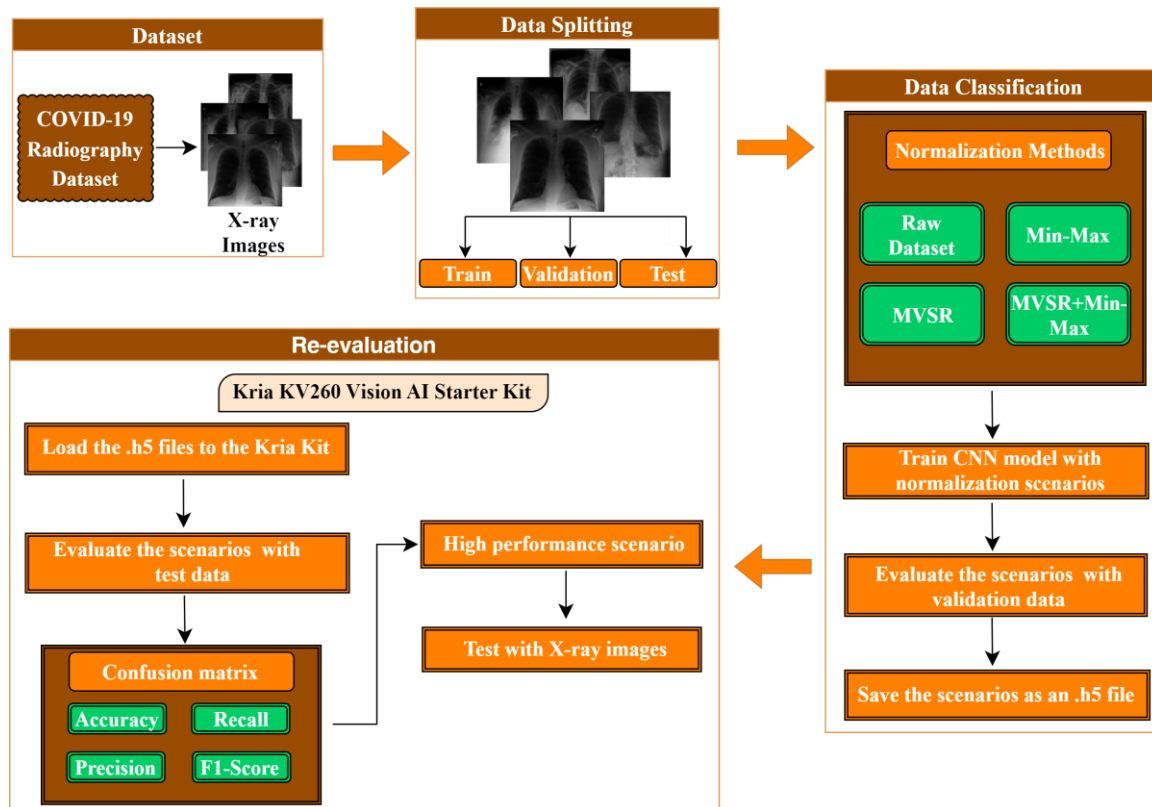


Figure 1. Overview of the proposed system.

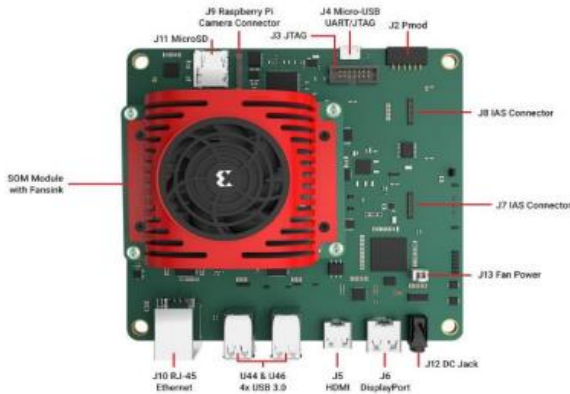


Figure 2. XILINX Kria KV260 Vision AI Starter Kit [13]

COVID-19 Radiography dataset

COVID-19, which has caused significant global losses, spreads rapidly through the respiratory tract and primarily affects the lungs, impairing vital functions. Lung radiography images are used for diagnosing the disease, and thus, lung radiography datasets are commonly employed for COVID-19 detection using AI. When the virus first emerged, researchers had limited data. However, as the number of cases increased, databases containing tomography images that displayed viral infection symptoms were created. Scientists from various disciplines collaborated to establish these databases. As a result, COVID-19 diagnosis gained momentum with AI applications. A research team from Dhaka University in Qatar, Bangladesh, and Pakistan, along with collaborators in Malaysia, created a database of chest X-ray images for COVID-19 positive cases in collaboration with medical doctors [11, 12]. The COVID-19 dataset, which consists of normal and viral pneumonia images, was released gradually with the normal and other lung infection datasets. The initial release of the dataset included a collection of chest X-ray images categorized into 219 cases of COVID-19, 1341 instances of normal scans, and 1345 cases of viral pneumonia. Subsequent updates saw an expansion of the dataset, with the COVID-19 category growing to include 1200 chest X-ray images. The most recent update further enriched the database to encompass 10,192 normal images, 6012 images of lung opacity indicative of non-COVID-19 infections, and 1345 images of viral pneumonia. Additionally, the update provided corresponding lung masks and increased the count of COVID-19 positive images to 3616 [11, 12].

This dataset is publicly accessible and has also been awarded the COVID-19 Dataset Award by the Kaggle community [14]. The dataset used in this study contains normal and COVID-19 chest X-ray images divided into three parts: 600 for testing, 4676 for training, and 1985 for validation.

Normalization methods

In AI applications, one of the most important element of success is undoubtedly the dataset. Large dataset increases performance but also leads to disadvantages such as increased computational load and memory usage. Therefore, processing datasets of appropriate size most effectively will minimize these disadvantages. Pre-processing of data encompasses the necessary procedures to condition the data prior to its utilization in Machine Learning (ML) or DL models [15].

Many studies have been done on the normalization process, which is such a big part of AI, and techniques have been developed as a result.

Min-Max Normalization is one of the most common data normalization technique and is also known as feature scaling. As the name suggests, it scales the data points to a range between 0 and 1 by setting the minimum value in the dataset to 0, the maximum value to 1, and scaling all values in between proportionally [16].

The main idea behind Min-Max Normalization is to ensure that variables with different scales contribute equally to the model and to reduce deviation in the model by re-arranging them. Data scientists generally use this technique to transform features to the same scale using Min-Max Normalization before using them to train ML such as clustering and linear regression [17].

The technique that suppresses the effect of outliers, preserves the relationship between data values, and results in lower standard deviation outputs. If the original data has a large standard deviation, the normalized data will be closer to zero in the output. To perform data normalization, one should deduct the dataset's minimum value from every individual data point. Subsequently, this difference should be divided by the dataset's range, which is the maximum value minus the minimum value. This method effectively scales the data within a normalized range. Equation (1) defines Min-Max Normalization.

$$x_{scaled} = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (1)$$

x_{scaled} represents the value obtained after normalization.

MVSR normalization is a normalization technique that has emerged from four newly proposed steps in the literature [10]. The technique is based on the characteristics of mathematical operations consisting of four parts: mean, variance, softmax, and rescale. In most normalization algorithms, the new version of the data population is normalized to have a 0 mean and 1 variance. Typically, the standard deviation, which is the square root of the variance, is employed to determine the dispersion of data points with the dataset's mean [10]. The softmax function is commonly utilized in the final layer of multi-class neural networks to transform the outputs into a probabilistic distribution across various classes [18]. After determining the normalized density values of the inputs, the dataset might exhibit a range

of fractional numbers, both negative and positive. The softmax function is then applied to retain the impact of the negative values and the non-linear characteristics of the dataset.

In the rescaling step, all data is converted to 8-bit unsigned integers ranging from 0-255. All the functions are defined in Equations (2), (3), (4), (5), and (6), respectively.

$$\mu_{MVSR} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (x_i - \mu_{MVSR})^2 \quad (3)$$

$$\hat{x}_i = \frac{x_i - \mu_{MVSR}}{\sqrt{\sigma^2_{MVSR} + \delta}} \quad (4)$$

$$S_{(x)_i} = \frac{e^{\hat{x}_i}}{\sum_j e^{\hat{x}_j}} \quad (5)$$

$$r_i = \frac{S_{(x)_i}}{\max(S_{(x)_i})} * 255 \quad (6)$$

In the equations, μ_{MVSR} , σ^2 , \hat{x}_i , $S_{(x)_i}$, and r_i represent the mean, variance, normalized density of the input, softmax, and rescaled values, respectively. A small positive number (δ) is added to the variance value in the normalized density of the input \hat{x}_i to avoid the denominator from being zero. In the equations, \hat{x}_i is the input data density, and r_i is the result of MVSR Normalization. Figure 3, shows the application of MVSR Normalization to a chest X-ray image.

Evaluation metrics

Various evaluation criteria assess different aspects of ML algorithms. The experimental evaluation of algorithms and classifiers is a topic of ongoing debate among researchers. Most of the current measurements focus on the classifier's

ability to identify classes correctly [19]. A confusion matrix consists of two main sections: real and predicted. By comparing the real classes with the predicted classes, true positive (TP), true negative (TN), false positive (FP), and false negative (FN) values are determined as shown in Figure 4 example.

Accuracy in ML quantifies the proportion of accurate predictions by comparing the count of correct predictions to the overall number of observations within the dataset. This value indicates how often the classifier makes correct predictions. Equation (7) shows the calculation of the accuracy value.

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (7)$$

Precision is also a ML metric that measures the proportion of data points that were positive among those that were predicted to be positive by the model. Equation (8) shows the calculation of the precision metric.

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (8)$$

Another metric is Recall which measures the proportion of data points that were positive among those that should have been predicted to be positive by the model. Equation (9) shows the calculation of the recall metric.

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \quad (9)$$

F1-Score is the metric that measures the harmonic mean of the precision and recall values. Equation (10) shows the calculation of the F1-Score [20].

$$F1\ Score = 2 * \frac{Recall * Precision}{Recall + Precision} \quad (10)$$

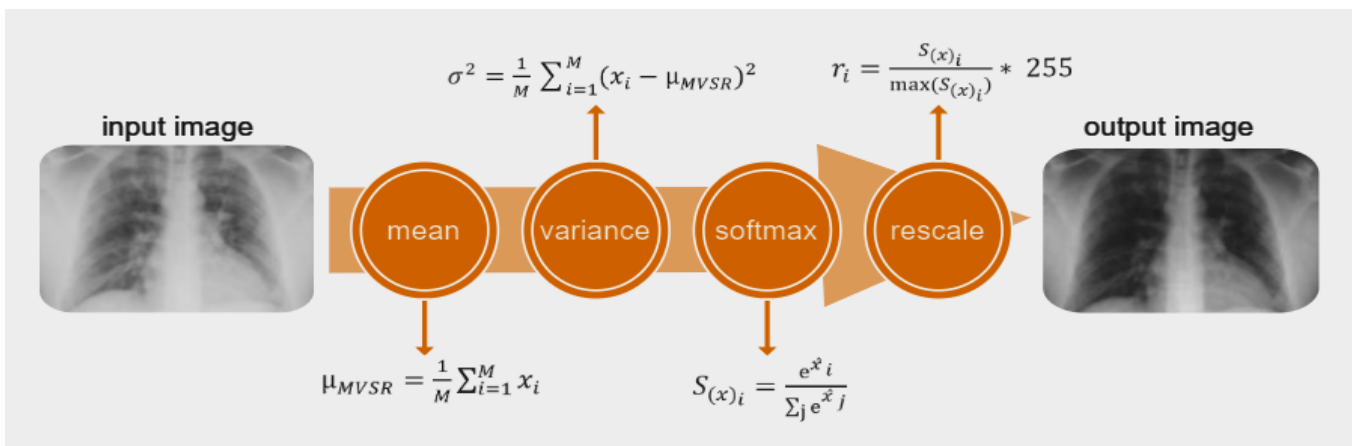


Figure 3. Architecture of MVSR normalization

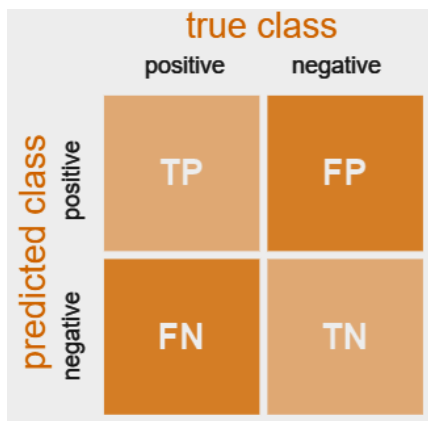


Figure 4. Confusion matrix

Findings and discussion

This study examines the effectiveness of normalization algorithms through experiments conducted on datasets derived from the COVID-19 Radiography Database, which are categorized into two distinct classes: Normal and COVID. During the study, normalization algorithms are applied to the entire dataset, which is divided into three parts: test, training, and validation. At the beginning of the study, a CNN is constructed in the Colab environment for image processing and classification application, and hyper parameters of the model are adjusted to achieve the highest performance. The network is executed with the dataset in four different ways, and the results are recorded to be compared with performance metrics.

The dataset has chest X-ray images of 600 for testing, 4676 for training, and 1985 for validation. The distribution of COVID and Normal classes according to the dataset is shown in Figure 5, and the distribution of classes within the dataset is shown in Figure 6. Figure 7 in the Colab environment shows randomly selected radiography images from both classes.

Firstly, raw data is applied to the network without any normalization algorithm. Then, the same network is fed with the dataset that is normalized using Min-Max Normalization, MVSR Normalization, and MVSR+Min-Max Normalizations, sequentially. MVSR normalization is coded and executed on the Kria KV260 Vision AI Starter Kit, while Min-Max Normalization in the Colab environment. Four different normalization scenarios are evaluated with the validation dataset and saved as a .h5 file for re-evaluation on the Kria FPGA Kit. And then the .h5 files are uploaded to the Kria KV260 Vision AI Kit and re-evaluated using a test dataset, with the entire process being executed in the Python language.

The CNN model that is used in applications comprises four convolutional layers and four pooling layers. The convolutional layers use 3x3 filters, with 16, 32, 64, and 128 filters in each layer, respectively. The pooling type is maximum pooling, with a pooling size of 2x2. After the flattening process, a fully connected layer with 256 neurons is added, followed by a two-neuron output layer for all layers except the last layer, which uses the Sigmoid binary

classification, and ReLU is chosen as the activation function. The model is trained using the Adam optimizer and Categorical Crossentropy loss function. The model has a total of 3,374,722 trainable parameters. The structure of the CNN model is given in Table 1 and the model is trained for 40 epochs for each application.

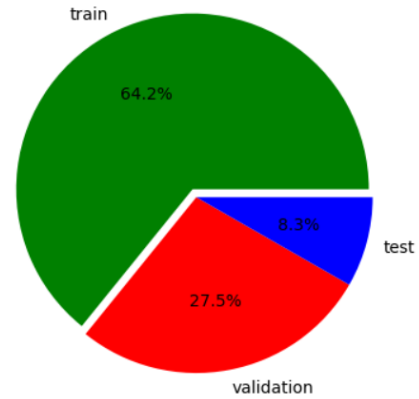


Figure 5. Training, validation, and testing datasets

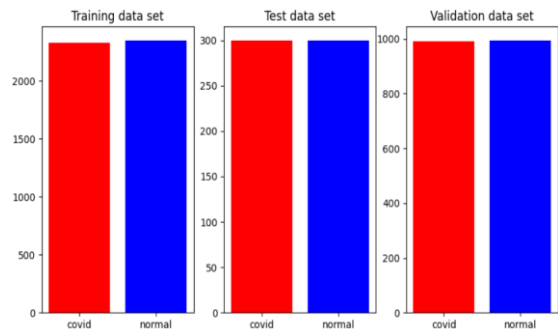


Figure 6. Distribution of COVID and Normal classes in the dataset

The MVSR Normalization algorithm is executed on the Kria KV260 Vision AI Starter Kit during all phases of the network by using the source code given in Table 2. Figure 8 shows the effect of the MVSR normalization by giving the original and the normalized versions of both normal and COVID-19 chest X-ray images.

Table 1. CNN architecture

Layers	Layer Configurations			
	S	N	W	H
Input	-	-	150	150
Conv1	3x3	16	150	150
Max-Pool1	2x2	16	75	75
Conv2	3x3	32	75	75
Max-Pool2	2x2	32	38	38
Conv3	3x3	64	38	38
Max-Pool3	2x2	64	19	19
Conv4	3x3	128	19	19
Max-Pool4	2x2	128	10	10
FC		256		
Output		2		



Figure 7. Randomly selected images of COVID and Normal classes

Table 2. MVSR Normalization source codes on the FPGA application platform

```
img = cv2.cvtColor(img, cv2.COLOR_BGR2GRAY)
x1 = img.astype(np.float64)
xx, xy = x1.shape
muB = np.sum(x1) / (xx * xy)
sigma2 = (x1 - muB) ** 2
sigb = np.sqrt(np.sum(sigma2) / (xx * xy) + 1e-8)
xnew = (x1 - muB) / sigb

# Softmax
a = np.exp(xnew)
ss = 1 / np.sum(a)
a = a * ss
# Rescale
a = a / np.max(a)
a = a * 255
a = np.round(a).astype(np.uint8)
return a
```

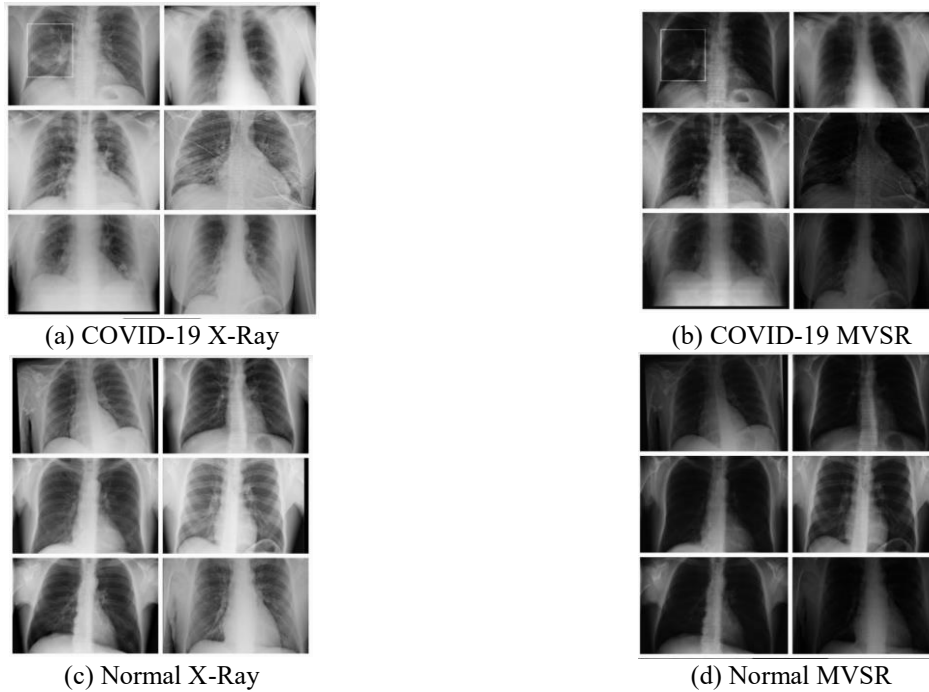


Figure 8. (a) and (c) are the original chest X-ray images (b) and (d) are the normalized versions of (a) and (c)

Table 3-4 compares the evaluation metrics of four scenarios. It can be stated that the highest average performance is achieved with MVSR+Min-Max Normalization by comparing four performance metrics which are accuracy, precision, recall, and F1-Score. The loss

and performance graphs of the MVSR+Min-Max normalization scenario is illustrated in Figure 9. Confusion matrices obtained by evaluating four normalization scenarios on a test dataset are shown in Figure 10.

Table 3. Performance metrics of each normalization scenario

Normalization Type	Image Class	Precision		Recall		F1-Score	
		Validation (%)	Test (%)	Validation (%)	Test (%)	Validation (%)	Test (%)
Raw Dataset	COVID	93	93	92	91	92	92
Min-Max		95	93	89	87	92	90
MVSR		97	97	91	83	94	89
MVSR+Min-Max		93	91	97	96	95	93
Raw Dataset	Normal	92	91	93	93	92	92
Min-Max		90	88	95	93	92	90
MVSR		92	85	97	97	94	91
MVSR+Min-Max		97	95	92	90	95	93

Table 4. Model performances of each normalization scenario

	Accuracy	
	Validation (%)	Test (%)
Raw Dataset	92	92
Min-Max	92	90
MVSR	94	90
MVSR+Min-Max	95	93

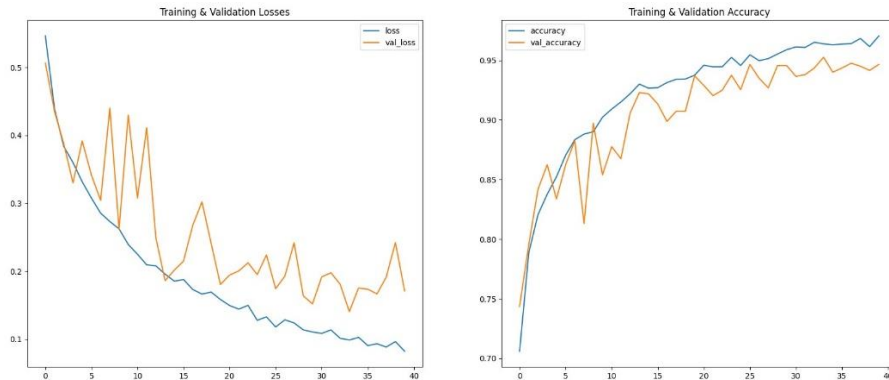


Figure 9. Loss and accuracy graphs of the CNN model for the MVSR+Min-Max Normalization scenario

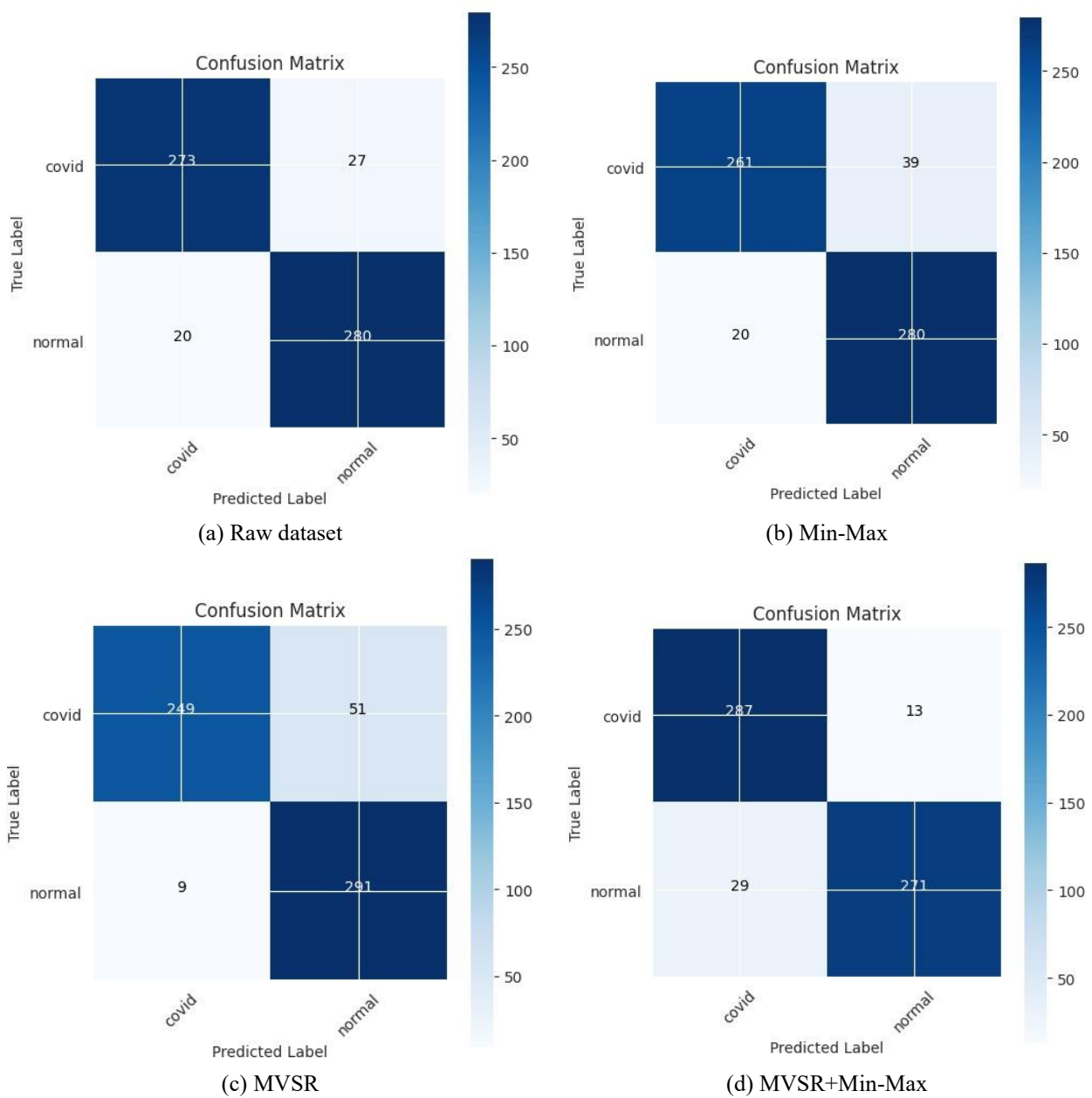


Figure 10. The confusion matrices of four normalization scenarios

This study is conducted in real-time on a XILINX Kria Kit operating at a frequency of 1.2 GHz, within an Ubuntu operating system environment installed on the Kit, utilizing the Jupyter Notebook interface integrated within the Visual Studio Code environment.

During the application, only 20% of the 64-bit quad-core Cortex A53 processor is utilized. Of the total used space, 7% was occupied by the GNOME interface, while GNOME Shell accounted for 9%. Out of the 4 GB of RAM available to the processor, the operating system consumed 1 GB, and the network operations utilized another 1 GB, totaling 2 GB of RAM used.

Upon examining the confusion matrices of the test dataset, it is observed that the COVID class is predicted with the highest accuracy rate across all scenarios.

The MVSR+Min-Max scenario which is the best choice for test and validation performance is applied to the CNN and executed. In the given scenario, the FPGA Kit environment is utilized to display 10 COVID-19 and 10 normal X-ray images, with the class probabilities of the outputs obtained being delineated in Table 5.

As shown in Figure 11, a real-time testing platform can be organized using the camera of the same Kria kit, and

classification can be performed by capturing images from the camera.

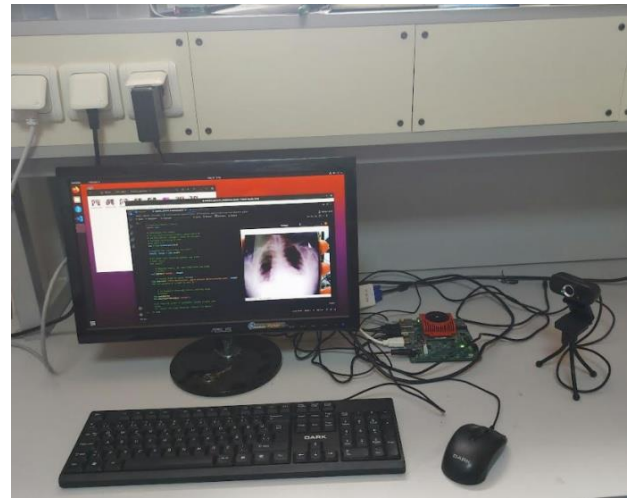


Figure 11. The working mechanism of the real-time testing platform used the Kria KV260 Vision AI Starter Kit

Table 5. The implementation results with the experimental setup of the MVSR+Min-Max Normalization algorithm

True Label of Images	Model decision possibility		Predicted Label of Images	
	COVID	Normal		
COVID	Image-1	0.9696682	0.00152129	COVID
	Image-2	0.9979092	0.00114199	COVID
	Image-3	9.9999988e-01	4.0557937e-04	COVID
	Image-4	0.8729858	0.09654933	COVID
	Image-5	0.8520709	0.05296244	COVID
	Image-6	9.998508e-01	9.313257e-04	COVID
	Image-7	0.98699224	0.00118503	COVID
	Image-8	0.96766907	0.17125143	COVID
	Image-9	0.96306807	0.208236	COVID
	Image-10	0.8314386	0.08490623	COVID
Normal	Image-1	0.06010169	0.98435336	Normal
	Image-2	2.4713738e-05	9.9999666e-01	Normal
	Image-3	0.11396333	0.9211578	Normal
	Image-4	0.23098588	0.4459954	Normal
	Image-5	1.9339639e-05	9.9999750e-01	Normal
	Image-6	0.01860543	0.996901	Normal
	Image-7	6.464141e-06	9.999987e-01	Normal
	Image-8	0.02560098	0.9937652	Normal
	Image-9	3.9540315e-05	9.9999279e-01	Normal
	Image-10	0.19743828	0.78217196	Normal

Conclusion

AI technologies are widely used in various fields such as education, healthcare, autonomous vehicles, home appliances, and social platforms. The choice of normalization algorithm depends on the task performed in such a diverse technology. This is why every normalization algorithm provides easy access to the optimal result for every application. Normalization algorithms are employed to accelerate data processing and suppress outliers.

According to this study, the highest accuracy is achieved MVSR+Min-Max Normalization scenario with 95% and 93% in validation and test datasets, respectively. The performances of other applications on the test dataset are 92%, 90%, and 90% respectively for models raw dataset, Min-Max Normalization, and MVSR Normalization. The highest precision is achieved MVSR+Min-Max Normalization scenario with 97% and 93% averages for both COVID and Normal cases in the validation and test datasets, respectively. Also, the MVSR+Min-Max application has achieved the highest F1-Score of 95% and 93% respectively for test and validation data.

When the confusion matrix parameters are examined, the most correct prediction for the COVID class is obtained in MVSR + Min-Max Normalization, while the most incorrect prediction for the Normal class is in the same normalization algorithm. However, considering the total performance of the network, the number of correct predictions in the images belonging to the COVID class tolerates the number of incorrect predictions in the images belonging to the Normal class. The normalization with the highest number of correctly predicted images belonging to the Normal class is MVSR Normalization.

The results obtained in this study, conclude that MVSR Normalization facilitates the diagnosis of COVID-19 disease by the CNN model in chest X-ray images. The findings align with existing literature but are influenced by the smaller size of the datasets utilized for training, validation, and testing as noted in reference [10]. Specifically, the training and validation datasets are approximately 19 times smaller, while the testing dataset is three times smaller. It is widely acknowledged that employing larger training and validation datasets often leads to improved model performance. However, expanding the testing dataset may introduce greater diversity, enabling a more comprehensive evaluation of the model's robustness while potentially compromising its performance.

The observed decrease in performance when using larger datasets can be attributed to various factors, including the complexity of the model, data quality, and preprocessing techniques. These findings underscore the ongoing need for research and analysis in the field of ML. Future studies should concentrate on addressing these areas to enhance model performance and understanding.

In the pandemic scenarios, the rapid and accurate diagnosis of infectious diseases is of critical importance. The application of AI can significantly reduce the workload of healthcare professionals and expedite diagnostic processes.

Tools such as the Kria KV260 AI Starter Kit, which are accessible and compatible with widely-used programming languages like Python, aim to enhance support for healthcare workers in such emergencies. Future research endeavors seek to increase efficiency, with the ultimate goal of improving the speed and accuracy of disease diagnosis and treatment processes.

Acknowledgment

This paper is produced from the part of Merve Zirekgür's Master Thesis.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

Similarity Rate (Turnitin): 17%

References

- [1] M. Riva, Batch Normalization in convolutional neural networks. Baeldung, San Francisco, 2023.
- [2] An intro to Convolutional Neural Networks (CNN), <https://lamiae-hana.medium.com/an-intro-to-convolutional-neural-networks-cnn>, Accessed 20 March 2023.
- [3] I., Rothe, H., Susse and K., Voss, The method of normalization to determine invariants. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 18(4), 366-376, 1996.
- [4] S., Ioffe and C., Szegedy, Batch normalization: Accelerating deep network training by reducing internal covariate shift. International Conference on Machine Learning (pp. 448-456), 2015.
- [5] J. L., Ba, J. R., Kiros and G. E., Hinton, Layer normalization. arXiv preprint arXiv:1607.06450, 2016.
- [6] Y., Wu and K., He, Group normalization. Proceedings of the European Conference on Computer Vision (ECCV) (pp. 3-19), 2018.
- [7] X., Wu, H., Hui, M., Niu, L., Li, L., Wang, B., He and Y., Zha, Deep learning-based multi-view fusion model for screening 2019 novel coronavirus pneumonia: a multicentre study. European Journal of Radiology, 128, 109041, 2020.
- [8] R. M., Pereira, D., Bertolini, L. O., Teixeira, C. N., Silla Jr. and Y. M., Costa, COVID-19 identification in chest X-ray images on flat and hierarchical classification scenarios. Computer Methods and Programs in Biomedicine, 194, 105532, 2020.
- [9] T., Rahman, A., Khandakar, Y., Qiblawey, A., Tahir, S., Kiranyaz, S. B. A., Kashem and M. E., Chowdhury, Exploring the effect of image enhancement techniques on COVID-19 detection using chest X-ray images. Computers in Biology and Medicine, 132, 104319, 2021.
- [10] S., Yaman, B., Karakaya, and Y., Erol, A novel normalization algorithm to facilitate pre-assessment of COVID-19 disease by improving accuracy of CNN and its FPGA implementation. Evolving Systems, 1-11, 2022.

- [11] M. E. H., Chowdhury, T., Rahman, A., Khandakar, R., Mazhar, M. A., Kadir and A. Emadi, Can AI help in screening viral and COVID-19 pneumonia?. IEEE Access, vol. 8, pp. 132665-132676, 2020, doi: [10.1109/ACCESS.2020.3010287](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3010287).
- [12] T., Rahman, A., Khandakar, Y., Qiblawey, A., Tahir, S., Kiranyaz, S. B. A., Kashem and M. E. Chowdhury, Exploring the effect of image enhancement techniques on COVID-19 detection using chest X-ray images. Computers in Biology and Medicine, 132, 104319, 2021.
- [13] AMD, Kria KV260 Vision AI Starter Kit data sheet (DS986). California, 2022.
- [14] COVID-19 Radiography Database, <https://www.kaggle.com/datasets/tawsifurrahman/COVID19-radiography-database>, Accessed 8 April 2024.
- [15] M., Canesche, L., Bragança, O. P. V., Neto, J. A., Nacif and R., Ferreira, Google Colab CAD4U: Hands-on cloud laboratories for digital design. 2021 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS) (pp. 1-5) IEEE, 2021.
- [16] The Standard Normal Distribution Calculator, Examples & Uses, <https://www.scribbr.com/statistics/standard-normal-distribution/>, Accessed 18 July 2023.
- [17] J. McEwen, A Gentle introduction to min-max data normalization. Texas, 2022.
- [18] D., Singh, B., Singh, Investigating the impact of data normalization on classification performance. Appl Soft Comput 97:105524, 2020.
- [19] M., Sokolova, N., Japkowicz and S., Szpakowicz, Beyond accuracy, F-score and ROC: a family of discriminant measures for performance evaluation. In AI 2006: Advances in Artificial Intelligence: 19th Australian Joint Conference on Artificial Intelligence, Proceedings 19 (pp. 1015-1021), Springer Berlin Heidelberg, Hobart, Australia, December 4-8 2006.
- [20] Z. C., Lipton, C., Elkan and B. Narayanaswamy, Thresholding classifiers to maximize F1-Score. arXiv preprint arXiv:1402.1892, 2014.





Farklı oranlarda nano silika ilavesinin çimento esaslı harçların dayanım ve durabilite özelliklerine etkisi

Influence of nano silica addition at different ratios on strength and durability properties of cement-based mortars

Didem Oktay^{1,*} 

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34220, İstanbul Türkiye

Öz

Bu çalışmada, son yıllarda yapı malzemeleri üretiminde sıklıkla kullanılan nano silikanın çimento esaslı harçların dayanıklılık özelliklerine etkisi araştırılmıştır. %1, %2 ve %4 oranlarında nano silika ilavesi ile çimento harçları üretilmiş; yayılma, kılcal su emme, basınç dayanımı gelişimi ve klorür geçirimsizliği incelenmiştir. Nano silikalı karışımların zamana bağlı davranışını ortaya koymak için testler 28. ve 90. günlerde tekrar edilmiştir. Çalışma sonucunda, nano silikanın işlenebilirlik özelliklerini olumsuz etkilediği ancak sertleşmiş hal özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Artan nano silika miktarı ile boşluk oranı ve klorür geçirimsizliği azalırken basınç dayanımının arttığı belirlenmiştir. Nano malzemenin, çimento matrisi içerisinde homojen dağılmasının sağlanması koşulu ile %4 gibi yüksek bir oranda nano silika ilavesinin mümkün olduğu ve dayanıklılık özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği vurgulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Nano silika, Klorür geçirimsizliği, Çimento harcı, Basınç dayanımı gelişimi

1 Giriş

Nano teknoloji, günümüzde bilim ve teknolojinin en hızlı gelişen disiplinler arası sektörlerinden biridir. Nano malzemeler, son yıllarda yapılan çalışmalar ile çimento esaslı malzemelerin özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılan malzemeler haline gelmiştir [1,2]. Bu malzemeler sadece boşlukları doldurmakla kalmayıp, aynı zamanda çimento hidratasyonunu hızlandırır, çimento ve agrega ara yüzeyini güçlendirir ve böylece çimento esaslı malzemelerin dayanıklılığını ve dayanımını artırır [3,4], [5]. Yapı malzemeleri alanında, nano lifler, nano karbon tüpler, nano-TiO₂ ve nano-SiO₂ gibi nano parçacıklar önemli ölçüde dikkat çekmiş ve araştırılmıştır. Bu maddeler öncelikle çimento esaslı matrisi güçlendirmek için kullanılmakta, bu da hem yüksek performanslı hem de çok işlevli çimento kompozitlerinin elde edilmesini sağlamaktadır.

Nano-silika (NS), erken yaşta belirgin aktivitesi sayesinde diğer nano malzemelerden ayrılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre NS, diğer mineral katkılarına kıyasla daha

Abstract

In this study, the influence of nano silica, used in the production of construction materials in recent years, on the durability properties of cement-based mortar has been investigated. Mortars with nano silica additions at 1%, 2%, and 4% ratios were produced; workability, water absorption, compressive strength development, and chloride permeability were examined. Tests were repeated on the 28th and 90th days to reveal the time-dependent behavior of nano-silica-containing mixtures. As a result of the study, it was observed that nano silica adversely affected the workability properties but improved the hardened state properties of mortars. It was determined that with increasing nano silica content, the void ratio and chloride permeability decreased while the compressive strength increased. It was emphasized that with the condition of ensuring the homogeneous distribution of the nano material within the cement matrix, a high addition of nano silica such as 4% is possible and significantly improves the durability properties.

Keywords: Nano silica, Chloride permeability, Cement based mortar, Compressive strength development

ince tane yapısına ve daha yüksek puzolanik aktiviteye sahiptir. Bu avantajları sayesinde diğer mineral katkılarına kıyasla çimento esaslı sistemlerde daha rahat kullanılabilir [6-8]. Puzolanik aktivitesi ve ince tane boyutu sayesinde NS taneleri, hidratlı kalsiyum silikat (CSH) jel partikülleri arasındaki boşlukları etkili bir şekilde doldurarak çimentolu karışımlarda nano dolgu maddesi olarak kullanılabilir [9,10]. Ayrıca, çalışmalar NS ilavesinin çimento esaslı malzemelerin basınç dayanımı artışına önemli ölçüde katkıda bulunduğunu ve mikro yapının yoğunlaşmasına yardımcı olduğunu göstermiştir [5,8,10].

Betonun dayanımının yanı sıra maruz kalacağı çevresel etki ve dayanıklılık özellikleri de malzemenin servis ömrünü etkilemektedir. Betonun dayanıklılığı söz konusu olduğunda, ele alınması gereken en önemli parametrelerden biri beton yapılarına yönelik klorür saldırısıdır. Başka bir deyişle, klorür saldırısı tüm beton yapı arızalarının %40'undan sorumludur. Donatı korozyonu, klorür saldırısının birincil sonucudur ve yapının dayanımda önemli bir azalmaya neden olur [11]. Betonun agresif iyonların

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: dyasar@yildiz.edu.tr (D. Oktay)

Geliş / Received: 03.04.2024 Kabul / Accepted: 20.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1464677

girişine karşı direnci, dayanıklılığını etkileyen en önemli faktörlerden biridir [12]. Bu nedenle, betonun geçirgenliği incelenmeli ve iyileştirilmek için önlem alınmalıdır.

Yapılan çeşitli çalışmalarda NS ilavesinin klor penetrasyonuna etkisi incelenmiştir. Diaz-Peña ve diğerleri [13] ve Şulc ve diğerleri [14]'nin yaptıkları çalışmalarda %2 NS ilavesi ile en düşük penetrasyon değerine ulaşıldığı ve kapiler gözeneklerin azaldığı belirtilmiştir. Bai ve diğerleri [15] yaptıkları çalışmada ise %0,6, %0,9 ve %1,2 oranında NS ilave ederek farklı su/çimento oranına sahip harçlar üretmiştir. Klorür penetrasyon derinliği değerlerinin artan NS ile birlikte azaldığı görülmüştür. Düşük (0,3) ve yüksek (0,4) su/çimento oranına sahip numunelerde yapılan testlerde, NS'nin düşük su/çimento oranında boşluk oranını değiştirmeden boşluk yöneliminde kıvrımlılığı artırdığı, yüksek su oranında ise boşlukların birbiri ile bağlantısının azalttığı vurgulanmıştır. NS'nin daha yüksek oranda (%3) kullandığı farklı bir çalışmada ise klorür penetrasyon katsayısının kontrol seriyeye kıyasla %18 azaldığı ancak daha yüksek oranlarda nano malzemenin topraklanmasından kaynaklı olarak penetrasyon katsayısının arttığı görülmüştür [16].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde nano silikanın genel olarak boşluk yapısı ve mikro yapıyı iyileştirdiği bu sayede de betonun dayanım ve dayanıklılık performansını iyileştirdiği belirtilmiştir. Buradaki önemli nokta uygun nano malzeme miktarının belirlenmesi ve malzemenin matris içinde homojen olarak dağılmasını sağlamaktır. Çalışmalar ideal NS oranının %1-%2 mertebelerinde olduğunu vurgulamıştır. Ancak homojen dağılmanın sağlanması koşulu ile daha yüksek oranlarda NS kullanımının çimento esaslı malzemelerin dayanım ve dayanıklılığını artıracakları görülmektedir.

Bu çalışma kapsamında, %1, %2 ve %4 NS ilavesi ile sabit su/çimento oranına sahip çimento harçları üretilmiştir. 28 ve 90 günlük harçlarda yapılan kılcal su emme ve klorür geçirimsizlik deneyleri ile harçların dayanıklılık özellikleri incelenmiştir. 3, 7, 28 ve 90 günlük numunelerde yapılan basınç testi ile de NS ilavesinin basınç dayanımı gelişimine etkisi ortaya konmuştur. Çimento ile yer değiştirmeli olarak kullanılan NS'nin puzolanik özelliği de basınç dayanımı sonuçları ile incelenmiştir. Literatürde önerilen NS oranlarına ek olarak %4 gibi yüksek bir NS içeri ile de deneyler yapılarak NS miktarının dayanıklılık özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

2 Materyal ve metod

2.1 Kullanılan malzemeler

Karışımlarda bağlayıcı olarak Akçansa Çimento'dan temin edilen TS EN 197-1'e uygun CEM I 42,5R sınıfı Portland çimentosu kullanılmıştır. Üretimlerde farklı oranlarda kullanılan nano silika (NS) amorf yapıdadır ve %99,5 safsızlık (SiO₂) içermektedir. Nano silikanın ortalama tane boyutu 15-35 nm'dir. Çimento ve nano silikaya ait XRF analizinden elde edilen kimyasal kompozisyon Tablo 1'de verilmiştir. Çimento harçlarında işlenebilirlik sağlamak amacıyla tüm karışımlara CRYSO Fluid Optima 287 polikarboksilat esaslı akışkanlaştırıcı kimyasal katkı ilave edilmiştir. Agregaya olarak, doğal kum ve kırma kum olmak

üzere iki farklı tip ince agregaya eşit oranlarda kullanılmıştır. Agregaların özgül ağırlıkları sırasıyla 2,66 g/cm³ ve 2,70 g/cm³'tür.

Tablo 1. Çimento ve nano silikaya ait kimyasal özellikler

Malzeme	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	LOI
Çimento	62.2	19.9	4.7	4.0	1.2	3.7	2.2
NS	0.3	97.7	-	0.5	-	-	-

2.2 Harç üretimi ve karışım oranları

Deneysel çalışma kapsamında bir tanesi referans seri olmak üzere toplamda 4 farklı harç üretimi yapılmıştır. Harçlar ASTM C 305 esas alınarak üretilmiştir. NS, çimento ağırlığının %1, %2 ve %4 oranında çimento ile yer değiştirilmiştir. Çimento ve nano silika mikserde 2 dakika kuru olarak karıştırıldıktan sonra su ilave edilmiştir. Su eklendikten sonra düşük hızda 30 s karıştırılmış sonrasında kum ilave edilmiştir. Tüm malzemeler birlikte 30 s daha karıştırıldıktan sonra mikser durdurulup sıyırma işlemi yapılmıştır. Son olarak yüksek hızda 60 s daha karışım yapılarak üretim tamamlanmıştır. Tüm üretimlerde standart çimento mikseri kullanılmıştır. Su/bağlayıcı oranı tüm serilerde 0,5 olarak sabit tutulmuştur. İşlenebilmeyi sabit tutmak için, serilerdeki kimyasal katkı oranları değiştirilmiştir. Referans seriyeye de düşük miktarda kimyasal katkı ilave edilmiş ve tüm serilerde yayılma değerinin 17±2 cm aralığında olması hedeflenmiştir. Karışımlar kullanılan nano silika oranlarına göre isimlendirilmiştir. "NS" kodu nano silika kullanıldığını, kod sonunda yazan 1, 2 ve 4 ise nano silika oranını temsil etmektedir. Sadece çimento ile üretilen seri "R" ile isimlendirilmiştir. Serilere ait karışım oranları ve kodları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Karışım oranları

Malzemeler	R	NS1	NS2	NS4
Çimento (g)	450	445.5	441	432
Nano silika (g)	-	4.5	9	18
Su (g)	225	225	225	225
Doğal kum (g)	675	675	675	675
Kırma kum (g)	675	675	675	675
Kimyasal katkı (%)	0.3	0.4	0.5	0.6

2.3 Yayılma deneyi

Harçların taze hal özelliklerini incelemek amacıyla ile ASTM C 1437'ye göre yayılma testi yapılmıştır. Üretimden hemen sonra gerçekleştirilen testlerde iki kademe doldurulan kalıbın her bir kademesi 20 defa tokmaklanmış ve kalıp kaldırıldıktan sonra 25 defa sarsılarak birbirine dik iki doğrultuda yayılma çapı ölçülmüştür. Ortalama yayılma çapı değerleri harçların yayılma değeri olarak kaydedilmiştir.

2.4 Kılcal su emme deneyi

Harçların su emme özellikleri ASTM C1585 esas alınarak belirlenmiştir. Deneyler, Φ100/200 mm boyutlarında üretilen silindir numunelerden kesilen 3 adet 50±3 mm yüksekliğindeki disk numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 28 ve 90 günlük numunelerde yapılmıştır.

Hazırlanan numuneler öncelikle ilk 3 gün boyunca 50°C ve %80 bağıl nem ortamında bekletilmiştir. Daha sonra kapalı kaplara alınan numuneler 15 gün sürecinde 23°C'de saklanmıştır. Ön koşullandırma işlemi sonrasında kaplardan çıkarılan numunelerin dış çevreleri parafin film ile kaplanmıştır. Su emme değerlerinin belirlenebilmesi için ilk 6 saatte daha sık olmakla birlikte 8 gün boyunca ölçüm alınmıştır. Birincil ve ikincil su emme miktarları aşağıdaki **Denklem (1)** yardımıyla hesaplanmıştır.

$$I = \frac{m_t}{a \times d} \quad (1)$$

I = Su emme miktarı

m_t = t sürede numune kütlesindeki gram cinsinden değişim

a = mm² cinsinden numunenin su emmeye maruz kalan alanı

d = Suyun yoğunluğu (g/mm³)

Serilerin su emme katsayıları (K) **Denklem (2)** kullanılarak hesaplanmıştır. Burada birincil su emme katsayıları ilk 6 saatlik ölçümler dikkate alınarak, ikincil su emme katsayıları ise 1 ile 8 gün arasındaki değerler göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Minimum kareler yöntemi kullanılarak veriler en uygun olan doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K = \frac{I}{\sqrt{t}} \quad (2)$$

2.5 Basınç deneyi

Nano silika ilaveli harçların basınç dayanımı gelişimini incelemek amacıyla 50x50x50 mm boyutların üretilen küp numunelerde 3., 7., 28. ve 90. günlerde ASTM C 109'a uygun olarak basınç testi yapılmıştır. Her bir deney günü için en az 3 adet numune kırılarak ortalama basınç dayanımı değerleri hesaplanmıştır.

2.6 Klorür geçirimlilik deneyi

Klorür geçirimlilik testi NT Build 492 dikkate alınarak yapılmıştır. Kılcal su emme deneyine benzer şekilde silindir numunelerden kesilerek hazırlanan parçalar 28. ve 90. günde teste tabii tutulmuştur. Serilerin başlangıç akımına göre uygun voltaj ayarları yapılmış ve teste başlanmıştır. Deney sonunda iki parçaya bölünen numunelere 0.1M gümüş nitrat çözeltisi (AgNO₃) püskürtülmüş ve klor geçirimlilik derinlikleri ölçülmüştür. Buna göre **Denklem (3)** kullanılarak klorür penetrasyon katsayısı hesaplanmıştır.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239 (273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad (3)$$

D_{nssm} : Klorür penetrasyon katsayısı $\times 10^{-12}$ m²/s

U: Uygulanan voltajın mutlak değeri, V

T: Başlangıç ve son sıcaklıkların ortalama değeri, °C

L: numunenin kalınlığı, mm

x_d : penetrasyon derinliklerinin ortalama değeri, mm

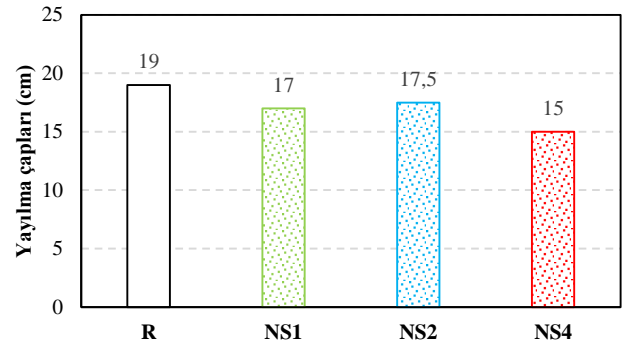
t: test süresi, saat

Sertleşmiş hal özelliklerinin belirlenmesi için üretilen tüm numuneler deney gününe kadar 20±2°C'deki kirece doygun suda bekletilmiştir. Deney gününde havuzdan çıkarılan numuneler, kuruması beklendikten sonra ilgili teste tabii tutulmuştur.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Yayılma

Taze haldeki harçların işlenebilme özelliklerinin incelenmesi için yapılan yayılma testi sonuçları **Şekil 1**'de verilmiştir. NS kullanımı ile değişecek yayılma değerlerini 17±2 cm aralığında tutmak için harç kıvamına bağlı olarak farklı oranlarda süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkı ilave edilmiştir. Referans seride %0,3 oranında ilave edilen katkı ile 19 cm elde edilen yayılma değerinin NS içeren serilerde de benzer değerlerde olması için NS1, NS2 ve NS4 serilerinde sırasıyla %0,4, %0,5 ve %0,6 oranında süper akışkanlaştırıcı kullanılmıştır. Kimyasal katkı oranı artmasına rağmen artan NS oranı ile yayılma değeri 15 cm'ye kadar gerilemiştir. NS1 ve NS2 serilerinde yayılma çapı değeri 17 cm olarak ölçülürken, en düşük değer NS4 serisinde elde edilmiştir. Bu durum, nano malzemelerin ince tane yapılarının harcın su ihtiyacını artırması ve işlenebilirliği olumsuz etkilemesi ile ilişkilendirilmiştir [17].



Şekil 1. Yayılma deneyi sonuçları

3.2 Kılcal su emme

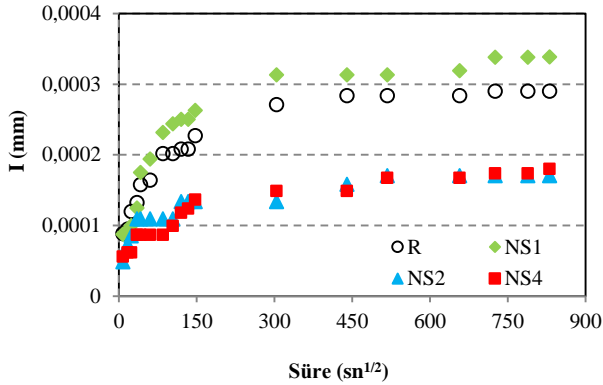
Tüm karışımların başlangıç ve ikincil su emme değerleri ile birlikte birincil ve ikincil kılcal su emme katsayıları **Tablo 3**'te verilmiştir. Su emme değerlerinin ilk saatlerde daha yoğun olması ve sonrasında numune yüzeyinin doygunluğa erişmesinden dolayı, çalışmada ilk 6 saatteki veriler dikkate alınmıştır. 4 farklı serinin zamana bağlı su emme özelliklerinin incelenmesi için 28 ve 90 günlük numunelerde ölçümler tekrarlanmıştır.

28 günlük sonuçlar incelendiğinde, başlangıç su emme değerleri ($I_{baş}$) 22.72×10^{-5} ile 13.66×10^{-5} arasında değişirken, ikinci su emme değerleri (I_{iki}) 29.02×10^{-5} ile 18.00×10^{-5} arasında değişmektedir. NS ilavesinin artması ile başlangıç ve ikincil su emme değerlerinin azaldığı net bir şekilde

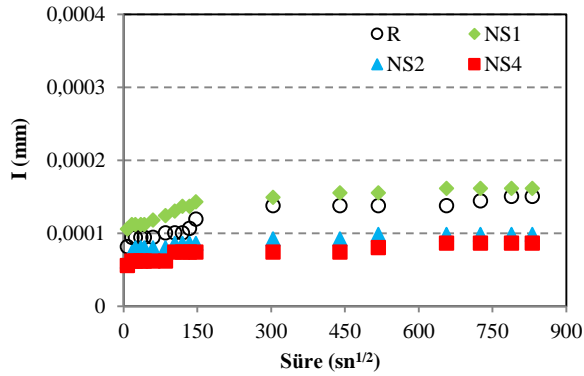
görülmektedir (Şekil 2). Kılcal su emme katsayıları da su emme değerlerine paralellik göstermektedir. %1 NS ilavesi ile yaklaşık %50 oranında artan başlangıç ve ikinci kılcal su emme katsayıları, %4 NS kullanılan serilerde özellikle başlangıç kılcal su emme katsayısı ($K_{baş.}$) değeri için %35 oranında azalmıştır.

Numunelerin zamana bağlı olarak su emme kapasitelerini incelemek için 90. günde yapılan ölçümlerde, 28 güne benzer şekilde, artan NS ilavesi su emme değerlerinin azalmasına sebep olmuştur (Şekil 3). 28 günlük NS4 serisine kıyasla 90. günde başlangıç su emme ($I_{baş.}$) %45, ikinci su emme ($I_{iki.}$) %50, başlangıç kılcal su emme katsayısı ($K_{baş.}$) %80 ve ikinci kılcal su emme katsayısı ($K_{iki.}$) değeri ise %50 oranında azalmıştır. %1 NS ilavesinde beklenenin tersine artan su emme değerleri elde edilmesine rağmen, artan NS içeriğinin su emme sonuçlarını iyileştirdiği ve harcın su emme kapasitesini azalttığı görülmüştür.

Bu durum, nano malzemenin filler etkisi ve puzolanik reaksiyona katkısı ile açıklanmaktadır. Çimento matrisi içerisinde boşlukların ve kılcal boşlukların bu etkiler sayesinde kapanması geçirimsizliği azalmaktadır [18]. Yapılan çeşitli çalışmalarda %0.5 ila %3 aralığında değişen NS miktarlarında genel olarak boşluk yapısının iyileştiği ve kılcal boşlukların azaldığı vurgulanmıştır [19-22].



Şekil 2. 28 günlük numunelerin kılcal su emme grafiği



Şekil 3. 90 günlük numunelerin kılcal su emme grafiği

Tablo 3. Kılcal su emme deneyi sonuçları

	$I_{baş.}$ (mm) $\times 10^{-5}$	$I_{iki.}$ (mm) $\times 10^{-5}$	$K_{baş.}$ (mm/s ^{1/2}) $\times 10^{-7}$	$K_{iki.}$ (mm/s ^{1/2}) $\times 10^{-8}$
R-28	22.72	29.02	9.00	3.00
NS1-28	26.30	33.88	12.60	4.86
NS2-28	11.74	14.80	6.13	7.02
NS4-28	13.66	18.00	5.81	5.88
R-90	11.91	15.04	2.00	3.00
NS1-90	14.28	16.15	3.00	2.00
NS2-90	8.60	9.83	1.00	1.00
NS4-90	7.41	8.65	1.00	3.00

3.3 Basınç dayanımı

Tüm serilerin basınç dayanımı gelişimi sonuçları Tablo 4 ve Şekil 4'te verilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde artan NS oranı ve zamanla basınç dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir.

Erken yaş (3.gün) dayanımları incelendiğinde referans karışımın basınç dayanımı 26.24 MPa olarak ölçülmüştür. %1, %2 ve %4 NS ilavesi ile basınç dayanımı değerleri artmış ve en yüksek dayanım (30.46 MPa) NS1 serisinde elde edilmiştir. 7. günden itibaren, referans seriye kıyasla NS ilaveli karışımlarda basınç dayanımı artarken, %4 NS ilavesinin basınç dayanımına katkısının daha belirgin olduğu görülmektedir. Sadece NS2 serisinde görülen basınç dayanımındaki %7'lik azalmanın kimyasal katkının dolayı olabileceği düşünülmektedir. Artan NS içeriği ile 28 ve 90 günlük numunelerde basınç dayanımı değerleri NS2 ve NS4 serileri için sırasıyla %10 ve %20 artmıştır. NS1 serisinde ise 28.günde dayanımda bir değişiklik olmazken, 90.günde %6'lık bir artış olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda %2 ve %4 NS ilavesi ile erken yaşlardan itibaren basınç dayanımında artış olduğu, %4 NS kullanımı ile en yüksek dayanım değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

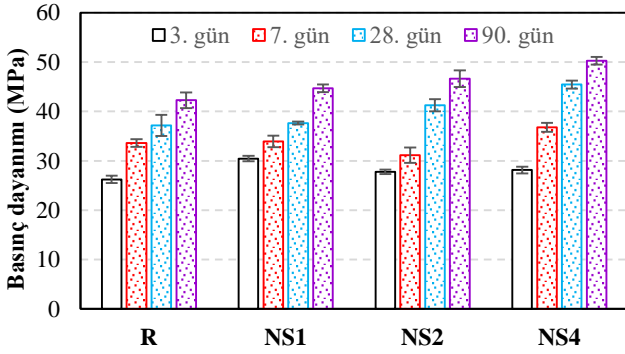
Nano silikanın basınç dayanımı gelişimi üzerindeki olumlu etkisi farklı durumlarla açıklanmaktadır. Bunlardan ilki toplam boşluk oranını azaltması ile ilişkilidir. Özellikle çimento hamuru içindeki kılcal porozite ve jel porozitesi, betonun dayanıklılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [23,24]. NS kullanmak, çimento hamurunun toplam porozitesini azaltarak mekanik özellikleri iyileştirebilir. İkincisi ise NS tanelerinin ultra ince tane boyut yapıları ve yüksek SiO₂ içerikleri ile malzemeye yüksek pozolanik özellik katmalarıdır [25,26]. Bu nano partiküller, çimento hidrasyonu (birincil reaksiyon) sonucu oluşan Ca(OH)₂ ile reaksiyona girer ve ikincil bir Kalsiyum-Silikat-Hidrat (C-S-H) jelini üretir [27-29]. Bu jel, betonun sertleşmesine katkıda bulunarak, basınç dayanımı artırmaktadır. Ca(OH)₂ kristalleri nano silika tarafından emilebilir. Bu da kristallerin hem boyutunu hem de miktarını azaltır ve agrega-çimento ara yüzeyinin iyileşmesini sağlar. Ara yüzeyi iyileşen betonun mekanik ve dayanıklılık özellikleri de zamanla iyileşir [30]. Hatta NS'nin düşük dozlarda kullanılmasının bile, erken yaşlarda basınç dayanımında önemli bir artışa neden olabileceği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [31-33].

Bu çalışma kapsamında elde edilen ve literatürde yer alan birçok çalışmanın aksine, artan NS içeriği ile basınç

dayanımının azaldığı da belirtilmektedir [34]. Basınç dayanımında azalma görülen çalışmalarda, nano malzemelerin matris içerisinde homojen olarak dağılmadan toplanmasının bu sonuca sebep olduğu vurgulanmıştır. Bu nedenle optimum oranda NS kullanılarak ve nano malzemenin homojen şekilde dağılmasını sağlayarak en iyi performans elde edilebilir.

Tablo 4. Basınç dayanımı sonuçları

	Basınç Dayanımı (MPa)			
	R	NS1	NS2	NS4
3.gün	26.24	30.46	27.75	28.15
7.gün	33.61	33.91	31.13	36.79
28.gün	37.16	37.64	41.25	45.46
90.gün	42.27	44.71	46.64	50.27

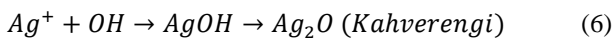
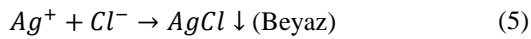


Şekil 4. Basınç dayanımı sonuçları

3.4 Klorür geçirirliği

Klorür geçirirliği, klorür iyonlarının beton ortamına nüfuz yeteneği olarak tanımlanabilir. Betonarme bir yapıdaki donatılar klorür kaynaklı korozyon nedeniyle ciddi şekilde hasar görebileceğinden, betonun en önemli dayanıklılık özelliklerinden biri klorür geçirimsizliğidir. Yapılan birçok çalışma nano malzeme ilavesi ile çimento sistemlerin bu etki altında daha iyi performans sergilediğini göstermiştir [13-15, 35].

NS ilaveli harçların klorür penetrasyon katsayıları 28 ve 90 günlük numunelerde ölçülerek zamana bağlı davranış incelenmiştir. Deney sonunda yarma etkisi ile ikiye ayrılan numuneler üzerine püskürtülen ($AgNO_3$) ile klorür geçirirlik derinlikleri ölçülmüştür. Klorür iyonları ve gümüş nitratın tepkimesi sonucu; beyaz gümüş klorür ($AgCl$) (Denklem 4) ve koyu kahve gümüş oksit (Ag_2O) (Denklem 5) oluşmaktadır [36].

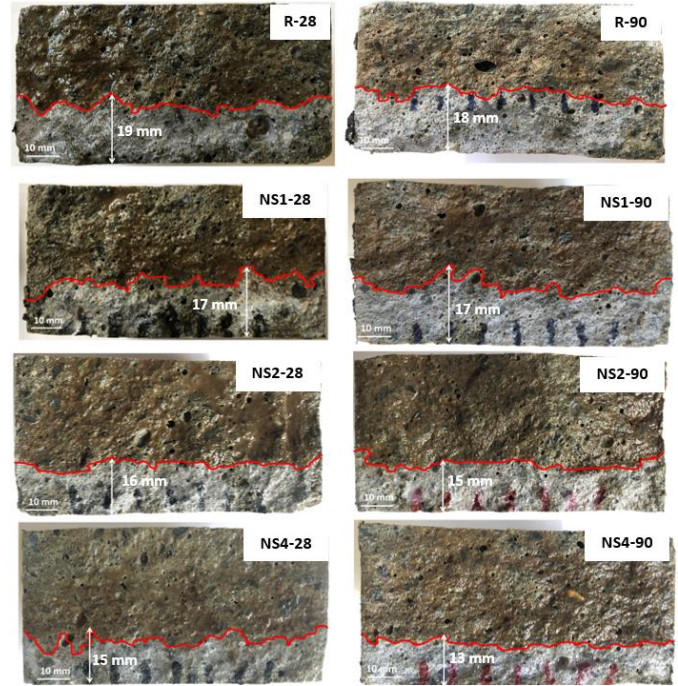


Tüm serilere ait klorür işleme derinlikleri Şekil 5'te verilmiştir. En yüksek derinliğin 28 ve 90 günlük referans seride sırasıyla 19 mm ve 18 mm olarak ölçüldüğü, NS ilavesinin ve numune yaşının artması ile de işleme derinliğinin azaldığı görülmüştür. En düşük işleme derinliği

%4 NS ilave edilen 90 günlük numunede 13 mm olarak ölçülmüştür. Kontrol numunesi (R) ile karşılaştırıldığında, NS ilavesiyle harçlarda geçebilecek klorür iyonlarının miktarı önemli ölçüde azalmıştır.

Tablo 5. Klorür penetrasyon katsayıları

	$D_{nssm} \times 10^{-12} (m^2/s)$	
	28. gün	90.gün
R	13.69	10.54
NS1	11.98	9.72
NS2	11.28	8.35
NS4	8.66	6.34

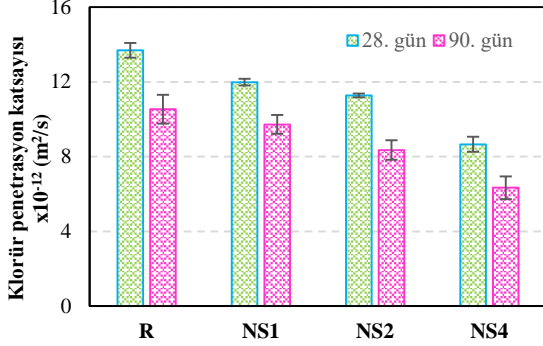


Şekil 5. Tüm serilerin klorür işleme derinlikleri

Klorür penetrasyon katsayıları sonuçları Tablo 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. 28. gün sonuçlarına göre %1 ve %2 NS ilavesi ile yaklaşık olarak %10 azalan klorür penetrasyon katsayısı, %4 NS kullanılan seride %35 oranında azalmıştır. 90 günlük sonuçlar incelendiğinde ise tüm serilerde zamana bağlı olarak katsayılar azalma olduğu görülmüştür. Referans seriyeye kıyasla NS1, NS2 ve NS4 karışımlarında sırasıyla %8, %11 ve %40'lık azalma olmuştur. NS'nin ince tane yapısı sayesinde kılcal boşlukları azaltması ve küçük boyutlu C-S-H jelinin çökmesiyle yoğun mikro yapıların oluşması ile açıklanmaktadır [37].

Yapılan çalışmaların çoğunda NS ilavesi ile klorür penetrasyon katsayısının ciddi oranlarda azaldığı vurgulanmıştır [13,14, 8,37]. Burada dikkat edilmesi gereken durum optimum NS miktarının belirlenmesi ve NS'nin matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktır. Aksi durumda NS'nin toplanması ve beklenen iyileşmeyi sağlamadığı yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur. Buna ek olarak, NS'nin klorür penetrasyonu üzerindeki etkisi

su/çimento oranının azalmasıyla birlikte artar. Su/çimento oranının düşük olduğu durumlarda NS'nin çimento hidrasyonunu hızlandırmada etkin rol oynadığı belirtilmiştir [38].



Şekil 6. Klorür penetrasyon katsayıları

4 Sonuçlar

Bu çalışmada nano silika ilaveli çimento esaslı harçların dayanıklılık özellikleri araştırılmıştır. Farklı oranlarda (%1, %2 ve %4) nano silika ilavesinin dayanım ve dayanıklılık özellikleri üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Nano silika oranının artması taze hal özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Referans seri ile benzer yayılma çaplarının elde edilebilmesi için artan nano silika oranına paralel olarak akışkanlaştırıcı miktarı da artırılmıştır.
- Zamana bağlı olarak 28. ve 90. günde incelenen kılcal su emme değerlerinin, hem zamanla hem de nano silikanın varlığı ile iyileştiği görülmüştür. En yüksek oranda (%4) nano silika kullanılan NS4 serisinin başlangıç kılcal su emme katsayısı 28. günde %35 azalırken, 90. günde %80 oranında bir azalma tespit edilmiştir.
- Basınç dayanımı gelişimini incelemek için 3.,7.,28. ve 90. günde yapılan basınç testinde %2 ve %4 NS ilavesi ile erken yaşlardan itibaren basınç dayanımında artış olduğu, %4 NS kullanımı ile en yüksek dayanım değerlerinin elde edildiği görülmüştür. %1 NS ilavesi ile 3 günlük basınç dayanımında artış görülmesine rağmen, diğer günlerde referans seriye benzer sonuçlar elde edilmiştir.
- Klorür penetrasyon katsayısının belirlenmesi için yapılan klorür testleri 28 ve 90 günlük numunelerde tekrarlanmıştır. 28. gün sonuçlarına göre %1 ve %2 NS ilavesi ile ~%10 azalan klorür penetrasyon katsayısı, %4 NS kullanılan seride %35 oranında azalmıştır. 90 günlük seriler ise referans seriye kıyasla NS1, NS2 ve NS4 karışımlarında sırasıyla %8, %11 ve %40'lık azalma olmuştur.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde nano silika ilavesi ile işlenebilirlik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine rağmen uygun karışım oranları ile boşluk yapısının azaldığı, su emme özelliklerinin iyileştirildiği ve buna bağlı olarak basınç dayanımının ve klorür geçirimsizliğinin azaldığı görülmüştür.

Nano malzemenin matris içerisinde homojen olarak dağıtılmasının sağlanması koşulu ile %4 gibi yüksek bir oranda da nano silika kullanımının mümkün olduğu ve harç özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir. İleride yapılacak çalışmalarda nano malzemelerin ön işlemlerle suda veya farklı kimyasal ortamlarda dağıtılması sonrasında testlerin tekrarlanması ve ön işlemlerin etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

Teşekkür

Çalışmadaki verilerin düzenlenmesi konusunda desteklerini benden esirgemeyen sevgili meslektaşım Dr. Şerife ÖZATA'ya teşekkür ederim.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] Y. Reches, Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction Building Materials* 175,483–495, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.04.214>.
- [2] B. Liu, C. Zhu, K. Zhuang, L. Shuai, D. Li, W. Long, F. Xing, Y. Fang, Insights into the Microstructure of Hydrothermal Synthesized Nanoscale K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Particles, *Nanomaterials*, 10, 63 10:63, 2019. <https://doi.org/10.3390/NANO10010063>
- [3] S. Kawashima, P. Hou, DJ. Corr, SP. Shah, Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites* 36, 8–15, 2013. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2012.06.012>
- [4] K. Sobolev, Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 10,2 10:131–141, 2016. <https://doi.org/10.1007/S11709-016-0343-0>
- [5] B. Liu, J. Yang, D. Li, F. Xing, Y. Fang, Effect of a Synthetic Nano-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Gel on the Early-Stage Shrinkage Performance of Alkali-Activated Slag Mortars, *Materials*, 11, 1128 11,1128, 2018. <https://doi.org/10.3390/MA11071128>
- [6] P. Hou, S. Kawashima, D. Kong, DJ. Corr, J. Qian, Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering*, 45,440–448, 2013. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2012.05.056>
- [7] D., Hou, H. Ma, Z. Li, Morphology of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel: a molecular dynamic study, *Advances in Cement Research*, 27,135–146, 2015. <https://doi.org/10.1680/ADCR.13.00079>
- [8] Y. Sargam, K. Wang, Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, 118:103969, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969>
- [9] L. Senff, JA. Labrincha, VM, Ferreira, D. Hotza, WL. Repette, Effect of nano-silica on rheology and fresh

- properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 23, 2487–2491, 2009. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2009.02.005>
- [10] P. Hou, J. Qian, X. Cheng, SP. Shah, Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, 55,250–258, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.09.014>
- [11] M. Khan, S.H. Chu, X.W. Deng, Y. Wang, Protection of steel tube against corrosion using self-prestressing UHPC prepared with expansive agent and steel fibers, *Structures* 37, 95–108, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2021.12.076>
- [12] M. Khan, M. Cao, S.H. Chu, M. Ali, Properties of hybrid steel-basalt fiber reinforced concrete exposed to different surrounding conditions, *Construction and Building Materials*, 322, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126340>
- [13] I. Diaz-Pena, R. Gonzalez-Lopez, M. Sanchez, M. Alonso, A. Zaldivar-Cadena, J. Hernandez-Sandoval, A. Guzman, Effect of the electrochemical migration of colloidal nano-SiO₂ on the durability performance of hardened cement mortar *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 10261–10271 2015. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11258-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11258-2)
- [14] R. Sulc, M. Himmel, J. Nemecek, Chloride resistance of nanoparticle repaired concrete measured by accelerated tests, *Key Engineering Materials*, 91–95, 2018. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.760.91>
- [15] S. Bai, L. Yu, X. Guan,, H. Li, J. Ou, Study on the long-term chloride permeability of nano-silica modified cement pastes cured at negative temperature, *Journal of Building Engineering* 57, 104854, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2022.104854>
- [16] M.H. Zhang, H. Li, Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement, *Construction and Building Materials*, 25 (2) 608–616, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032>
- [17] H. Yang, M. Monasterio, D. Zheng, H. Cui, W. Tang, X. Bao, X. Chen, Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review, *Construction and Building Materials*, 282 122715, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122715>
- [18] H. Du, S. Du, X. Liu, Durability performances of concrete with nano-silica, *Construction and Building Materials*,73, 705–712, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.014>
- [19] A. Givi, S. Abdul Rashid, F. Abdul aziz, A. Salleh, Investigations on the development of the permeability properties of binary blended concrete with nano-SiO₂ particles, *Journal of Composite Materials*, 45 1931–1938, 2011. <https://doi.org/10.1177/0021998310389091>.
- [20] H. Du, S. Du, X. Liu, Effect of nano-silica on the mechanical and transport properties of lightweight concrete, *Construction and Building Materials*, 82 114–122, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.026>.
- [21] M. Jalal, A. Pouladkhan, O.F. Harandi, D. Jafari, RETRACTED: comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete, *Construction and Building Materials*, 94 90–104, 2015.,<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.001>
- [22] A. Naji, S. Abdul, F. Nora, A. Aziz, M. Amran, M. Salleh, The Effects of Lime Solution on the Properties of SiO₂ Nanoparticles Binary Blended Concrete, *Composites: Part B, Engineering*, Vol.42, Issue 3, pp. 562–569, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.10.002>
- [23] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*, Springer Science & Business,2014.
- [24] F.W.H. Taylor, *Cement chemistry /*, 2nd ed.,, Thomas Telford, 1997.
- [25] J. Ying, B. Zhou, J. Xiao, Pore structure and chloride diffusivity of recycled aggregate concrete, *Construction and Building Materials*, 150 49–55, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.168>.
- [26] R.B. Ardalan, N. Jamshidi, H. Arabameri, A. Joshaghani, M. Mehrinejad, P. Sharafi, Enhancing the permeability and abrasion resistance of concrete using colloidal nano-SiO₂ oxide and spraying nanosilicon practices, *Construction and Building Materials* 146 128–135, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.078>.
- [27] M.S.M. Norhasri, M.S. Hamidah, A.M. Fadzil, Applications of using nano material in concrete: a review, *Construction and Building Materials* 133, 91–97, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005>.
- [28] A. Taher, A. Tawfik, Magdy. SA. El-Yamani, A. El-Aleem, Gh M. Serag Gabr, Abd El-Hafez, Effect of nano-silica and nano-waste material on durability, *Asian Journal of Civil Engineering*, 20, 135-147, 2018. <https://doi.org/10.1007/s42107-018-0093-5>.
- [29] B.S.M.M.S. Liew, S. Wesam, C.Y.H. Alaloul, Veerendrakumar C. Khed, Adamu Musa, Properties of nano-silica modified pervious concrete, *Case Studies in Construction Materials*, 8 409-422, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.03.009>.
- [30] T. Ji, Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating, nano-SiO₂, *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1943–1947, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.004>
- [31] J. Sun, X. Shen, G. Tan, J.E. Tanner, Modification effects of nano-SiO₂ on early compressive strength and hydration characteristics of high-volume fly ash concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 31 04019057, 2019. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002665](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002665).
- [32] E. Ghafari, H. Costa, E. Júlio, L. Durães, The effect of nanosilica addition on flowability strength and

- transport properties of ultra high performance concrete, *Materials Design* 59 1–9, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.051>
- [33] M. Zhang, J. Islam, S. Peethamparan, Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag, *Cement & Concrete Composites*, 34 650–662, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.005>
- [34] S. Bai, X. Guan, H. Li, J. Ou, Effect of the specific surface area of nano-silica particle on the properties of cement paste, *Powder Technology*, 392 680–689, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.07.045>
- [35] M. Tabish, MM. Zaheer, A. Baqi, Effect of nano-silica on mechanical, microstructural and durability properties of cement-based materials: A review *Journal of Building Engineering*, 65 105676, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105676>
- [36] B. Akturk, AB. Kizilkanat, Improvement of durability and drying shrinkage of sodium carbonate activated slag through the incorporation of calcium hydroxide and sodium hydroxide, *Construction and Building Materials* 243 118260, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118260>
- [37] G. Quercia, P. Spiesz, G. Husken, H.J.H. Brouwers, SCC modification by use of amorphous nano-silica, *Cement and Concrete Composites*, 45 69–81, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.001>
- [38] R. Liu, H. Xiao, H. Li, L. Sun, Z. Pi, G.Q. Waqar, T. Du, L. Yu, Effects of nano-SiO₂ on the permeability-related properties of cement-based composites with different water/cement ratios, *Journal of Materials Science*, 53 4974–4986, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1906-8>.





Hidrojen oluşum reaksiyonu için p-tipi Cr₂O₃ fotokatodun fotokatalitik performansının incelenmesi

Investigation of photocatalytic performance of p-type Cr₂O₃ photocathode for hydrogen evolution reaction

Ender Faki^{1,*}, Fatih Tezcan², Gülfeza Kardaş³

^{1,3}Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01300, Adana, Türkiye

²Tarsus Üniversitesi, Mersin Tarsus Organize Sanayi Bölgesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kimya Teknolojisi Programı 33400, Tarsus, Türkiye

Öz

Atmosfere salınan sera gazları, küresel çapta iklim değişikliğine neden olmaktadır bu nedenle ivedilikle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı enerji üretim sistemlerine geçilmesi gerekmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından bir tanesi olan güneş enerjisi ile hidrojen gazı üretimi, sürdürülebilir ve çevre dostu olması nedeniyle umut vericidir. Foto-elektrokimyasal hidrojen üretimi için n-tipi/p-tipi yarı iletkenleri kullanılmaktadır. Kullanılan bu yarı iletkenlerin daha verimli hale getirebilmek için fotokatalitik ve foto-dayanıklılık özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bir p-tipi yarı iletken olan Cr₂O₃, foto-dayanıklı ve görünür bölgede absorpsiyon gösterme gibi avantajlara sahiptir. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada, p-tipi Cr₂O₃ yarı iletkeni, glikoz (G) ile KCl içeren ve içermeyen hidrotermal yöntemlerle flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerine çöktürülmüştür. Fotoelektrokimyasal suyun ayrıştırılmasında fotokatot olarak hidrojen oluşum reaksiyonunda (HER) elektrotların fotokatalitik performansı incelenmiştir. Fotoelektrotların kristal yapısının karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), yüzey topografisi emisyon taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, güneş ışığı absorpsiyonu da Uv-vis spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. HER sürecindeki fotokatalitik performans doğrusal tarama voltametri (LSV) ile gerçekleştirilmiştir. Elektriksel çift tabakanın direnç ve kapasitans değerleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve foto-stabilite testleri kronoamperometrik ölçüm ile gerçekleştirilmiştir. FESEM görüntüleri, hidrotermal yöntemle G/KCl içeren çöktürme banyosunun glikoz içermeyenlere kıyasla yüzey homojenliğini geliştirdiğini ve daha küçük nano boyutlarda Cr₂O₃ sentezlendiğini göstermiştir. XRD deseni ölçümü tüm ortam ve koşullarda Cr₂O₃ elektrotlarının hegzagonal yapıda sentezlendiğini göstermiştir. LSV ölçümü, G/KCl elektrodunun p-tipi yarı iletken olarak daha yüksek fotokatalitik performans sergilediğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Fotokatot, Fotoelektrokimyasal hücre, hidrojen oluşum reaksiyonu, p-tipi yarı iletken

Abstract

Greenhouse gases released into the atmosphere cause climate change on a global scale, therefore, it is urgently necessary to switch to energy production systems using renewable energy sources. Hydrogen gas production with solar energy, one of the renewable energy sources, is promising because it is sustainable and environmentally friendly. The n-type/p-type semiconductors are used for photo-electrochemical hydrogen production and their photocatalytic and photostability properties need to be improved. Cr₂O₃, a p-type semiconductor, has the advantages of being photostable and showing absorption in the visible region. In this study, p-type Cr₂O₃ semiconductor was deposited on fluorine-doped tin oxide (FTO) by hydrothermal methods with and without glucose (G) and KCl. The photocatalytic performance of the electrodes was investigated in the hydrogen evolution reaction (HER) as a photocathode for photoelectrochemical water splitting. The electrode characterization of the crystalline structure of the photoelectrodes was carried out by X-ray diffraction (XRD), surface topography by field emission scanning electron microscopy (FESEM), sunlight absorption by UV-vis spectrometry. The photocatalytic performance in the HER process was performed by linear sweep voltammetry (LSV). Resistance and capacitance values of the electrical double layer were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photostability tests were performed by chronoamperometric measurement. FESEM images showed that the deposition bath containing G/KCl by hydrothermal method improved the surface homogeneity and synthesized smaller nano-sized Cr₂O₃ compared to those without glucose. XRD pattern measurement showed that Cr₂O₃ electrodes were synthesized with hexagonal structure in all media and conditions. LSV measurement shows that the G/KCl electrode exhibits higher photocatalytic performance as a p-type semiconductor.

Keywords: Photocathode, photoelectrochemical cell, hydrogen evolution reaction, p-type semiconductor

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: enderfaki@gmail.com (E. Faki)

Geliş / Received: 12.03.2024 Kabul / Accepted: 20.05.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1450948

1 Giriş

Hidrojen, küresel iklim eylemi çabalarında evrensel olarak önemli bir unsur olarak kabul edilmektedir ve son yıllarda, küresel çapta en popüler konu haline gelmiştir [1,2]. Ancak günümüzde hidrojen üretimi, ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan (doğal gaz, kömür), %2' den az bir kısmı ise yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmektedir [3]. CO₂ salınımlarında sınırlı noktasına ulaşılması özellikle yeşil hidrojen arzının, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak büyük bir kısmını karşılamak zorunda kalacaktır. Yeşil hidrojen gazı üretimi, güneş ışığına duyarlı fotoelektrotların fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir [4]. Bu hücrede fotokatotta p-tipi yarı iletken, fotoanotta ise n-tipi yarı iletken kullanılmaktadır. TiO₂[5], ZnO [6], BiVO₄[7], Fe₂O₃[8] gibi n-tipi yarı iletkenleri kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Ancak, p-tipi yarı iletken uygulamaları ile ilgili n-tipi yarı iletkenlerine kıyasla daha az sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır. Yapılan önceki çalışmalarda, çoğunlukla tercih edilen Cu₂O[9], SnO₂[10], MoS₂[11] ve Cr₂O₃[12] p-tipi yarı iletkeni elektrotlardan oluşmaktadır. Bu elektrotlar arasında Cr₂O₃ elektrotu fotodayanıklılığı, kolay bulunabilir olması, toksik olmaması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Ayrıca, Cr₂O₃'ün fotoantibakteriyel [13], etanol dönüşümü [14], fotokatalitik organik bozunma [15], fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretimi [16] gibi uygulama alanları bulunmaktadır. Bununla birlikte, Cr₂O₃' un fotokatot uygulamaları ve fotokatot elektrot modifikasyonu konularında literatürde çalışma eksikliği bulunmaktadır.

Cr₂O₃ elektrodunun sentezi, mikrodalga [17], döner kaplama [18], kimyasal çöktürme [19], atmosferik plazma çöktürme[20] ve hidrotermal çöktürme [21] yöntemleriyle yapılabilmektedir. Bu yöntemler arasında hidrotermal çöktürme yöntemi düşük maliyetli ve elektrodun yüzey modifikasyonunda değişiklik yapabilme avantajları sunabilmektedir. Bununla birlikte, hidrotermal çöktürme yönteminde metal bileşiği ile oksitleme/kükürtleme işlemlerinin yanında yüzeyde morfolojinin değişimi ve boyutlarının değişimi adına glikoz ve KCl gibi yüzey modifikasyon ajanları kullanılabilir. Bu yüzey ajanlarından KCl, sulu çözeltide fazla oranda Cl⁻ yük içermeleri katyonların tek bir çekirdek yapının üzerinde büyümesini ve homojen gerçekleşmesini sağlayabilmektedir. Glikoz ajanı ise çöktürmeden sorumlu katyon ve anyonun yüzeyinde solvatizasyonu etkin şekilde sağlayarak kristal yapısının büyümesini daha küçük boyutlarda gerçekleşmesini sağlayabilmektedir.

Bu çalışmamızda, hidrotermal yöntemle çöktürme yapılarak elde edilen Cr₂O₃ fotokatotları, sadece Cr(NO₃)₃×9H₂O ve 50 mM Na₂SO₄ içeren, bu çöktürme banyosuna ek olarak glikoz, KCl ve glikoz-KCl bileşenlerinin kullanıldığı farklı çöktürme banyolarında sentezlenmiştir. Cr₂O₃ elektrotlarının tüm çöktürme banyolarında mikro/nano-karnabahar yapılarının oluştuğu ve farklı çöktürme banyolarında yüzey morfolojisinin değiştiği tespit edilmiştir. Bunun sonucunda fotoelektrokimyasal

hidrojen gazı üretimi performansları değişerek en yüksek fotokatalitik etkinliğin Cr(NO₃)₃×9H₂O-50 mM Na₂SO₄ ve glikoz-KCl içeren çöktürme banyosunda elde edilen G-KCl elektroduna ait olduğu tespit edilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Materyal

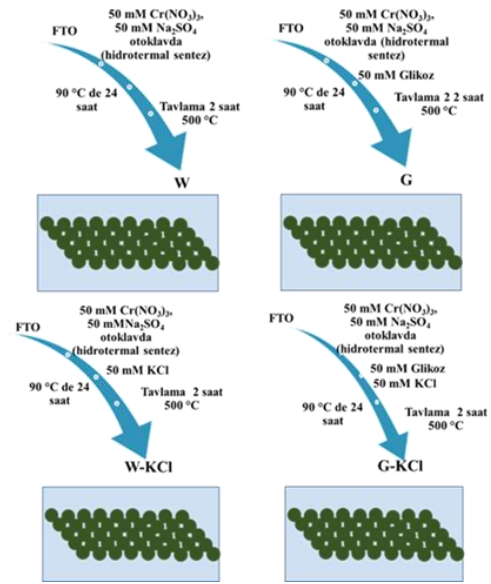
Cr(NO₃)₃×9H₂O, Na₂SO₄, NaOH, Na₂SO₃, C₆H₁₂O₆×H₂O (D-glukoz), fosfat tamponu (pH 7) Sigma-Aldrich ve Merck' ten satın alınmıştır. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. İletken bir cam olan flor katkılı kalay oksit (FTO, ~8 Ω/Sq.) Teknoma firmasından temin edilmiştir.

2.2 Metod

FTO iletken cam, seyreltik deterjan, aseton, etanol ve damıtılmış su içinde ayrı ayrı 3 dakika boyunca sonikasyon ile temizlenmiştir. Cr₂O₃ sentezi hidrotermal biriktirme yöntemiyle otoklavda gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, 50 mM Cr(NO₃)₃×9H₂O ve 50 mM Na₂SO₄ beher içinde kuvvetli karıştırılarak çözülmüştür.

Hidrotermal sentezde içerisinde 100 mL hacme sahip teflon hazne bulunan paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. W, G, W-KCl, G-KCl elektrotlarının her biri için ayrı ayrı olmak üzere Cr(NO₃)₃, Na₂SO₄, glikoz ve KCl ajanları farklı kombinasyonlarda 50 mL su içerisinde çözülmüştür. Ardından 0.1 M NaOH kullanılarak pH 4.5 a getirilmiştir [21]. Hazırlanan çözelti teflon hazneye aktarılmıştır.

1 cm² alana sahip FTO elektrotlar iletken kısmı yukarıya gelecek şekilde teflon hazne içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör sıkıca kapatılarak etüve konulmuştur ve 90 °C sıcaklıkta 24 saat sentez gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Hidrotermal sentez prosedürü

Sentezlenen elektrotlar reaktörden alınarak saf suyla yıkandıktan sonra etüve kurutulmuştur. Kuruyan elektrotlar 500 °C sıcaklıkta 2 saat tavlansak ölçüm işlemlerine hazır

hale getirilmiştir. Şekil 1 de dört farklı ortamda hidrotermal yöntemle Cr_2O_3 sentezi verilmektedir. Çöktürme banyosunda; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ve Na_2SO_4 içeren W elektrodu, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ve glikoz içeren G elektrodu, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$ ve KCl içeren W-KCl elektrodu ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$, glikoz ve KCl içeren G-KCl elektrodu olarak adlandırılmıştır.

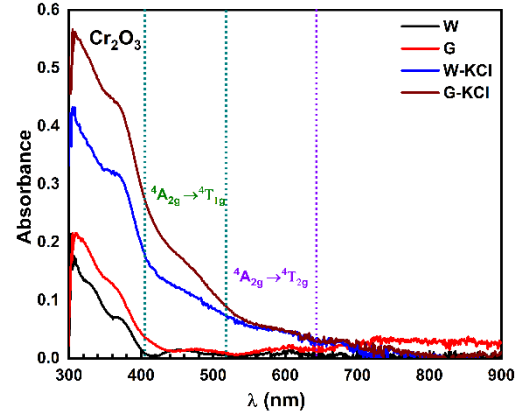
2.3 Fotoelektrokimyasal ölçümler

Fotoelektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Cr_2O_3 elektrotları çalışma elektrodu, 2 cm^2 yüzey alanına sahip Pt levha karşı elektrot ve Ag/AgCl (3.0 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotların yüzey görüntüleri taramalı Elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Cr_2O_3 elektrotları kristal yapıları ve güneş ışığı absorpsiyon performansı sırasıyla X-ışın kırınımı (XRD) ve Uv-vis spektrometresiyle tespit edilmiştir. Örneklerin fotoelektrokimyasal testleri bir elektrokimyasal analizörü (Model: CHI 660D elektrokimyasal) ile gerçekleştirilmiştir. Güneş ışığı simülasyonu için 100 mWcm^{-2} güç yoğunluğuna sahip bir güneş simülatörü kullanılmıştır (Sunlight TM Solar Simulators; M-SLSS;). Fotoelektrokimyasal testler 0.1 M Na_2SO_3 - 0.1 M fosfat tamponu içinde gerçekleştirilmiştir. Doğrusal tarama voltametri (LSV) 0 V ile -1.5 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı 5 mV s^{-1} tarama hızında ışık altında katodik yönde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü -0,8 V ön gerilim potansiyelinde (5 mV genlik) 10^5 ile 10^{-1} Hz arasında gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri Zview yazılımı kullanılarak fotoelektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır. Kronoamperometrik ölçümler -0.8 V ön potansiyelde 5 dakika süreyle aydınlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

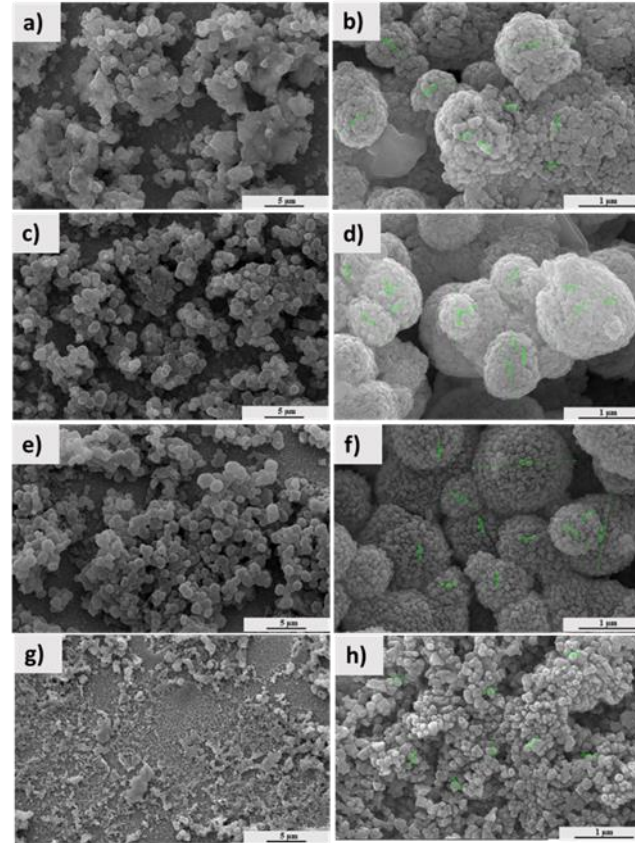
3 Bulgular ve tartışma

Farklı çöktürme ajanlarıyla (Na_2SO_4 , glikoz ve KCl) hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrotların 300-900 nm aralığındaki absorpsiyon davranışı UV- vis spektrometresiyle incelenmiştir (Şekil 2). Cr_2O_3 fotoelektronlarının absorpsiyonları sırasıyla, ~ 360 , ~ 465 ve ~ 625 nm civarında görülmektedir [14,17]. Öncelikle mor ötesi bölgesinde (~ 360 nm) gerçekleşen soğurma, Cr_2O_3 ' in yarı iletkenin iletkenlik ve değerlik bant enerji seviyeleri arasındaki elektron transferinden kaynaklanmaktadır. Görünür bölge başlangıcı, (~ 465 nm) ve görünür bölgedeki (~ 625 nm) absorpsiyonlar, +3 yükseltgenme basamağındaki geçiş metali Cr' un sırasıyla $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ ve $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ elektronik geçişlerini belirtmektedir [22]. Farklı çöktürme ajanlarıyla elde edilen Cr_2O_3 fotoelektrotları karşılaştıracak olursak, 50 mM $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 50 mM Na_2SO_4 banyosuna glikoz, KCl ve glikoz/KCl eklenmesiyle bariz şekilde absorpsiyonlarının davranışlarının değişkenlik gösterdiği söylenebilir. Fotoelektrotların absorpsiyonları $W < G < W\text{-KCl} < G\text{-KCl}$ sırasına göre arttığı Şekil 2 de görülmektedir. Bu nedenle hidrotermal çöktürme glikoz ve KCl eklenmesinin absorpsiyonu arttırdığı buna ek olarak glikoz-KCl ikilisinin aynı anda banyoya ilave edilmesinin ayrı ayrı eklemeye kıyasla sentezlenen Cr_2O_3

fotoelektrodunun absorpsiyonunu daha fazla artırdığı söylenebilir.



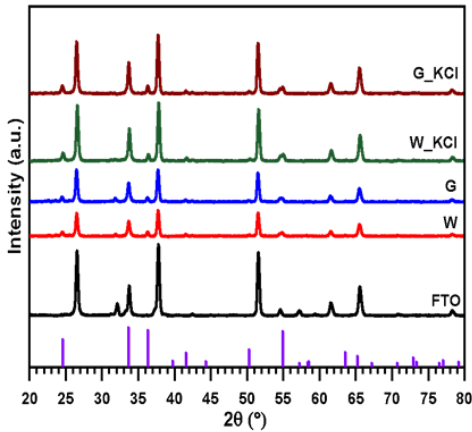
Şekil 2. Cr_2O_3 fotoelektrotlarının Uv-vis spektrumu



Şekil 3. Cr_2O_3 W (a-b), G (c-d) W-KCl (e-f) ve G-KCl (g-h) fotoelektronlarının SEM görüntüleri

Fotoelektrotların hidrotermal çöktürme sonucunda elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 3. te verilmektedir. Tüm elektrotlar hidrotermal yöntemle FTO yüzeyinde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oluşturulduktan sonra kalsinasyon işlemi ile FTO yüzeyinde Cr_2O_3 sentezlenmiştir. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 50 mM Na_2SO_4 banyosunda sentezlenen Cr_2O_3 fotoelektrodunun yapısı mikro boyutta karnabahara benzemektedir. Ayrıca, W elektrot yüzeyinin bazı kısımlarında toplanma ve karnabahar benzeri yapıların bozulduğu görülmektedir. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 50 mM Na_2SO_4 banyosuna glikoz eklenmesiyle elde edilen G elektrodunun yüzeyinde mikro

karnabahar yapılarının homojenliği arttığı ve topaklanma azalmıştır. Glikoz ise çöktürme banyosundaki Cr^{3+} iyonlarının solvatisasyonu sağlayarak tavlama işlemi neticesinde H_2O ve CO_2 olarak uzaklaşmaktadır. KCl birçok nano malzemenin sentezinde çöktürme ajanı olarak tercih edilmektedir. Bu çalışmada, çöktürme banyosuna KCl ilave edilmesiyle Cr_2O_3 yüzey yapılarının değişimi belirlenmiştir. Cl⁻ iyonları yüzey ajanı olması nedeniyle FTO yüzeyine özel absorbe olmaktadır ve çözelti içerisindeki Cr^{3+} iyonlarının FTO yüzeyine elektrostatik etki nedeniyle daha etkin gelerek çekirdeklenmesini kolaylaştırmaktadır. $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve 50 mM Na_2SO_4 içeren hidrotermal çöktürme banyosuna KCl ilave edilmesiyle nano karnabahar oluştuğu ve bu yapıların sayısının arttığı ve W elektroduna göre topaklanmanın meydana gelmediği Şekil 3 (e-f)'te görülmektedir. Bununla birlikte, çöktürme banyosunda glikoz ve KCl bileşenlerinin ikisinde bulunduğu G-KCl elektrodunun yüzeyinde oluşan nano karnabahar yapılarının boyutlarının küçüldüğü görülmüştür. Sonuç olarak, elde edilen SEM görüntülerine göre, hidrotermal çöktürme banyosunda glikozun kullanılmasının topaklanmayı azalttığı ve KCl ilave edilmesi nano karnabahar boyutlarını küçülttüğü görülmüştür.

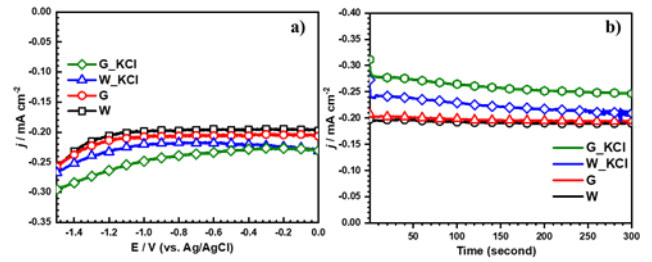


Şekil 4. Cr_2O_3 fotoelektrotların XRD ölçümü

Cr_2O_3 elektrotların kristal yapılarının belirlenmesinde alınan XRD ölçümü Şekil 4. te verilmektedir. Tüm Cr_2O_3 elektrotların XRD kırınım $2\theta^\circ$ değerleri; 24.52° , 33.63° , 36.45° , 39.83° , 41.60° , 50.23° , 54.98° , 63.60° ve 65.21° ölçülmüştür. Bu $2\theta^\circ$ değerleri ile uyumlu hkl parametreleri sırasıyla (012), (104), (110), (006), (113), (024), (116), (214) ve (300)'dir (JCPDS Card No: 98-016-7274). Literatüre göre, Cr_2O_3 'ün bir hekzagonal fazdaki en belirgin $2\theta^\circ$ değerleri 24.5° , 33.6° ve 34.6° olarak ifade edilmektedir [18,23,24] Bu nedenle tüm Cr_2O_3 hekzagonal fazda sentezlendiğini kanıtlamaktadır. W, G, W-KCl ve G-KCl elektrotlarda ana piklerin birbirine benzer şiddete vermesi, tüm elektrotların aynı kristal yapıda olduğunu göstermektedir.

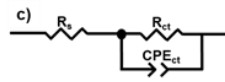
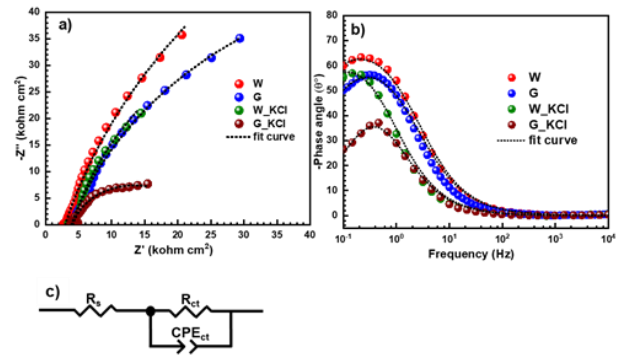
Fotokatotların LSV, kronoamperometrik ve EIS ölçümleri 100 mW cm^{-2} standart güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Cr_2O_3 fotoelektrotların LSV Şekil 5 (a) ve kronoamperometrik ölçümleri Şekil 5 (b)'de görülmektedir. LSV ölçümü, Ag/AgCl referans elektroduna göre 0.0 ile -1.5 V aralığında 5 mV s^{-1} tarama hızında katodik

yönde gerçekleştirilmiştir. Bu voltamograma göre tüm elektrotların farklı fotoelektrokimyasal performans sergilediği ifade edilebilir. Katodik yönde akım artışlarının $W < G < W\text{-KCl} < G\text{-KCl}$ sırada gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle, fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde en fotokatalitik elektrodun G-KCl olduğu söylenebilir. Ayrıca, katodik yönde gerçekleştirilen taramada W, G, W-KCl ve G-KCl elektrotlarının başlangıç ani akım artışının gerçekleştiği potansiyeller, sırasıyla -0.973 V, -0.938 V, -0.862 V ve -0.348 V olarak belirlenmiştir. G-KCl elektrotta diğer elektrotlara kıyasla daha düşük potansiyelde akım artmaya başlamıştır. Bu durum fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde daha düşük hidrojen oluşum direncine sahip fotokatalitik elektrot olduğunu göstermektedir. Şekil 5 (b) Cr_2O_3 fotoelektrotların -1.0 V aşırı gerilimde kronoamperometrik ölçümü verilmektedir. Katodik ön gerilim altında akım-yoğunluğu değerlerinin W, G, W-KCl ve G-KCl sırasıyla arttığı görülmektedir. Uygulanan katodik potansiyel ile Cr_2O_3 fotoelektrotların akım yoğunluğu değerlerinin azalmaması, uyarlanmış güneş ışığı ve ön gerilim altında elektrotların foto dayanımlarının iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Cr_2O_3 fotoelektrotlarının, 0.1 M Na_2SO_3 -0.1 M fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığı altındaki LSV (a) ve kronoamperometrik (b) ölçümleri

Fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretimi, foton enerjisi ve elektrokimyasal enerji sayesinde fotokatot/elektrolit elektriksel çift tabakasında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, elektriksel çift tabakadaki hidrojen oluşum reaksiyonu üzerindeki direnç kaynaklarının ölçülmesi önem taşımaktadır. EIS ölçümü, bu fotoelektrot/elektrolit arayüzündeki direnç kaynaklarının tespit ve ölçülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 6. Cr_2O_3 fotoelektrotlarının, 0.1 M Na_2SO_3 - 0.1 M fosfat tamponu içerisinde 100 mW cm^{-2} güneş ışığı

altındaki Nyquist (a) ile faz açısı-frekans (b) eğrileri ve önerilen elektriksel eş devre (c).

Şekil 6 (a) da Cr₂O₃ fotoelektronlarının Nyquist eğrileri verilmektedir. EIS teoremine göre Nyquist eğrisinde yarı dairenin çapının büyüklüğü fotoelektrot/elektrolit arayüzeyinde direncin büyüklüğünü ifade etmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, çöktürme banyolarına glikoz ve KCl eklenmesiyle elde edilen W-KCl ve G-KCl elektrotlarının yarı daire çapının azaldığı ve en küçük yarı daire çapının G-KCl elektroduna ait olduğu görülmektedir. Bu nedenle, G-KCl fotoelektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan hidrojen gazı üretim reaksiyonunda daha düşük dirence sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 6 (b)' de Cr₂O₃ fotoelektronlarının faz açısı-frekans eğrileri verilmektedir. EIS ölçümlerinde faz açısının büyüklüğü fotoelektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen fotoelektrokimyasal prosesinin daha az fotokatalitik gerçekleştiğini ifade etmektedir. Faz açısı-frekans eğrisinden, düşük frekans bölgesinde W elektrodunun faz açısının en yüksek, G-KCl elektrodunun ise en düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, G-KCl elektrodunun suyun fotoelektrokimyasal ayrıştırılmasında daha fotokatalitik ve W elektrodunun ise en az fotokatalitik elektrot olduğu görülmektedir. Elde edilen EIS ölçümlerine göre önerilen elektriksel devre Şekil 6 (c)' de verilmektedir. Bu devrede, R_s çözelti direnci, R_{ct} yük transfer direnci ve CPE_{ct} ise R_{ct} bağlı kapasitans değeridir. R_s değeri çözeltiliye bağlı olarak değişmekte ve ortadan kaldırılamayan direnç olarak ifade edilmektedir. R_{ct} değeri fotoelektrot/elektrolit ara yüzeyinde fotoelektrokimyasal olarak gerçekleşen H⁺ iyonların (elektrolit kısmında) H₂ gazı (fotoelektrot yüzeyinde) oluşumu sırasında meydana gelen direnç ile ilgilidir. CPE_{ct} ise, fotoelektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük birikimi ile ilgilidir.

Tablo 1. Cr₂O₃ fotoelektronlarının hidrojen gazı üretimi prosesindeki fotoelektrokimyasal parametreleri

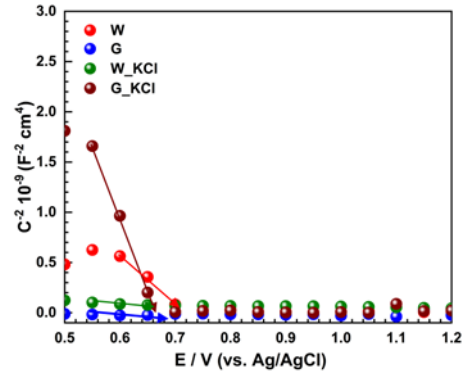
Elektrot	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{CPEct} (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)×10 ⁻⁵
W	2.7	209.5	3.274
G	3.5	124.9	3.847
W_KCl	3.4	87.2	5.840
G_KCl	3.8	35.3	6.045

Tablo 1'de Cr₂O₃ fotoelektronlarının 100 mW cm⁻² uyarlanmış güneş ışığı altındaki hidrojen gazı üretimi prosesindeki fotoelektrokimyasal parametreleri verilmektedir. Fotoelektrotların R_s değerleri çözelti içerisinde bulunan iyonlardan kaynaklanmaktadır ve bu değerlerin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Elektrotların R_{ct} verileri azalan sırayla W>G>W-KCl>G-KCl şeklinde değiştiği, en düşük R_{ct} değerinin G-KCl elektroduna ait olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinde bahsedildiği gibi KCl ve G bileşenlerinin birlikte kullanılması hem homojenliğin artması hem de karnabahar yapılarının nano boyutta küçülmesiyle daha fazla aktif yüzey oluşturarak üstün fotokatalitik performans sağlamaktadır. Sonuç olarak, EIS ölçümlerinin fit edilmesiyle elde edilen fotoelektrokimyasal parametreler, G-KCl elektrodunun

fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde daha fotokatalitik elektrot olduğunu kanıtlamaktadır.

Mott-Schottky ölçümü, fotoelektrotların yarı iletkenin cinsinin hesaplanmasında ve değerlik bandı (V_{fb}) enerji seviyesinin belirlenmesinde kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Cr₂O₃ fotoelektronlarının 1.2-0.5 V (Ag/AgCl referans elektroduna göre) karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü Şekil 7' de verilmektedir. Elde edilen Mott-Schottky eğrisinde tüm fotoelektrotların negatif eğim vermesi, elektrotların p-tipi yarı iletken olduğunu kanıtlamaktadır. Bir p-tipi yarı iletken fotoelektrokimyasal hücrede fotokatot olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen elektrotların fotokatot olarak kullanılabilceğini desteklemektedir. Mott-Schottky ölçümü ile elektrotların V_{fb} (elektron yoğunluğu) değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilmektedir;

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_s \epsilon_0 N_D} \left[V - V_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right] \quad (1)$$



Şekil 7. Cr₂O₃ fotoelektronlarının, 0.1 M Na₂SO₃- 0.1 M fosfat tamponu içerisinde karanlık ortamda alınan Mott-Schottky ölçümü

Bu eşitliklere göre, C, Cr₂O₃ yarı iletkenlerinin yük kapasitansı, q bir elektronun yükü, ε₀ vakumdaki geçirgenlik, ε_s yarı iletkenlerin dielektrik sabiti, T deneysel koşullar, k_B Boltzmann sabiti ve V uygulanan aşırı gerilim potansiyelidir.

Tablo 2. Cr₂O₃ fotoelektrotlarının V_{fb} değerleri

Elektrot	V _{fb} (Ag/AgCl göre)
W	0.719
G	0.781
W_KCl	0.791
G_KCl	0.665

Fotoelektrotlarının Mott-Schottky ölçümünü kullanarak hesaplanan V_{fb} değerleri Tablo 2'de görülmektedir. p- tipi yarı iletken malzemenin daha fotokatalitik davranması için negatif potansiyelle kayması istenir. Hidrotermal çöktürme banyosuna glikoz ve KCl biriktirme ajanı ilave edilmesiyle yüzey morfolojisinin değişmesi elektrotların elektrolit

içerisindeki fermi enerji seviyesinin değişmesine dolayısıyla V_{fb} değerlerinin daha fazla negatif potansiyele kaymasını sağlamıştır. Bu sonuçlar, G-KCl elektrodunun fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde daha katalitik performansa sahip olduğunu desteklemektedir.

Literatürde sınırlı sayıda CuO/Cr₂O₃ fotokatot uygulamaları bulunmaktadır. Nasir ve çalışma arkadaşları Cr₂O₃ elektrodunun kimyasal buhar çöktürme ile sentezlemişlerdir [25]. 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde -0.6 V'ta (doğun kalomel elektrot) -0.1 mA cm⁻² fotoakım yoğunluğu elde etmişlerdir. Bu çalışma ile karşılaştırdığımızda akım yoğunluğunun çöktürme yöntemiyle artırıldığı ifade edilebilir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Hidrotermal yöntemle Cr₂O₃ yarı iletkeni farklı çöktürme banyolarında sentezlenerek, fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde fotokatot olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre;

- Hidrotermal çöktürme ile nano boyutlarda karnabahar yapılarının sentezlendiği,
- Çöktürme banyosuna glikoz ve KCl ilavesinin sırasıyla yüzey homojenliği ve nano boyutlarda karnabahar yapılarının küçülmesini sağladığı,
- Sentezlenen Cr₂O₃ fotoelektrotların hegzagonal kristal yapısına sahip olduğu,
- W-KCl ve G-KCl elektrotlarının yüzeylerinin geliştirilmesiyle morötesi ve görünür bölgedeki absorpsiyonu arttırdığı,
- LSV ve kronoamperometrik ölçümlerinden, akım yoğunluğu artışlarının W<G<W-KCl<G-KCl sırasıyla gerçekleştiği ve fotoelektrokimyasal hidrojen gazı üretiminde en fotokatalitik elektrodun G-KCl olduğu,

• EIS ölçümünden, elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki en düşük R_{ct} değerinin G-KCl elektroduna ait olduğu tespit edilmiştir.

Bir p-tipi yarı iletken özelliğe sahip Cr₂O₃ fotokatalitik indirgeme proseslerinde ve n/p ile çalışan fotokimyasal hücrelerde kullanılabilir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %15

Teşekkür

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi (FBA-2019-12171) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] S.K. Saraswat, D.D. Rodene, R.B. Gupta, Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89, 228–248, 2018 <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.03.063>.

- [2] A. Ikram, M. Zulfequar, V.R. Satsangi, Role and prospects of green quantum dots in photoelectrochemical hydrogen generation: A review. *Int J Hydrogen Energy*, 47, 11472–11491, 2022 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene>.
- [3] C.E.S. Thomas, Conclusions: Stopping climate change: The case for coal and hydrogen, in: *Lecture Notes in Energy*, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31655-0_12.
- [4] M. Ahmed, I. Dincer, A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. *Int J Hydrogen Energy*, 442474–2507, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.12.037>.
- [5] Y.P. Moreno, C.C. de Escobar, E. Skovroinski, D.E. Weibel, J.H.Z. dos Santos, TiO₂/SiO₂ dopant-free nanophotocatalysts for highly efficient photocatalytic water splitting: Challenging traditional TiO₂-based systems. *J Mol Struct*, 1269, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133792>.
- [6] P. Nandi, D. Das, ZnO/CdS/CuS heterostructure: A suitable candidate for applications in visible-light photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110344>.
- [7] S. Majumder, M. Gu, K. Hyeon Kim, Facile fabrication of BiVO₄/Bi₂S₃/NiCoO₂ for significant photo electrochemical water splitting, *Appl Surf Sci*, 574, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151562>.
- [8] P.I. Kyesmen, N. Nombona, M. Diale, Heterojunction of nanostructured α -Fe₂O₃/CuO for enhancement of photoelectrochemical water splitting. *J Alloys Compound*, 863, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158724>.
- [9] H. Kim, S. Bae, D. Jeon, J. Ryu, Fully solution-processable Cu₂O-BiVO₄ photoelectrochemical cells for bias-free solar water splitting. *Green Chemistry*, 20, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8gc00681d>.
- [10] S. Bai, K. Tian, J.C. Meng, Y. Zhao, J. Sun, K. Zhang, Y. Feng, R. Luo, D. Li, A. Chen, Reduced graphene oxide decorated SnO₂/BiVO₄ photoanode for photoelectrochemical water splitting. *J Alloys Compound*, 855, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156780>.
- [11] Y. Wang, Z. Xing, H. Zhao, S. Song, M. Liu, Z. Li, W. Zhou, MoS₂@In₂S₃/Bi₂S₃ Core-shell dual Z-scheme tandem heterojunctions with Broad-spectrum response and enhanced Photothermal-photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 43, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133355>.
- [12] S.N.F. Mohd Nasir, M.A. Mat-Teridi, Photoelectrochemical tandem cell of Se/BiVO₄ photoanode and Cr₂O₃/CuO:Ni photocathode in aqueous medium. *J Solgel Sci Technol*, 93, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05179-w>.
- [13] G. Yasmeeen, S. Hussain, A. Tajammal, Z. Mustafa, M. Sagir, M. Shahid, M. Ibrar, Mehr-un-Nisa, Z.M. Elqahtani, M. Iqbal, Green synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles by Cassia fistula, their electrochemical

- and antibacterial potential. *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.104912>.
- [14] H.R. Mahmoud, Highly dispersed Cr_2O_3 - ZrO_2 binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion. *J Mol Catal A Chem*, 392,216–222,2014 <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2014.05.021>.
- [15] O.A. Zeleke, P.A. Fufa, F.K. Sabir, A.D. Duma, Water hyacinth plant extract mediated green synthesis of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composite photocatalyst for the degradation of organic dye. *Heliyon*, 7, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07652>.
- [16] S.N.F. Mohd Nasir, M.A. Mat-Teridi, Photoelectrochemical tandem cell of Se/BiVO_4 photoanode and $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}:\text{Ni}$ photocathode in aqueous medium. *J Solgel Sci Technol*, 93, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05179-w>.
- [17] H.N. Deepak, K.S. Choudhari, S.A. Shivashankar, C. Santhosh, S.D. Kulkarni, Facile microwave-assisted synthesis of Cr_2O_3 nanoparticles with high near-infrared reflection for roof-top cooling applications, *J Alloys Compd*, 785, 747–753, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.01.254>.
- [18] M.G. Tsegay, H.G. Gebretinsae, G. G. Welegergs, M. Maaza, Z.Y. Nuru, Novel green synthesized Cr_2O_3 for selective solar absorber: Investigation of structural, morphological, chemical, and optical properties. *Solar Energy*, 236, 308–319,2022. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2022.03.011>.
- [19] S. Khamlich, E. Manikandan, B.D. Ngom, J. Sithole, O. Nemraoui, I. Zorkani, R. McCrindle, N. Cingo, M. Maaza, Synthesis, characterization, and growth mechanism of α - Cr_2O_3 monodispersed particles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72,714–718, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2011.02.015>.
- [20] L. Bastakys, L. Marcinauskas, M. Milieška, M. Kalin, R. Kėželis, Tribological Properties of Cr_2O_3 , Cr_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 and Cr_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 -graphite coatings deposited by atmospheric plasma spraying. *Coatings*,13,2023.<https://doi.org/10.3390/coatings13020408>.
- [21] F. Tezcan, M. Kahya Düdükü, G. Kardaş, Photocorrosion protection of BiVO_4 electrode by α - Cr_2O_3 core-shell for photoelectrochemical hydrogen production. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 920 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116595>.
- [22] A.B. Khelifa, A. Soum-Glaude, S. Khamlich, H. Glénat, M. Balghouthi, A.A. Guizani, M. Maaza, W. Dimassi, Optical simulation, characterization and thermal stability of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ multilayer solar selective absorber coatings. *J Alloys Compd*, 783,533–544, 2019 <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.12.286>.
- [23] B.T. Sone, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, M. Maaza, Single-phase α - Cr_2O_3 nanoparticles' green synthesis using *Callistemon viminalis*' red flower extract. *Green Chem Lett Rev*, 9, 2016. <https://doi.org/10.1080/17518253.2016.1151083>.
- [24] J. Wang, Z. Lu, Y. Ling, R. Wang, Y. Li, Q. Zhou, Z. Zhang, Hydrogen permeation properties of $\text{Cr}_x\text{Cr}_y@/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating derived from selective oxidation of a Cr-C alloy and atomic layer deposition. *Int J Hydrogen Energy*, 43,2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.192>.
- [25] S.N.F. Mohd Nasir, M.K.N. Yahya, N.W. Mohamad Sopian, N. Ahmad Ludin, M.A. Ibrahim, K. Sopian, M.A. Mat Teridi, Heterojunction $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}:\text{Ni}$ photocathodes for enhanced photoelectrochemical performance. *RSC Adv*, 6, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra03904a>.





Yapay zekâ destekli nanoakışkan modellemesi: Termal iletkenlik ve viskozite için stabiliteye bağlı korelasyon geliştirilmesi

Artificial intelligence-assisted nanofluid modeling: Developing stability-based correlation for thermal conductivity and viscosity

Fevzi Şahin^{1,*} 

¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye

Öz

Nanoakışkan çalışmalarında sonuçların deneysel çalışmalara bağlı olması, son yıllarda yapay zeka tabanlı modelleme çalışmaları ile aşılmaya çalışılmaktadır. Yapılan modelleme çalışmalarında nanoakışkanların temel termal özellikleri olan ısı iletkenlik ve viskozite üzerine yoğunlaşmış ve nanoakışkanlar için gerekli olan en önemli özelliklerden olan stabilitenin çoğu zaman ihmal edildiği görülmektedir. Bu çalışmada TiO₂ nanoakışkanı için deneysel olarak ortaya konmuş veriler kullanılarak ısı iletkenlik ve viskozite değerleri YSA ile modellenmiştir. YSA modelinin performans ölçütleri olan MSE, R değerleri sırasıyla 4,2484E-06 ve 0,99982'dir. Ağ sonuçlarında sıcaklık, kütle oran ve stabiliteyi doğrudan etkileyen pH değerine bağlı olarak bir model geliştirilmiştir. Model sonuçları kullanılarak ısı iletkenlik ve viskozite özellikleri için sıcaklık, kütle oran ve pH değişkenlerine bağlı olarak korelasyonlar geliştirilmiştir. Ortaya konulan korelasyonların ısı iletkenlik için deneysel değerlerden sapma oranları \pm % 3,5 aralığında iken viskozite için bu oran \pm % 9 aralığında elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Nanoakışkan, Isıl iletkenlik, Viskozite, Stabilite, Yapay sinir ağları

1 Giriş

Enerji tüketimi günümüzde hızla artmaktadır ve bu durum, sınırlı kaynakların daha verimli bir şekilde kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Teknolojik ilerlemelerin yaşandığı bu dönemde, enerji sistemlerinde önemli gelişmeler gözlemlenmektedir. Bu gelişmeler arasında dikkat çeken konulardan biri de nanoakışkanlar olarak adlandırılan yeni nesil ısı transfer akışkanlarıdır. Nanoakışkanlar, metal, metal oksit ve karbon tabanlı tozların nano boyutlarda üretilerek, geleneksel ısı transfer akışkanlarına eklenmesiyle elde edilmektedir. Nanoakışkanların genel kabul gören tanımına göre, kullanılacak nanopartikül boyutlarının yaklaşık olarak 100 nm'den küçük olması beklenmektedir [1].

Nanoakışkanlar ile yapılan çalışmalarda ısı transferindeki artışları raporlayan birçok çalışma literatürde bulunmaktadır [2-5].

Isı transferinde elde edilen bu iyileştirmeler birçok parametreye bağlıdır. Literatürdeki çalışılan en önemli

Abstract

In recent years, artificial intelligence-based modeling studies have been attempted to overcome the reliance on experimental results in nanofluid research. These modeling studies have mainly focused on the fundamental thermal properties of nanofluids, namely thermal conductivity and viscosity, while stability, which is one of the most important properties for nanofluids, has often been neglected. In this study, experimental data for TiO₂ nanofluid has been utilized to model thermal conductivity and viscosity values using Artificial Neural Networks (ANNs). The performance metrics of the ANN model, MSE (Mean Squared Error), and R (Correlation Coefficient), are 4,2484E-06 and 0,99982, respectively. Using the model results, correlations have been established temperature, mass ratio, and pH variables for the thermal conductivity and viscosity properties of nanofluids. The deviation rates of the proposed correlations from the experimental values are within the range of \pm 3,5% for thermal conductivity and \pm 9% for viscosity.

Keywords: Nanofluid, Thermal conductivity, Viscosity, Stability, Artificial neural networks

parametreler nanopartiküllerin temel akışkan içerisindeki hacimsel oranı, nanopartikül malzemesi, nanopartikül şekli, nanopartikül boyutu, temel akışkanın türü, sıcaklık ve stabilitesidir [6]. Nanoakışkanların ısı özelliklerinin birçok parametreye bağlı olması konuyu karmaşık hale getirmektedir [7].

Isı transfer çalışmalarında ısı transfer performansı analiz edilirken dikkate alınan temel parametreler termal iletkenlik ve viskozitedir. Nanoakışkanların ısı iletkenliğindeki artış aynı zamanda viskozite değerinde bir artışa neden olmaktadır. Isı transfer prosesinde artan viskozite, pompalama güç ihtiyacını artırmaktadır. Nanoakışkanların artan ısı iletkenliğinin yanında viskozite değişimini incelemek, nanoakışkanların alternatif bir ısı transfer akışkanı olarak kullanılabilmesi kritik öneme sahiptir. Diğer taraftan deneysel olarak incelenen nanoakışkanların içerisindeki nanopartiküllerin zamanla çökmesi, nanoakışkanların kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır. Literatürde nanoakışkanların termal özelliklerini

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: fevzi.sahin@omu.edu.tr (F. Şahin)

Geliş / Received: 20.03.2024 Kabul / Accepted: 23.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1455986

iyileştirmeye yönelik çalışmaların çoğunda stabilitenin ihmal edildiği görülmektedir [7]. Bu çalışmalarda ısı transfer özelliklerinde iyileştirmeler elde edilmesine rağmen stabilite ölçülemediğinden elde edilen iyileştirmelerin sınırlı süreler için geçerli olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle nanoakışkanların termal özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmaların stabilite çalışmaları ile birlikte ele alınması gerekmektedir [8].

Nanoakışkanların termofiziksel özelliklerinin nasıl değiştiğinin anlaşılması için geliştirilen birçok matematiksel model araştırmacılar tarafından sunulmuştur. Bu modellerin birçoğu ısı iletim katsayısı, viskozite, özgül ısı değerlerinin değişen nanopartikül oranları ile değişimlerini açıklamaktadır [9]. Nanoakışkanların özelliklerini etkileyen diğer parametreler çoğu zaman ihmal edilmiştir. Bunun sonucu olarak tutarlı modellerin oluşturulması karmaşık ve zordur. Nanoakışkanların ısı iletim katsayısı ve viskozitesinin deneysel olarak belirlenmesi, karmaşık ve zaman alıcı bir süreçtir. Bu zorluklar, nanoakışkanların homojenliğinin sağlanması, stabilitesinin korunması ve hassas ölçüm cihazlarının gerekliliği gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, deneysel çalışmalar genellikle maliyetli olup, geniş bir parametre aralığını kapsamak zor olabilir. Bu nedenle, yapay zeka tabanlı modelleme çalışmalarının önemi artmaktadır. Yapay sinir ağları (YSA) gibi modeller, deneysel verileri kullanarak hızlı ve doğru tahminler yapabilmekte ve böylece deneysel yöntemlerin sınırlamalarını aşmaya yardımcı olmaktadır [2].

Araştırmacılar, nanoakışkanlar gibi deneysel çalışmalara önemli ölçüde bağlı bir mühendislik konusu için sistem teorik modelleme yöntemlerine yönelmiştir. Günümüzde en sık kullanılan yöntemlerden biri yapay sinir ağları yöntemidir. Yapay sinir ağları, diğer yöntemlere göre daha üstün bir alternatif sunar çünkü verileri hızlı ve doğru bir şekilde işleyebilir, çoklu değişken analizi yapabilir ve adaptif öğrenme yetenekleriyle yeni koşullara uyum sağlayabilir. YSA, birçok farklı model ve öğrenme algoritmasına sahip olması sayesinde, farklı sistemlere uygulanabilir olmasını sağlamaktadır. YSA, deneysel parametrelerin fiziksel süreçleri içine alan girdi ve çıktı değişkenleri arasındaki ilişkiyi, altta yatan fiziksel süreci dikkate almadan öğrenmeye çalışan bir modelleme yöntemidir [6]. Nanoakışkanların YSA ile modellenebilirliğini gösteren birçok çalışma bulunmaktadır [10-16].

Hemmat Esfe ve Saedodin [17] ZnO-etilen glikol nanoakışkanları üzerinde sıcaklığın ve nanopartikül oranının dinamik viskozitesi üzerindeki etkisini araştırmak için deneysel bir araştırma yürüttüler. Nanopartiküllerin hacimsel oranın artmasıyla yükselen viskozite sıcaklığın artmasıyla beklenildiği gibi düşmektedir. Deneysel verilere dayanarak viskozite için korelasyon geliştirmişlerdir. Önerilen modeller ve deneylerin sonuçları uyum içindedir. Murshed ve diğerleri [18], TiO₂/Diyonize su nanoakışkanlarını % 0.5-5 aralığında hacimsel oranlarda sentezlemişlerdir. Nanoakışkanların ısı iletim katsayılarının hacimsel orana bağlı değişimini incelemişlerdir. Sonuçlar hacimsel oran ile ısı iletim katsayısı arasında lineer bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır. Hojjat ve diğerleri [19]

tarafından Al₂O₃, TiO₂ ve CuO nanopartikülleri ile su tabanlı nanoakışkanlar sentezlenmiş ve ısı iletim katsayılarını modellemek için YSA yöntemi kullanmışlardır. Isı iletim katsayısını nanopartikül oranı ve nanoakışkan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak modellenmiştir. Deneysel veriler ile öngörülen veriler arasındaki ortalama ve maksimum hatalar sırasıyla % 1,6 ve % 5,8 olarak elde edilmiştir. Başka bir çalışmada, YSA modellemesi kullanılarak, nanoparçacık tipinin ve konsantrasyonun (EG)-su bazlı sıvının termal iletkenliği üzerindeki etkisi Yashawantha ve Vinod tarafından incelenmiştir [20].

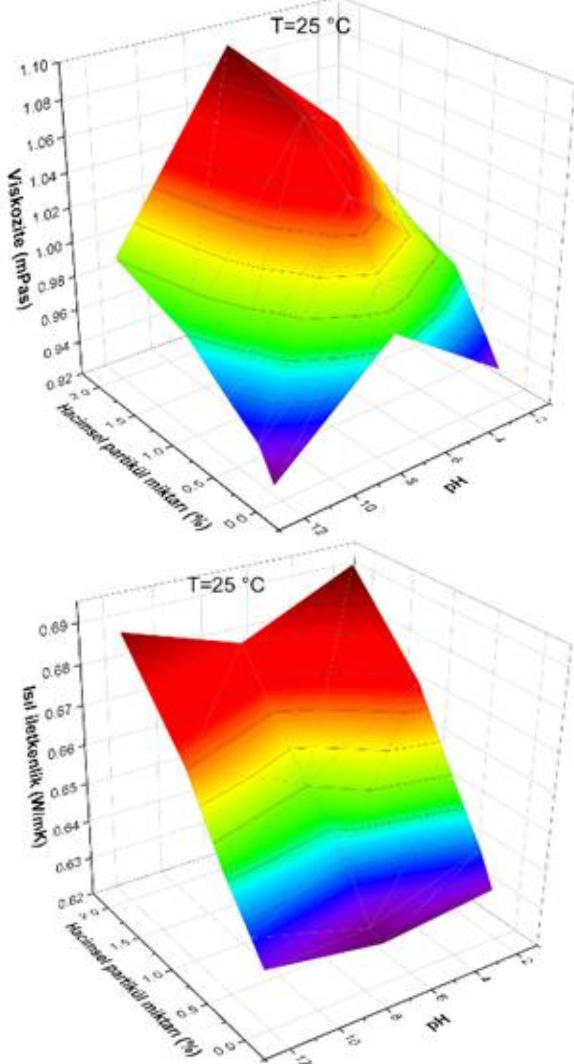
He ve diğerleri [21] yaptığı bir çalışmada, su bazlı ZnO - Ag nanoakışkanların ısı iletkenliğini tahmin etmek için bir YSA geliştirdi. Elde edilen maksimum mutlak hata değerinin 1.6684E-05 ve R²'nin 0.0095 olarak elde edilmiştir. Ahmadloo ve Azizi [22] YSA kullanarak MnFe₂O₄ nanoakışkanın termal iletkenliğini ve viskozitesini modellemişlerdir. YSA'nın nanoakışkanların özelliklerini tahmin etmek için çok iyi bir araç olduğunu göstermişlerdir. Kamalesh ve diğerleri [23] TiO₂ içeren nanoakışkanların termal iletkenliğini Su, Etilen Glikol ve Motor Yağı nanoakışkanları gibi farklı baz sıvılar için tahmin etmiştir. YSA verilerinin deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğunu gözlemlemişlerdir. Tahani ve diğerleri [24] grafen oksit nanoplatelet/deiyonize su nanoakışkanın termal iletkenlik değerlerinin ölçümlerini kullanarak geliştirdikleri YSA'dan sıcaklık ve konsantrasyona göre değişen simülasyon verileri elde ettiler. % 0,001, % 0,005, % 0,015 ve % 0,045 konsantrasyonlarında düzenlenen nanoakışkanın ısı iletkenliği 25°C ile 50°C arasındaki sıcaklıklarda ölçülmüştür. YSA'nın tahmin performansını değerlendirmek amacıyla MSE, MAPE ve R² değerleri analiz edilmiştir. Sonuçlar, YSA tarafından amaçlanan modelin, grafen oksit nanoplateletlerin/deiyonize su nanoakışkanının termal iletkenliğini doğru bir şekilde tahmin edebildiğini göstermiştir. Çolak [25], beş farklı hacimsel konsantrasyonda Y₂O₃ nanopartikülleri ile üretilen itriyum oksit-su nanoakışkanının özgül ısılarını deneysel olarak test etmek için Diferansiyel Termal Analiz tekniğini kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen veriler, 15 nöronlu, çok katmanlı bir algılayıcı, ileri beslemeli, geri yayımlı yapay sinir ağı modeli kurmuştur. Toplamda 60 deneysel veri kullanılmıştır; 42'si eğitim için, 12'si doğrulama için ve 6'sı test için kullanıldı. YO-HF'nin özgül ısı değerlerini belirlemek için yeni bir matematiksel korelasyon da geliştirilmiştir. Nanoakışkanların özgül ısı değerleri bir YSA tarafından çok düşük bir ortalama yanlışlıkla tahmin edilmiştir.

Nanoakışkanların termal özelliklerinin Yapay Sinir Ağları (YSA) ile modellenmesine dair yapılan çalışmalarda, ısı iletkenlik, viskozite ve özgül ısı gibi temel özellikler üzerine odaklanılmaktadır. Ancak, genellikle modelleme çalışmalarında nanoakışkanların stabilitesi, kritik bir öneme sahip olmasına rağmen ihmal edilmektedir. Bu çalışma, nanoakışkanların viskozite ve ısı iletkenliğini, stabilite durumlarını da dikkate alarak Yapay Sinir Ağları ile başarılı bir şekilde modellemiştir. MSE (Ortalama Kare Hata) ve R² değerleri üzerinden yapılan değerlendirmelerle çok katmanlı bir yapay sinir ağı kullanılarak en uygun nöron sayısı

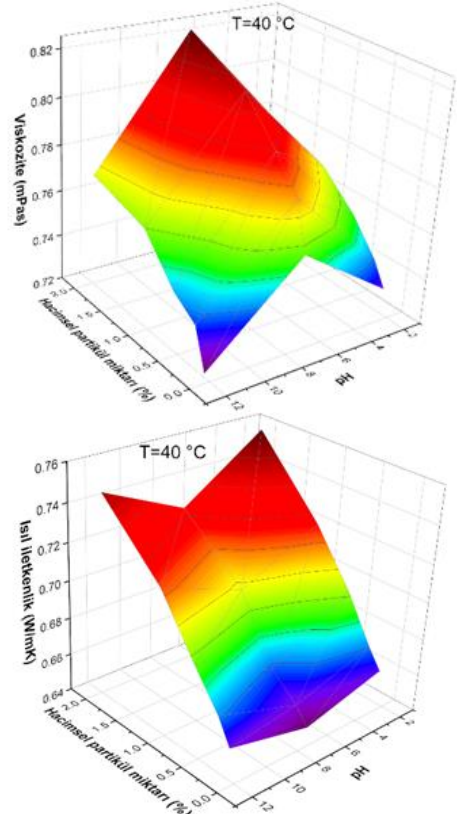
belirlenmiştir. Nanoakışkanların viskozite ve ısı iletkenlik değerleri sıcaklığa bağlı olarak değişimlerini ifade eden korelasyonlar önerilmiştir. Nanoakışkan stabilitesi dikkate alınarak elde edilen yüksek uyumlulukta korelasyonlar nanoakışkanların viskozite ve ısı iletkenliği için daha geçerli sonuçlar sunmaktadır. Çalışmanın temel amacı ve motivasyonu literatürdeki bu boşluğu kapatmayı amaçlamaktadır.

2 Verilerin toplanması

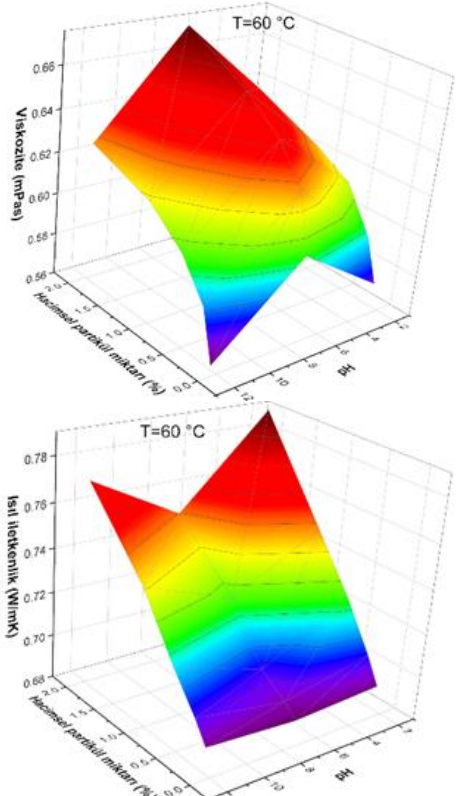
Bu çalışmada kullanılan veriler Zhang ve diğerlerinin yapmış olduğu deneysel çalışmadan alınmıştır [26]. Bu veriler TiO₂/su nanoakışkanlarının hacimsel partikül oranı, pH ve sıcaklık değişimlerine karşı ısı iletkenlik ve viskozite değişimleri içermektedir. Hacimsel partikül oranı için 5 farklı oran (% 0,08, % 0,25, % 0,6, % 1,1 ve %2) kullanılırken, sıcaklık (25°C, 40°C, 60°C) ve pH (2, 7, 12) için 3'er farklı değer kullanılmıştır. Sıcaklık değerleri dikkate alınarak (25°C, 40°C ve 60°C) için hacimsel partikül oranlar ve pH değerleri için ısı iletkenlik ve viskozite değişimleri Şekil 1, 2 ve 3'te verilmiştir.



Şekil 1. 25°C'de viskozite ve ısı iletkenlik değerlerinin pH ve hacimsel partikül miktarıyla değişimi



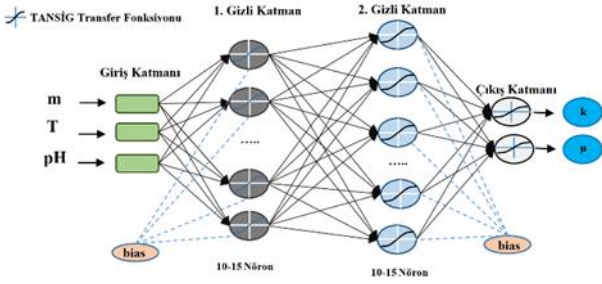
Şekil 2. 40°C'de viskozite ve ısı iletkenlik değerlerinin pH ve hacimsel partikül miktarıyla değişimi



Şekil 3. 60°C'de viskozite ve ısı iletkenlik değerlerinin pH ve hacimsel partikül miktarıyla değişimi

3 Yapay sinir ağı modeli

Nanoakışkan stabilite ölçüm yöntemlerinden biri olan zeta potansiyel ölçümleri su tabanlı nanoakışkanlar için kullanılmaktadır. Zeta potansiyeli, akışkanın pH değeri değiştirilerek en uygun stabilite değeri için belirlenmektedir. Bu çalışmada TiO₂/su nanoakışkanlarının temel termal özelliklerinden olan viskozite ve ısı iletkenlik değerleri hacimsel partikül oranı, sıcaklık ve pH değerine bağlı olarak yapay sinir ağlarıyla modellenmiştir. Bu termal özellikleri doğrudan etkileyen hacimsel partikül oranı ve sıcaklığın yanında stabilite değerini doğrudan etkileyen pH değeri YSA ağ yapısına dahil edilmiştir. Geliştirilen YSA modelinde ileri beslemeli (feed forward, FF) geri yayımlı (back propagation, BP) çok katmanlı algılayıcı (multi-layer perceptron, MLP) modeli kullanılmaktadır. MLP ağ modelleri güçlü tahmin yeteneğine sahip, bir giriş katmanı en az bir gizli katman ve bir çıkış katmanından oluşan ağ modelleridir. Kurulan ağ modelinde giriş katmanında hacimsel partikül oranı, sıcaklık, pH değerleri kullanılırken çıkış katmanında viskozite ve ısı iletkenlik değerleri kullanılmıştır. Gizli katmanda hesaplama elemanları olan nöronlar kullanılır. Gizli katmandaki nöron sayılarının hesaplanmasında belirgin bir yöntem bulunmamaktadır. Uygun nöron sayıları deneme yanılma yöntemi kullanılarak belirlenmektedir. Geliştirilen ağ modellerinin performans sonuçları dikkate alınarak en uygun nöron sayıları belirlenmiştir. Ağ yapısında iki gizli katman kullanılırken, gizli katmanlarda 10-15 aralığındaki tüm nöron kombinasyonları denenmiştir. Ağ yapısı Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. MLP ağ mimarisi yapısı

Ağın eğitiminden kullanılan verilerin optimizasyonu ve ağ performansını artırmak için verilerin % 70'i eğitim, % 15'i test ve % 15'i doğrulama verisi olarak bölünmüştür. TrainLM, eğitim fonksiyon türü olarak seçildi. Literatürde modelleme başarısı ve genelleme yeteneğinin yüksek olması nedeniyle Levenberg Marguardt algoritması tercih edilmiştir [4]. Adaptasyon öğrenme fonksiyonu türü olarak LearnGDM tercih edildi. Gizli katman ve çıkış katmanda TanSig transfer fonksiyonu kullanılmıştır. Fonksiyon Denklem 1'de verilmiştir. Yapay sinir ağ modelinin tahmin performansını analiz etmek için ortalama karesel hata (MSE), regresyon (R) ve yüzde sapma oranı (MoD) parametreleri seçilmiştir. Performans parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan matematiksel formüller aşağıda Denklem 2, 3 ve 4'te verilmiştir.

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-2x)} - 1 \quad (1)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}(i)} - X_{\text{ANN}(i)})^2 \quad (2)$$

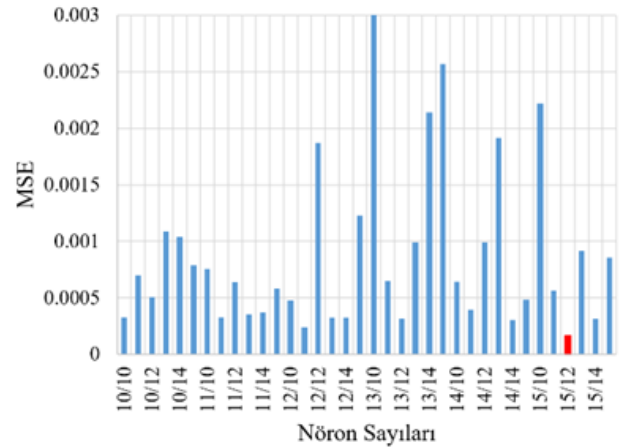
$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}(i)} - X_{\text{ANN}(i)})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}(i)})^2}} \quad (3)$$

$$\text{MoD} (\%) = \left[\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{ANN}}}{X_{\text{exp}}} \right] \times 100 \quad (4)$$

4 Bulgular ve tartışma

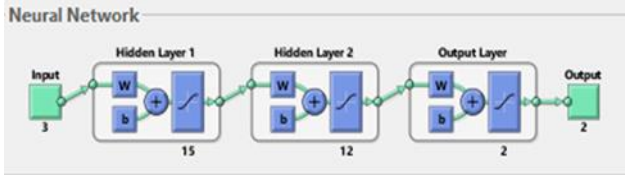
Nanoakışkanlar konusunda yapılan araştırmalar, genellikle ısı iletim katsayısını artırmak üzerine odaklanmaktadır. Isı iletim katsayısını artırmak için kullanılan en pratik yöntem partikül miktarının akışkan içerisinde artırmaktır. Bu durumda akışkanın ısı iletim katsayısı artarken aynı zamanda viskozitesinin artması kaçınılmazdır. Diğer yandan artan partikül oranı nanoakışkanlardan beklenen bir diğer önemli özellik olan stabilitenin olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır. Bu çalışmada deneysel olarak elde edilen deneysel veriler kullanılarak [26], nanoakışkanların ısı iletkenlik ve viskozite değerleri yapay sinir ağları yoluyla modellenmiştir. Bu çalışmada yapılan modellemeye partikül miktarı ve sıcaklığın yanında stabiliteyi doğrudan etkileyen pH değeri dahil edilmiştir.

YSA modellemesi yapılırken gizli katmandaki nöron sayıları ağın geliştirilmesinde önemli bir aşamadır. Bu çalışmada iki gizli katmanda 10-15 aralığındaki tüm nöron kombinasyonları denenmiştir. Nöron sayılarına MSE değeri dikkate alınarak karar verilmiştir. Şekil 5'te nöron kombinasyonları ve MSE değerleri verilmiştir. En düşük MSE değerine sahip birinci katman için 15 ve ikinci gizli katman için 12 nöron sayısı seçilmiştir. Şekil 5'te uygun nöron kombinasyonu kırmızı renkli sütun ile gösterilmiştir.



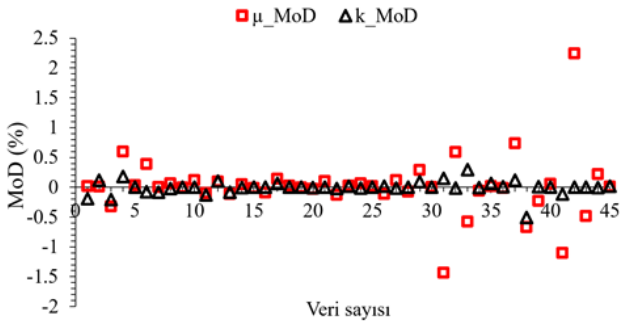
Şekil 5. Gizli katmanlardaki en iyi nöron kombinasyonu

Nöron sayılarının belirlenmesiyle oluşan ağı yapısı Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Ağ yapısı

YSA modellemesinde önemli bir performans parametresi olan R^2 değeri 0,99982 olarak elde edilmiştir. Modelleme sonucunda elde edilen MSE değeri $4,2484E-06$ 'dır. R değerinin 1'e çok yakın olması ve MSE değerinin oldukça küçük bir değer olması ağı başarılı göstermektedir. R ve MSE değerlerinin yanında, ağı çıktılarını ne ölçüde tahmin ettiği, ağı bir diğer performans kriteridir. Ağı tahmin sonuçlarını doğrudan değerlendirme imkânı veren MoD değeri, gerçek değerlerle ağı tahmin sonuçlarının yüzde hatalarını vermektedir. Şekil 7'de ısı iletkenlik ve viskozite değerlerine ait MoD değeri verilmiştir.



Şekil 7. Viskozite ve ısı iletkenlik için ağı tahmin sonuçları sonucu elde edilen MoD grafiği

MoD grafiğinde viskozite ve ısı iletkenlik için sırasıyla % 2,25 ve % 0,51 hata oranları elde edilmiştir. Hata oranlarının kabul edilebilir ölçüde küçük olması ağı mevcut fiziksel koşulları modelleme başarısını göstermektedir.

Başarılı bir ağı elde edildikten sonra, gerçek girdi verileri maksimum ve minimum değerleri arasında 792 yeni tahmin verisi oluşturulmuştur. Hacimsel partikül oranı için 9, sıcaklık için 8 ve pH için 11 farklı veri seti eğitilen ağıdan tahmin sonuçları istenmiştir. Bu işlem modellenmek istenen sistemin ara değerlerinin sayısını artırarak çıktı verilerinin eğilimini daha yakından inceleme imkânı vermektedir. Ayrıca ortaya konulan YSA modeli karmaşık denklemlerden ve birçok ağırlık değerinin bu denklemlerde kullanılmasını gerektiren matematiksel bir ifade olarak karşımıza çıkmaktadır. YSA ile başarılı bir model oluşturulmasına rağmen, farklı araştırmacılar tarafından bu modelin kullanılabilirliği düşüktür. Veri setinin artırılmasıyla oluşan veriler sayesinde daha yakınsak matematiksel korelasyonlar türetme imkânı doğmaktadır. Bu çalışmada değişken olarak kullanılan hacimsel partikül oranı, pH ve sıcaklık değerlerine bağlı olarak viskozite ve ısı iletkenlik değerlerini veren matematiksel korelasyonlar elde edilmiştir. ısı iletkenlik ve

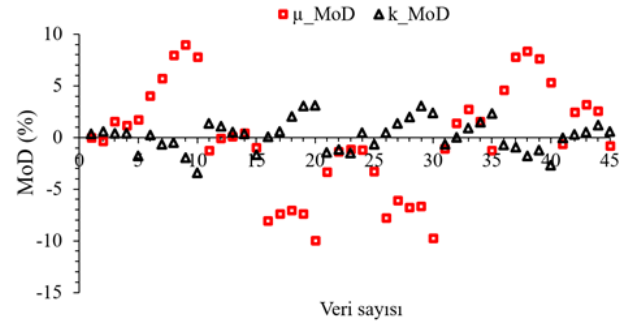
viskozite için geliştirilen denklemler sırasıyla Denklem 5 ve 6'da verilirken, denklemlere ait katsayılar Tablo 1'de düzenlenmiştir. Denklemlerde R^2 değerleri sırasıyla 0,9311 ve 0,9331 olarak elde edilmiştir. Denklemlerin deneysel değerlerden sapma oranları Denklem 4'ten hesaplanarak Şekil 8'de verilmiştir. Denklemlerdeki değişkenlerin sınır değerleri: kütle oran $\% 0,08 \leq \phi \leq \% 2$, pH değeri $2 \leq \phi \leq 12$ ve sıcaklık $25^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$ aralığındadır.

$$k = A_0 + A_1 * \phi + A_2 * (pH) + A_3 * T \quad (5)$$

$$\mu = B_0 + B_1 * \phi + B_2 * (pH) + B_3 * T \quad (6)$$

Tablo 1. Isıl iletkenlik ve viskozite denklemlerine ait katsayılar

A_0	A_1	A_2	A_3
0.5801	0.0392	-4.56E-4	0.0019
B_0	B_1	B_2	B_3
1.2152	0.0345	-0.0013	-0.0106



Şekil 8. Türetilen ısı iletkenlik ve viskozite denklemlerinin deneysel değerlerden sapma oranları

Şekil 8 incelendiğinde ısı iletkenlik için deneysel değerlerden sapma oranları $\pm \% 3,5$ aralığında iken viskozite için bu oran $\pm \% 9$ aralığındadır. Her ne kadar hata oranları görece büyük olarak elde edilmesine rağmen, nanoakışkanlar gibi birçok parametreye bağlı karmaşık bir sistemin termal özelliklerinin kütle oran, pH ve sıcaklık gibi temel parametrelere bağlı olarak elde edilmesi değerlidir. Temel akışkanı su olan nanoakışkanlar için stabiliteyi doğrudan etkileyen pH değerini dikkate alarak, TiO_2 nanoakışkanları için daha önce ısı iletkenlik ve viskozite için ortaya konulmuş bir denkleme literatürde rastlanmamıştır.

YSA, sıcaklık, kütle oran ve pH gibi değişkenleri dikkate alarak kompleks analizler yapabildiği ortaya konmuştur. Gelecek çalışmalarda, ortaya konulan bu yaklaşım farklı nanoakışkanlar ve uygulamalar için de kullanılabilir, sürekli öğrenme ve optimizasyon yetenekleriyle endüstriyel süreçlerde enerji verimliliği ve maliyet avantajları sağlayabilir.

5 Sonuçlar

Nanoakışkanlar gibi deneysel sonuçlara son derece bağlı olan karmaşık bir sistemdir. Son yıllarda nanoakışkanların termal özelliklerini modellemek için biyolojik sınır ağlarından esinlenerek geliştirilen yapay zeka modelleri sıkça kullanılmaya başlanmıştır. YSA yöntemi, karmaşık işlevleri öğrenmek ve genelleştirmek için kullanılmaktadır.

Nanoakışkanların temel termal özelliklerinden olan ısı iletkenliği ve viskoziteyi sıcaklığa ve kütle oranına bağlı olarak ortaya birçok model konulmuştur. Bu çalışmada nanoakışkanların yaygın kullanımını ve termal özelliklerin zamanla geçerliliğini ortaya koyan stabilite etkisi öne çıkartılmıştır. Nanoakışkanların ısı iletkenlik ve viskozite değerleri sıcaklık ve kütle oranının yanında nanoakışkan stabilitesini doğrudan etkileyen pH değerini de içeren bir korelasyon geliştirilmiştir. Literatürde stabilite gibi önemli bir parametrenin nanoakışkanların termal özellikleri üzerindeki etkileri konusundaki önemli bir boşluğa bu çalışma ile katkıda bulunulmuştur. Bu çalışma sonuçları şu şekilde sıralanabilir;

- YSA ile nanoakışkan özelliklerini modellemek için çok katmanlı bir yapı kurulmuştur. YSA modeli için iki gizli katmanda 10-15 aralığındaki tüm nöron kombinasyonları denenmiştir. En düşük MSE değerine sahip birinci katman için 15 ve ikinci gizli katman için 12 nöron sayısı seçilmiştir.
- Ağın performansı için MSE, R^2 ve MoD parametreleri kullanılmıştır. R^2 değeri 0,99982 ve MSE değeri 4,2484E-06 olarak elde edilmiştir.
- MoD değerleri viskozite ve ısı iletkenlik için sırasıyla % 2,25 ve % 0.51 hata oranları elde edilmiştir.
- TiO_2 nanoakışkan kütle oran $0,08 \leq \phi \leq 0,2$, pH değeri $2 \leq \phi \leq 12$ ve sıcaklık $25^\circ C \leq T \leq 60^\circ C$ aralıkları için ısı iletkenlik ve viskozite için bir korelasyon elde edilmiştir.
- Ortaya konulan korelasyonların ısı iletkenlik için deneysel değerlerden sapma oranları $\pm \% 3,5$ aralığında iken viskozite için bu oran $\pm \% 9$ aralığın elde edilmiştir.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %6

Kaynaklar

- [1] S. Özerinç, S. Kakaç and A.G. Yazıcıoğlu, Enhanced thermal conductivity of nanofluids: A state-of-the-art review, *Microfluidics and Nanofluidics*, 8, 145–170, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10404-009-0524-4>
- [2] F. Sahin and O. Genc, Experimentally determining the thermal properties of NiFe₂O₄ magnetic nanofluid under suitable stability conditions: Proposal the new correlation for thermophysical properties, *Powder Technology*, 427, 118706, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118706>.
- [3] W. Ajeeb, R.R.S. Thieleke da Silva and S.M.S. Murshed, Experimental investigation of heat transfer performance of Al₂O₃ nanofluids in a compact plate heat exchanger, *Applied Thermal Engineering*, 218, 119321, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2022.119321>.
- [4] F. Sahin, O. Genc, M. Gökçek and A.B. Çolak, From experimental data to predictions: Artificial intelligence supported new mathematical approaches for estimating thermal conductivity, viscosity and zeta potential in Fe₃O₄-water magnetic nanofluids, *Powder Technology*, 430, 118974, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2023.118974>.
- [5] L. Li, Y. Zhai, Y. Jin, J. Wang, H. Wang and M. Ma, Stability, thermal performance and artificial neural network modeling of viscosity and thermal conductivity of Al₂O₃-ethylene glycol nanofluids, *Powder Technology*, 363, 360–368, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.006>.
- [6] F. Sahin, M. Kapusuz, L. Namli and H. Ozcan, Determination of the Optimum Stability Conditions in Al₂O₃ Nanofluids with Artificial Neural Networks, *International Journal of Thermophysics*, 41, 1–20, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02625-8>.
- [7] F. Sahin and L. Namli, Nanoakışkanlarda Kararlılığın Isı Transferini İyileştirme Açısından Önemi, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7, 880–898, 2018. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.445339>.
- [8] F. Sahin, M. Kapusuz, L. Namli and H. Ozcan, Determination of the Optimum Stability Conditions in Al₂O₃ Nanofluids with Artificial Neural Networks, *International Journal of Thermophysics*, 41, 1–20, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02625-8>.
- [9] X. Zhang and J. Li, A review of uncertainties in the study of heat transfer properties of nanofluids, *Heat and Mass Transfer*, 59(4), 621–653, 2022. <https://doi.org/10.1007/S00231-022-03276-1>.
- [10] M. Hassanpour, B. Vaferi and M.E. Masoumi, Estimation of pool boiling heat transfer coefficient of alumina water-based nanofluids by various artificial intelligence (AI) approaches, *Applied Thermal Engineering*, 128, 1208–1222, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.066>.
- [11] G.A. Longo, C. Zilio, L. Ortombina and M. Zigliotto, Application of Artificial Neural Network (ANN) for modeling oxide-based nanofluids dynamic viscosity, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 83, 8–14, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.03.003>.
- [12] A. Alirezaie, S. Saedodin, M.H. Esfe and S.H. Rostamian, Investigation of rheological behavior of MWCNT (COOH-functionalized)/MgO - Engine oil hybrid nanofluids and modelling the results with artificial neural networks, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 173–181, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.121>.
- [13] M. Hemmat Esfe, Designing a neural network for predicting the heat transfer and pressure drop characteristics of Ag/water nanofluids in a heat exchanger, *Applied Thermal Engineering*, 126, 559–565, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.046>.
- [14] M.H. Esfe, D. Toghraie and F. Amoozadkhalili, Optimization and design of ANN with Levenberg-Marquardt algorithm to increase the accuracy in predicting the viscosity of SAE40 oil-based hybrid

- nano-lubricant, Powder Technology, 415, 118097, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2022.118097>.
- [15] F. Sahin, O. Genc, M. Gökçek and A.B. Çolak, An experimental and new study on thermal conductivity and zeta potential of Fe₃O₄/water nanofluid: Machine learning modeling and proposing a new correlation, Powder Technology, 420, 118388, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2023.118388>.
- [16] M. Hemmat Esfe, F. Amoozadkhalili and D. Toghraie, Determining the optimal structure for accurate estimation of the dynamic viscosity of oil-based hybrid nanofluid containing MgO and MWCNTs nanoparticles using multilayer perceptron neural networks with Levenberg-Marquardt Algorithm, Powder Technology, 415, 118085, 2023. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2022.118085>.
- [17] M. Hemmat Esfe and S. Saedodin, An experimental investigation and new correlation of viscosity of ZnO-EG nanofluid at various temperatures and different solid volume fractions, Experimental Thermal and Fluid Science, 55, 1–5, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.02.011>.
- [18] S.M.S. Murshed, K.C. Leong and C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids, International Journal of Thermal Sciences, 44, 367–373, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2004.12.005>.
- [19] M. Hojjat, S.G. Etemad, R. Bagheri and J. Thibault, Thermal conductivity of non-Newtonian nanofluids: Experimental data and modeling using neural network, International Journal of Heat and Mass Transfer, 54, 1017–1023, 2011. <https://doi.org/10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2010.11.039>.
- [20] K.M. Yashawantha and A.V. Vinod, ANN modelling and experimental investigation on effective thermal conductivity of ethylene glycol:water nanofluids, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 145, 609–630, 2021. <https://doi.org/10.1007/S10973-020-09756-Y/FIGURES/24>.
- [21] W. He, B. Ruhani, D. Toghraie, N. Izadpanahi, N.N. Esfahani, A. Karimipour and M. Afrand, Using of Artificial Neural Networks (ANNs) to predict the thermal conductivity of Zinc Oxide–Silver (50%–50%)/Water hybrid Newtonian nanofluid, International Communications in Heat and Mass Transfer, 116, 104645, 2020. <https://doi.org/10.1016/J.ICHEATMASSTRANSFER.2020.104645>.
- [22] M. Amani, P. Amani, A. Kasaeian, O. Mahian, I. Pop and S. Wongwises, Modeling and optimization of thermal conductivity and viscosity of MnFe₂O₄ nanofluid under magnetic field using an ANN, Scientific Reports, 7:1, 1–13, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17444-5>.
- [23] K. Verma, R. Agarwal, R.K. Duchaniya and R. Singh, Measurement and Prediction of Thermal Conductivity of Nanofluids Containing TiO₂ Nanoparticles, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 17, 1068–1075, 2017. <https://doi.org/10.1166/JNN.2017.12584>.
- [24] M. Tahani, M. Vakili and S. Khosrojerdi, Experimental evaluation and ANN modeling of thermal conductivity of graphene oxide nanoplatelets/deionized water nanofluid, International Communications in Heat and Mass Transfer, 76, 358–365, 2016. <https://doi.org/10.1016/J.ICHEATMASSTRANSFER.2016.06.003>.
- [25] A.B. Çolak, Developing optimal artificial neural network (ann) to predict the specific heat of water-based yttrium oxide (Y₂O₃) nanofluid according to the experimental data and proposing new correlation, Heat Transfer Research, 51, 1565–1586, 2020. <https://doi.org/10.1615/HEATTRANSRES.2020034724>.
- [26] H. Zhang, S. Qing, Y. Zhai, X. Zhang and A. Zhang, The changes induced by pH in TiO₂/water nanofluids: Stability, thermophysical properties and thermal performance, Powder Technology, 377, 748–759, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.09.004>.





Isı geri kazanımının sağlandığı sıcak su kutulu bir soğutucunun eko tasarımı

The eco-design of a refrigerator with heat recovery and a hot water tank

Elif Merve Bahar^{1,*} , Mustafa Aktaş² 

¹ Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Hasan Ferdi Turgutlu Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 45400, Manisa, Türkiye

¹ Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06560, Ankara, Türkiye

² Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 06560, Ankara, Türkiye

Öz

Tüm sektörlerde enerji ihtiyacının ve birim fiyatlarının artmasından dolayı, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim ve enerji verimliliği çalışmalarında artış olmaktadır. Enerjiyi verimli hale getirmenin bir yolu ısı transferi miktarını artırmaktır. Isı transferi miktarını artırmak için kullanılan yöntemlerden birisi de genişletilmiş (kanatlı) ısı transferi yüzeyleridir. Bu çalışmada, kompresör basma hattındaki kızgın buhar fazındaki propanın (R290) ısısının bir kısmından yararlanılması için sıcak su kutusu içerisinde bulunan kanatlı borudan geçirilmektedir. Kanatlı borudan geçirilen propan sayesinde, kutudaki su ısınmaya başlayacaktır. Sistemde ısının gerekli olduğu durumlarda, enerji tüketmeden ısınan su (defrost, ürün ısıtma v.b.) kullanılmaktadır. Suyun, farklı sıcaklık farklarına göre kanat kalınlığının ve kanat aralarındaki mesafenin değişmesinin ısı transferine, kanat boyuna ve kanat sayısına etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde; kanat kalınlığı ve kanatlar arasındaki mesafe arttıkça borudan yayılan ısı transferi miktarında azalma meydana gelmiştir. Kanat kalınlığı ve kanatlar arasındaki mesafe arttıkça boru boyunun uzadığı ve kanat sayısının azaldığı görülmüştür. Sıcaklık farkı 45°C olan su için hesaplamalar yapıldığında, 0.4 mm kanat kalınlığına sahip borunun boyu 16.98 cm olurken, kanat sayısı 58 adet olmaktadır. Kanatsız boru yerine kanatlı borunun kullanılması, boru boyunu kısaltmasının yanında aynı zamanda soğutucu şarj miktarını da azaltmaktadır.

Anahtar kelimeler: Mekanik sıkıştırımlı soğutma çevrimi, Kanatlı boru, Isı transferi

1 Giriş

Enerji, bizim yaşantımızda büyük yer tutmaktadır ve enerjiye olan gereksinimimiz gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde sektörlerde oluşan enerji ihtiyacının ve enerjinin birim fiyatının artış gösterdiği görülmektedir. Enerjideki fiyat artışlarının ve geleneksel enerji kaynaklarının yetersiz olması ve ülkelerin başka ülkelere bağımlı olması nedeniyle, mevcut enerjinin verimli halde kullanılması veya yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim yoluna gidilmektedirler [1]. Birçok sektörde enerjiyi verimli kullanabilmek için birçok çalışmalar yapılmış ve ekipmanlar

Abstract

Due to the increasing energy demand and unit prices in all sectors, there is a growing trend towards renewable energy sources and an increase in energy efficiency efforts. One way to make energy more efficient is to increase the amount of heat transfer. One of the methods used to increase heat transfer is through extended (finned) heat transfer surfaces. In this study, the heat of the vapor phase propane (R290) in the compressor discharge line is utilized by passing through the finned tube inside the hot water tank. The propane passing through the finned tube will cause the water in the tank to start heating. In situations where heat is needed in the system, heated water (defrosting, product heating, etc.) is used without consuming additional energy. The study examined the effect of changes in fin thickness, fin spacing according to different temperature differentials on heat transfer, as well as the impact of fin length and fin count. As a result of the study, an increase in fin thickness and fin spacing led to a decrease in the amount of heat transfer from the tube. It was observed that as fin thickness and fin spacing increased, the tube length extended, and the number of fins decreased. For water with a temperature difference of 45°C, calculations revealed that a tube with a fin thickness of 0.4 mm has a length of 16.98 cm and a fin count of 58. The use of finned tubes, in addition to shortening the tube length, also reduces the refrigerant charge amount.

Keywords: Mechanical compression refrigeration cycle, Finned tube, Heat transfer

kullanılmıştır. Bu kullanılan ekipmanlardan biri de ısı değiştiricilerdir.

Farklı sıcaklıklara sahip iki veya daha fazla akışkanın arasındaki ısı transferinin gerçekleşmesini sağlayan ısı değiştiriciler, mühendislik konularındaki çalışmalarda en çok kullanılan konulardan birisi olmaktadır. Akışkanlar arasında gerçekleşecek olan ısı transferi miktarını artırmak için kullanılan yöntemlerden birisi, kanatlı genişletilmiş yüzeylerdir. Kanatlı yüzeyler sayesinde yüzey alanı arttığı için ısı transferinin taşınım yoluyla ısı ve kütle aktarımını artırmaktadır [2].

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: elif.kalyoncu@cbu.edu.tr (E. M. Bahar)

Geliş / Received: 19.01.2024 Kabul / Accepted: 24.05.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1422751

Bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Watel ve diğerleri [3] çalışmasında tek bir halka şeklindeki kanatlı tüpten zorlanmış konvektif ısı transferi üzerinde akış hızı ve kanatçık aralığının etkisini araştırmışlardır. Sabit bir Reynolds sayısı (Re) için kanatçık aralığındaki azalmanın ısı transferinde bir azalmaya yol açtığını bulmuşlardır.

Leu ve diğerleri [4] çalışmasında, oval ve yuvarlak şekilli kanatlı boruya sahip ısı değiştiricisinde hava tarafındaki performansını sayısal olarak incelemişlerdir. Sonuçlara göre, basınç düşümünün kanat açısı ile arttığı, sürtünme ve ısı transferinin ise kanat uzunluğu ile arttığı gözlenmiştir.

Mon ve diğerleri [5] çalışmasında, çapraz ve sıralı düzenlemeleriyle 4 sıra halka şeklindeki kanatlı boru demetleri üzerindeki kanat aralığının etkisini 3 boyutlu sayısal analiz çalışmasıyla incelemişlerdir. Akış görselleştirme sonuçlarına göre, sınır tabakası gelişmelerinin ve kanatçıklar arasındaki at nalı girdaplarının büyük ölçüde kanat aralığı / yükseklik arasındaki orana ve Reynolds sayısına bağlı olduğu bulunmuştur. Çalışmada, boru çapı 24 mm, kanat yüksekliği 5 mm ve kanat aralıkları 1.6, 2 ve 4 mm seçilerek hesaplamalar yapılmıştır. Basınç düşüşü ve ısı transferi sonuçları, Reynolds sayısı ve kanat aralığı /yükseklik oranı ile karşılaştırılmıştır. Isı transfer katsayısının kanat aralığı / yükseklik oranı 0.32 değerine arttığı ve sonrasında, azalma eğilimi gösterip sabit kaldığı bulunmuştur.

Dixit ve Patil [6] çalışmasında, kanatlı genişletilmiş yüzeylerin üstüne çapraz, eğimli, V yivli ve çok-V yivli yapılarla sahip kanatlı ısı değiştiricilerde oluşan ısı transferinin özelliklerini bulmak için deneysel araştırma yapmıştır ve sonuçlarını sunmuşlardır.

Buyruk ve diğerleri [7] çalışmasında paralel ve ters akış için Reynolds sayısının farklı değerleri ve değişken kanat yükseklikleri, akışkanların sıcaklık dağılımları ve değişken kanat aralıkları için ısı transferi miktarındaki iyileştirmeleri incelemişlerdir.

Yogesh ve diğerleri [8], kanat borulu ısı değiştiricinin ısı transferi ve sürtünme özellikleri için Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği analizi yapmış ve sürtünme faktörünün boru eğimiyle doğru orantılı olarak değiştiğini fakat Reynolds sayısının artmasıyla azaldığını bulmuşlardır.

Petrik ve diğerleri [9], çalışmasındaki analizini farklı kanat modelleriyle ilgili farklı hava hızlarında gerçekleştirmiş ve kanat eğimi oranının, kanat et kalınlığının, kanat sayısının, akış derinliğinin ve boru geometrisinin birbiriyle ilişkili olduğunu bulmuşlardır.

Buyruk ve diğerlerinin [10] başka bir çalışmasında ise ters ve paralel akışlar için, 300, 600 ve 900 Reynolds (Re) sayılarını dikkate alarak B tipi zikzak kanat ve C tipi iç zikzak-dış zikzak kanat çeşitleriyle ısı transferinin iyileştirilmesine etkisini incelenmiştir. Akışkanların kanalın üstündeki ve altındaki yüzeylerinde değişkenlik gösteren kanat yüksekliklerindeki değişiminin etkisini ve sıcaklık dağılımlarını incelenmiştir. Ters akış için zikzak (B tipi) tipli kanatlı kanalın, kanatsız kanala göre kanal çıkışındaki ısı transfer değerinin %9 arttığı gözlenmiştir.

Maakoul ve diğerleri [11], boyuna kanatlara sahip iki borulu ısı değiştiricinin termoakışkan özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmalarında, kanat tipinin ısı transferine

etkisini görmek için boyuna bölünmüş kanatlar ve düz boyuna kanatlar ele alınmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, boyuna bölünmüş kanatların olduğu durumdaki ısı transfer miktarının düz boyuna kanatlara göre %31-48 fazla olduğu hesaplanmıştır.

Babu ve diğerleri [12], üç sıralı kanatlı boru geçişleriyle tek boru sırasındaki ısı transferi performansı üzerine sayısal simülasyon gerçekleştirmiş ve ısı transferinin arttığını bulmuşlardır.

Zhang ve diğerleri [13], kanatlı borulu bir ısı değiştirici üzerinde Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği analizi gerçekleştirmiş ve farklı giriş havası akış hız profillerinin gaz soğutucu performansı üzerinde önemli etkileri olduğunu bulmuşlardır.

Işık ve Tuğan [14] çalışmasında borunun dış yüzeyine yerleştirilmiş olan, boyuna ve dalgalı boyuna kanatların ısı transferi üzerine etkisini incelemişlerdir. Boru üzerinde 18 adet kanat kullanılmış ve borudan 0.1 kg/s, 0.14 kg/s, 0.18 kg/s ve 0.22 kg/s kütleli debilere sahip dört farklı su akışkanı geçirilmiş ve ısı transferi miktarı karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonucuna göre, boyuna dalgalı kanatların boyuna düz kanatlara göre ısı transferi miktarını en az %8, en fazla %11 civarında arttırdığı gözlenmiştir.

Şahin [15] çalışmasında, üç farklı modelde plakalı ısı değiştiriciler tasarlayıp ve üretimini yapmışlardır. Tasarım çalışmalarını ticari tabanlı modelleme programı vasıtasıyla gerçekleştirmişlerdir. Analiz çalışmalarını ise Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği tekniğiyle ticari programla yapılmıştır. Geliştirdiği üç farklı modeldeki ısı değiştiriciyi termal ve hidrolik verimler açısından değerlendirdiğinde üçünde de verimlerin arttığı gözlenmiştir.

Zhang ve diğerleri [16] yaptıkları çalışmada, buz depolama ünitesinin iki boyutlu modelini kullanarak dairesel kanata sahip boruda, ısı transfer ortamı olarak etilen-glikol karışımı ve depolama ortamı olarak su kullanarak katılma karakteristiklerini incelemişler ve ısı transfer miktarındaki değişimleri araştırmışlardır. Dairesel kanatın yüksekliğinin ve kanat aralığının değişiminin, katılma hızı ve ısı transferini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Borudaki kanat aralığının azaltılması ve kanat yüksekliğinin artırılması buz depolanması ve katılma oranını arttırdığı aynı zamanda soğuk depolama kapasitesini iyileştirdiği gözlenmiştir. Kanat yüksekliği 50 mm olan borunun, katı faz fraksiyonu kanatsız boruya göre 4.96 kat fazla olduğu hesaplanmıştır. 50 mm kanat yüksekliğine sahip boru için buz depolama kapasitesi 480 dakikada, kanatları olmayan boruya göre 3.68 katından daha yüksek değerlere ulaştığı gözlenmiştir. Kanat aralığına 4 mm olan borunun, kanat aralığı 12 mm boruya göre %26.3 daha fazla soğuk depolama kapasitesi olduğunu hesaplanmıştır.

Banu ve diğerleri [17] borudaki kanat tarafındaki ısı transfer katsayısını ve kanat verimini, kütleli akış hızları ve geometrik şekil parametreleri ile değişimi gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmanın sonuçları Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği ile matematiksel simülasyonu karşılaştırmış ve doğrulanması yapılmıştır. Kanat veriminin artmasının sebeplerinden birisi boru uzunluğunun artması olduğunu belirtmişlerdir. Isı transfer katsayısının istenilen değerlere ulaşması için optimum kanat

aralığının 5 mm'den daha az alınarak hesaplamaların yapılması gerektiğini bulmuşlardır.

Çalışmanın amacı mekanik sıkıştırımlı soğutma çevriminde kondenser öncesindeki, kompresör basma hattındaki ısıyı etkin bir şekilde kullanacak yalıtımlı sıcak su kutusu tasarımı yapmaktır. Mevcut çalışmalarda, basma hattındaki sıcak su kutusunun defrost işlemlerinde kullanımı olmamaktadır.

Sıcak su kutusu, ihtiyaç duyulan sıcak suyun depolanması ve sağlanması için kullanılmaktadır. Sıcak su kutusu, suyu belirli sıcaklıkta tutarak ihtiyaç anında kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, suyun belirli sıcaklıkta tutulması sayesinde enerji tasarrufu sağlayarak, enerji maliyetlerini optimize etmektedir.

Suyun ısıtılması, basma hattının ısısının kullanılmasıyla olmaktadır. Eğer tasarlanan sıcak su kutusu olmasaydı soğutma sisteminde ısıya ihtiyaç duyulduğunda rezistanslar tarafından ısıtma sağlanacaktı. Bu tasarımı yapılan sıcak su kutusu ile gerektiğinde evaporatörde oluşan buzun çözülmesi yani defrost ısısının sağlanması mümkün olabilecektir. Bunun yanında plug in endüstriyel soğutucularda drenaj hattı olmadığından defrost sonrası oluşan suyun bu sıcak su kutusu ile edilen ısının kullanılarak buharlaştırılabilmesi mümkün olabilecektir.

Böylece, sıcak su kutusu sistemin elektrik tüketim maliyetlerini azaltacaktır. Sıcak su kutusunun tasarımı sayesinde karbon emisyonlarında azalmalar meydana gelecek, enerji verimliliği artacaktır ve endüstriyel soğutuculardaki işletme maliyetleri azalacaktır. Bu sistemde soğutma sisteminin çalışmasında bir değişiklik olmayıp sadece atılması gereken ısının bir kısmı sıcak su kutusunda atılacak bir kısmı ise kondenserden atılacaktır. Sıcak su kutusu ile sistemin soğutma performansı değişmeksizin bu tasarım ile atık ısı sağlandığında, atık ısı kullanılarak enerjinin etkin kullanımını sağlayacak bir tasarım ortaya konmuştur. Sistem soğutmanın yanında ısıtma ihtiyacının da olduğu proseslerde kullanılabilir.

Çalışmada, yalıtımlı kutunun içinde bulunan kanatlı borunun tasarımı yapılarak, teorik hesaplamaları yapılmıştır.

2 Materyal ve metot

Şekil 1'de tasarlanan mekanik sıkıştırımlı soğutma çevrimi ve sıcak su kutusu gösterilmiştir. Bu çevrimde buharlaştırıcı, kondenser, kompresör ve kılcal boru olmak üzere 4 ana ekipman bulunmaktadır.

Şekil 1'de gösterilen 1 numaralı kompresörden çıkan kızgın buhar fazındaki soğutucu akışkan, kompresörün basma hattıyla yoğuşturucuya gönderilmektedir. Yoğuşturucuya gönderilen kızgın buhar, yoğuşarak sıvı fazına geçiş yapmaktadır.

Sıvı fazına gelen akışkan kılcal boru vasıtasıyla basıncını düşürerek buharlaştırıcıya iletilir. Buharlaştırıcıda ısınarak, buhar fazına gelir ve tekrardan kompresöre gönderilerek çevrim tamamlanır.

Bu çalışmada ise, kompresör basma hattındaki kızgın buhar fazındaki soğutucu akışkanın sıcaklığının bir kısmından faydalanmak için basma hattına kanatlı boru ilave edilerek, kanatlı borunun bulunduğunu yalıtımlı sıcak su kutusundaki suyun ısıtılması amaçlanmıştır. Isıtılan su gerektiğinde, ısıtma istenilen yerlerde ısısından faydalanmak üzere kullanılacaktır.

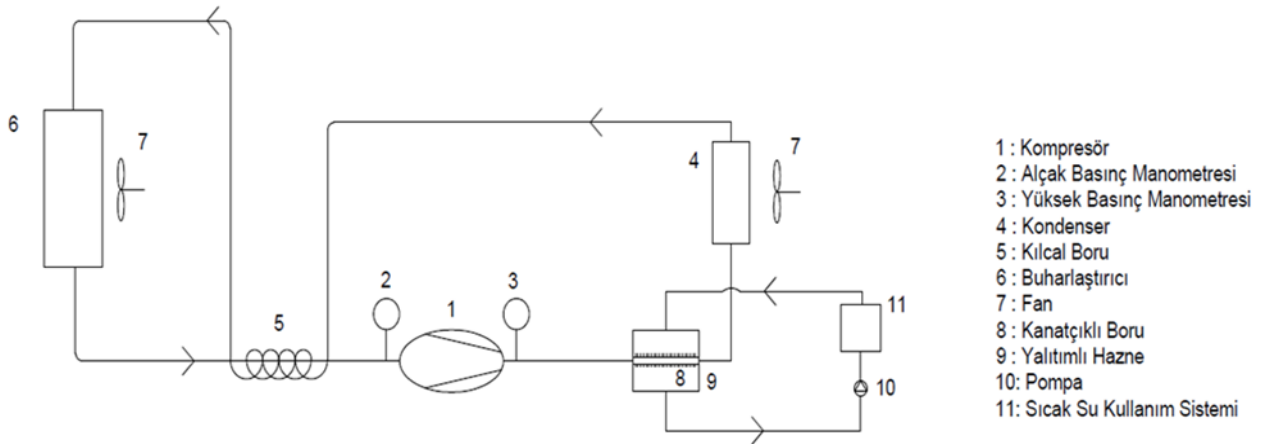
Çalışmada soğutucu akışkan olarak propan kullanılması karar verilmiştir. Propanın yüksek soğutma kapasitesine sahip, çevre dostu, enerjiyi verimli taşınması, düşük işletme maliyetli, taşınabilirliği ve depolanması kolay olması soğutucu akışkan olarak seçilmesinin ana nedenlerdir.

3 Teorik Analiz

Denklem (1) ile çevrimde dolaşan soğutucu akışkan propanın kütleli debisi ($\dot{m}_{soğ}$), buharlaştırıcının soğutma gücünün (\dot{Q}_{buh}), giriş ve çıkış entalpi (h) farkına oranıyla hesaplanabilir.

$$\dot{m}_{soğ} = \dot{Q}_{buh} / (h_1 - h_4) \quad (1)$$

Denklem (3)'teki kompresörün izantropik verimi ($\eta_{izantropik}$), Denklem (2)'deki kompresör sıkıştırma oranından (ϵ_{komp}) hesaplanarak [18], kompresörün gerçek



Şekil 1. Mekanik sıkıştırımlı soğutma çevrimi ve çalışmanın yapıldığı sıcak su kutusu içindeki kanatlı boru görünümü

gücü (W_{komp}) ise **Denklem (4)**'teki gibi kompresör gücünün (P_{komp}) izantropik verimle çarpılmasıyla bulunabilmektedir [19].

$$\varepsilon_{komp} = \frac{P_{yoğ}}{P_{buh}} \quad (2)$$

$$\eta_{izantropik} = 1 - 0.05 \times \varepsilon_{komp} \quad (3)$$

$$W_{komp} = P_{komp} \times \eta_{izantropik} \quad (4)$$

Kanatlı borunun bulunduğu yalıtılmış kutudaki su akışkanı durgun halde ve hareket etmeyecek şekilde kabul edilmiştir. Yapılan kabul neticesinde propandan suya gerçekleşen ısı transferi taşınım yoluyla olmaktadır. **Denklem (5)**'le Newton'un soğuma kanuna göre ısı transferi bulunabilmektedir. **Denklem (5)**'te \dot{Q} ısı transfer hızını, h ısı taşınım katsayısını, ΔT ise sıcaklık farkını ifade etmektedir.

$$\dot{Q} = h \times A \times \Delta T \quad (5)$$

Boru içerisindeki propan ve su arasındaki ısı transferi sonucunda kutudaki suyun sıcaklık değerinde değişkenlik olacağı için ΔT yerine **Denklem (6)**'daki gibi logaritmik sıcaklık fark değerinin (ΔT_{ln}) bulunması gerekmektedir [20].

$$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (6)$$

Silindirik şeklindeki cisimlerde Fourier kanunu ısı iletimi denkleminde yola çıkarak, boru içi ısı direnci ($R_{eş,taş}$) **Denklem (7)**'den ve silindirik yüzeyin ısı direncini ($R_{eş,ilet}$) ise **Denklem (8)**'den faydalanarak hesaplanır [21]. **Denklem 7**'de ve **8**'de T_1 iç, T_2 dış sıcaklığı, h ısı taşınım katsayısını, A alanı, L boru boyunu, k ısı iletim katsayısını ifade etmektedir.

$$R_{eş,taş} = \frac{(T_1 - T_2)}{h \times A} \quad (7)$$

$$R_{eş,ilet} = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \times (T_1 - T_2)}{2 \times \pi \times L \times k} \quad (8)$$

Propan ile su arasındaki sıcaklıkları hesaplanırken **Şekil 2**'deki termal direnç yöntemi kullanılarak yapılmaktadır.

Propan akışkanının ısı taşınım katsayısını bulabilmek için **Denklem (9)** ve **(10)**'daki Reynolds (Re) ve Nusselt (Nu) sayılarından faydalanarak **Denklem (11)**'den taşınım katsayısı (h_{propan}) bulunmaktadır [22]. **Denklem 9**'da \dot{m} kütleli debiyi, μ dinamik viskoziteyi, D boru çapını ifade etmektedir.

$$Re = \frac{4 \times \dot{m}}{\mu \times \pi \times D} \quad (9)$$

$$Nu = 0.023 \times Re^{0.8} \times Pr^{1/3} \quad (10)$$

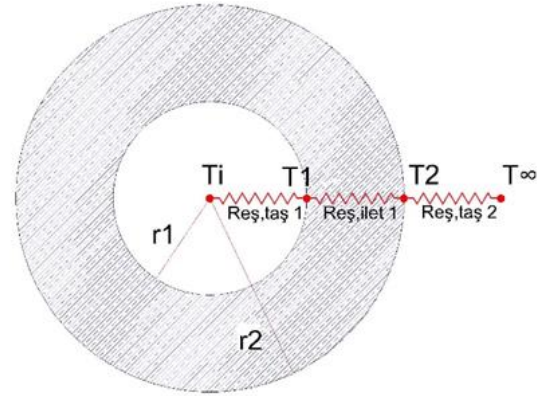
$$h_{propan} = \frac{Nu \times k}{D} \quad (11)$$

Su akışkanının ısı taşınım katsayısını bulabilmek için **Denklem (12)** ve **(13)**'teki Rayleigh (Ra) ve Nusselt sayılarından faydalanarak **Denklem (13)**'ten taşınım katsayısı (h_{su}) bulunmaktadır [23]. **Denklem (13)**'teki Nusselt sayısını bulmak için **Tablo 1**'deki değerler dikkate alınmaktadır [24]. **Denklem 12**'de g yer çekim ivmesini, β genleşme katsayısını, T_s yüzey sıcaklığı, T_∞ çevre sıcaklığı, S kanatlar arası mesafeyi, ϑ kinematik viskoziteyi ifade etmektedir.

$$Ra = \frac{g \times \beta \times (T_s - T_\infty) \times S^3 \times Pr}{\vartheta^2} \times \frac{S}{D} \quad (12)$$

$$Nu = C \times Ra^n \quad (13)$$

$$h_{su} = \frac{Nu \times k}{D} \quad (14)$$



Şekil 2. Isı transferi hesaplamasında kullanılan direnç yöntemi gösterimi

Tablo 1. Rayleigh sayısına bağlı sabitler [24]

Ra	C	n
$10^{-10} - 10^{-2}$	0.675	0.058
$10^{-2} - 10^2$	1.020	0.148
$10^2 - 10^4$	0.850	0.188
$10^4 - 10^7$	0.480	0.250
$10^7 - 10^{12}$	0.125	0.333

Yüzey sıcaklığı T_s olan bir yüzey, T_∞ sıcaklığına sahip bir akışkanla temasta kaldığında, h akışkanın ısı transferi katsayısı ve A_b yüzey alanı ise, **Denklem (15)**'ten yüzeyden etrafındaki akışkana olan ısı transferi bulunabilmektedir [25].

$$\dot{Q} = h \times A_b \times (T_s - T_\infty) \quad (15)$$

A_b alanına yüzey alanı kadar kanat eklendiğinde ve kanattaki noktaların sıcaklığı yüzey sıcaklığına eşit olduğunda Denklem (16)'daki gibi bulunabilmektedir [26].

$$\dot{Q}_{kanat,max} = h \times A_{kanat} \times (T_s - T_{\infty}) \quad (16)$$

Kanat sıcaklığı kanat boyunca düşmekte ve kanatın ucuna yaklaştıkça sıcaklık farkının azalması nedeniyle kanattan ısı transferi daha düşük miktarda olmaktadır. Sıcaklık değerindeki düşmenin ısı transferine olan etkisini hesaplamak için kanat verimliliğinden faydalanarak gerçek kanat ısı transferi Denklem (17)'deki gibi hesaplanabilmektedir [27].

$$\dot{Q}_{kanat} = \eta_{kanat} \times \dot{Q}_{kanat,max} \quad (17)$$

Kanatlı boruların performansları etkinlik katsayısı (ϵ_{kanat}) ile değerlendirilir (Denklem 18). Etkinlik katsayısı 1'e eşitse kanatların yüzey üzerinde olacak ısı transferine hiç etkisi olmadığını, etkinlik katsayısı 1'den büyük ise kanatın yüzeyden olacak ısı transferine etkisi olduğunu ve artırdığını göstermektedir.

$$\epsilon_{kanat} = \frac{\dot{Q}_{kanat}}{\dot{Q}_{kanatsız}} \quad (18)$$

Yalıtılmış kutudaki suyu ısıtmak için gerekli ısı miktarı (\dot{Q}_{su}) Denklem (19)'dan bulunmaktadır. Denklem 19'da \dot{m} suyun kütleli debisi, c_p özgül ısıyı, ΔT suyun sıcaklık farkını ifade etmektedir.

$$\dot{Q}_{su} = \dot{m} \times c_p \times \Delta T \quad (19)$$

Su ısıtmak gerekli ısı kanatlı borudan geçen akışkandan karşılanacaktır. Kanatlı borunun uzunluğu su için gerekli ısı miktarı ile 1 metrelik kanatlı borudan yayılan ısı miktarının oranıyla bulunmaktadır.

3.1 Değerlerin alındığı soğutma çevrimi

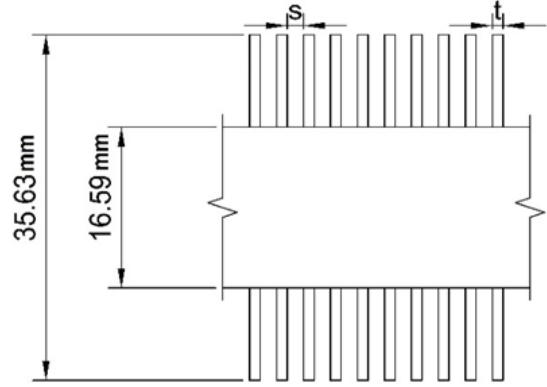
Çalışmada mekanik sıkıştırımlı soğutma çevrimi kullanılmıştır. Sistemde kompresör, kondenser, kılcal boru ve buharlaştırıcı bulunmaktadır ve propan soğutucu akışkan olarak kullanılmaktadır. Propanın kompresörden çıkış sıcaklığı, su dolu kutudan geçirildikten sonraki sıcaklığı ölçülmüştür. Tasarıma ait parametreler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Tasarıma ait parametreler

Parametreler	Değerler
Soğutucu Akışkan	R290
Buharlaştırıcı	1200 W
Soğutucu akışkanın kompresöre giriş/çıkış sıcaklığı	-5 °C/65.79 °C
Kanatlı borudan çıkış sıcaklığı	45 °C
Aşırı ısıtma ve soğutma sıcaklıkları	5 °C / 5 °C
\dot{m}_{su}	7.5 kg

Endüstriyel sistemlerde bazı durumlarda ısı transferinin artırılması gerekmektedir. Her zaman cismin boyutunu büyütme mümkün olmadığından o cismin temas alanını

artırmak gerekmektedir. Bu alanın genişletilmesi için kanatlar kullanılmaktadır. Bu kanatların kullanılması sayesinde ısı transferi artırılmış olmaktadır. Şekil 3' de kanatlı borunun kesiti bulunmaktadır ve ölçüleri verilmiştir.

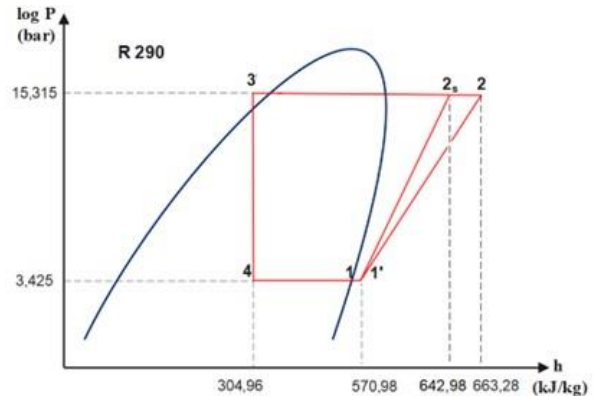


Şekil 3. Kanat yerleşimli bakır borunun kesiti

Hesaplamalarda kullanılan kompresörden çıkan soğutucu akışkan ($T_g=65.79^\circ\text{C}$), içerisinde durgun su bulunan yalıtımlı kutuya girmektedir. Propan akışkanı ısıyı kutuda bulunan suya aktarmaktadır. Kanatlı borudan çıkan propan akışkanı, sıcaklığı (T_c) 45°C 'ye azaltılmış halde kondensere girmektedir. Yalıtımlı kutuda, alüminyum kanatlı çapı 6.53'' bakır boru bulunmaktadır. Kanat kalınlığı ve kanat aralarındaki boşlukların değişiminin kanatlı boru boyuna, ısı transferi miktarına ve kanat adedine etkisi incelenmek istenmiştir. Ayrıca yalıtımlı kutuda bulunan suyun ilk ve son sıcaklıklarının değişiminin etkisi incelenmiştir.

4 Bulgular ve tartışmalar

Şekil 4'te, 1 noktası kompresör girişini, 2s noktası kompresör çıkışını, 3 noktası kondenser çıkışını ve 4 noktası buharlaştırıcının girişini göstermektedir. 2 noktası kompresörün gerçek durumu, 2s noktası kompresörün ideal durumundaki değeri olmaktadır.



Şekil 4. Soğutma çevrimi logP-h diyagramı

Denklem 1'den sistemdeki soğutucu akışkan propanın kütleli debisi 4.511×10^{-3} kg/s olarak hesaplanmıştır. Soğutma sisteminde kompresörün basma hattının yalıtımlı kutudaki borudan geçirilmesiyle; teorik hesaplamalar

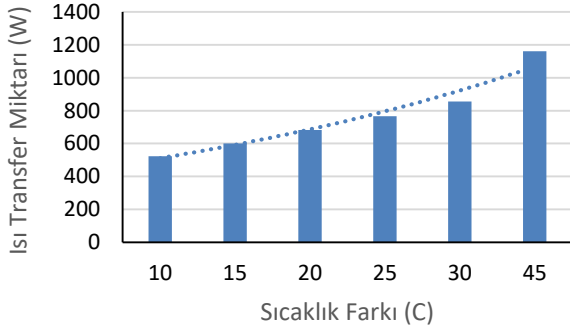
sonucunda 1 metrelik boruda 153.38 W ısı transferinin gerçekleştiği belirlenmiştir.

Kanat kalınlıkları ve kanat aralarında mesafe Tablo 3'teki gibi alınmıştır.

Tablo 3. Kanat ölçülerindeki değişim

Kanat kalınlığı (mm)	Kanatlar arası mesafe (mm)
0.4	2.54
0.6	3.04
0.8	3.54
1	4.04
1.2	4.54
1.4	5.04
1.6	5.54
1.8	6.04
2	6.54
2.2	7.04

Yapılan hesaplamalar sonucunda kanat kalınlığı 0.4 mm ve kanat arasındaki mesafe 2.54 mm olan kanatlı borudan geçen propan akışkanı, farklı ilk ve son sıcaklık değerlerine sahip olan suyu ısıtması için yaptığı ısı transfer miktarı Şekil 5'te gösterilmiştir.



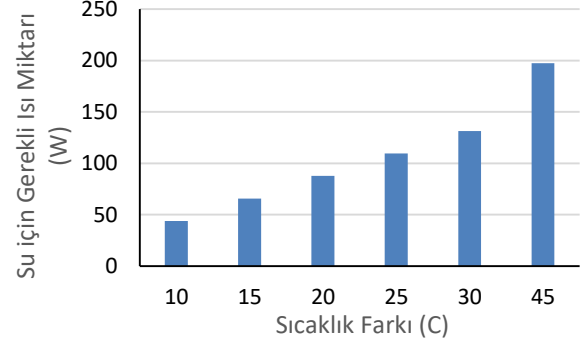
Şekil 5. 0.4 mm kanat kalınlığındaki borudan yayılan ısı transfer miktarı

Literatürde Jubear'ın [28] çalışmasında sıcaklık farkının artmasının ısı transferi miktarını artırdığı görülmektedir. Şekil 5'te gösterildiği gibi ısı transferi miktarı arttıkça, ısıtılması gereken suyun ilk ve son sıcaklık farkının arttığı görülmektedir. Suyun son sıcaklığının yüksek olması için gerekli ısının fazla olması ve bununla boru boyu ve kanat sayısını etkileyebileceği söylenmektedir. İlk sıcaklığı 5°C ve son sıcaklığı 50°C olan su için hesaplamalar yapıldığında borudan yayılan toplam ısı transfer miktarı 1161.69 W olduğu görülmektedir.

Şekil 6'da kanat kalınlığı 0.4 mm ve kanat arasındaki mesafe 2.54 mm olan kanatlı borunun çevresinde olan suyun ısınması için gereken ısı miktarının suyun sıcaklık farkına göre değişimini göstermiştir.

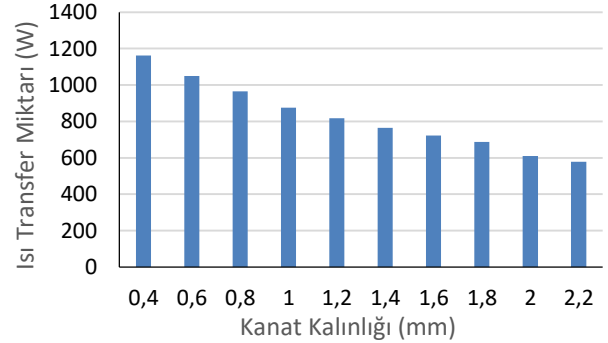
Şekil 6'da görüldüğü üzere suyun ilk ve son sıcaklığı arasından fark arttıkça onu ısıtmak için gerekli ısı miktarı artmaktadır. İlk sıcaklığı 5°C ve son sıcaklığı 50°C olan suyun 2 saatte ısınması gereken ısı miktarı 197.34 W hesaplanmıştır. Tasarlanan sistemde 1 saatte kompresörün basma hattının sıcak su kutusundan geçirilmesiyle, sıcak su

kutusunda depolan ısı miktarı 98.67 W, kompresörün 1 saatlik elektrik tüketimi 476 W hesaplanmıştır. Bu durumda üretilen termal enerjinin, tüketilen enerjiye oranı dikkate alındığında, kompresörde harcanan enerjinin %19.5'i atık ısının depolanmasıyla tasarruf sağlamaktadır.



Şekil 6. 0.4 mm kanat kalınlığındaki borunun etrafındaki suyun ısınması için gerekli ısı miktarı

Farklı kanat kalınlıklarına sahip olan borularda gerçekleşen ısı transferinin değişimini Şekil 7'de gösterilmektedir.

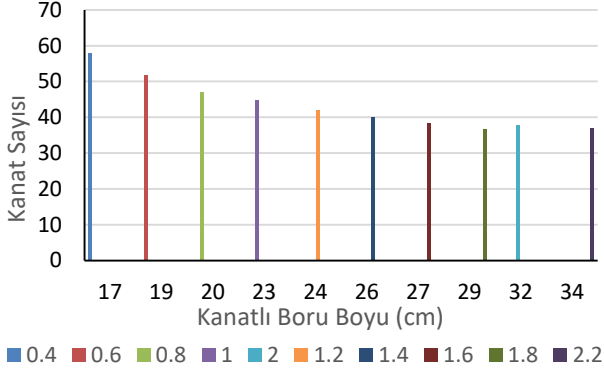


Şekil 7. Kanat kalınlığının ısı transferine etkisi

Kanat kalınlığı değişimi literatürde çalışılmış olup, El-Shorbagy ve diğerlerinin [29] çalışmasında kanat aralıkları değiştirilmeden, sadece kanat kalınlıkları artırılmıştır ve çalışmasının sonucunda kanat kalınlığının artması ısı transferi miktarını artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca, Jubear'ın [28] çalışmasında kanatlar arasındaki mesafenin artmasının ısı transferi miktarını azalttığı görülmektedir. Şekil 7'de gösterildiği üzere kanat kalınlığı ve iki kanat arasındaki mesafe arttıkça borudan yayılan ısı transferi miktarında azalma olmaktadır. Bunun sebebi, kanat kalınlığı ve arasındaki boşluk arttıkça borudaki kanat sayısında azalma meydana gelmektedir. Böylece ısı transferinin meydana geleceği alanda azalmalar olacağından ısı transferinde de azalmalar olacaktır. Su sıcaklık farkı 45°C olan durumda kanat kalınlığı 0.4 mm olan borudaki ısı transfer miktarı 1161.69 W, kanat kalınlığı 1 mm olan borudaki ısı transfer miktarı 875.44 W ve kanat kalınlığı 2.2 mm olan borudaki ısı transfer miktarı 577.52 W hesaplanmıştır. Su sıcaklık farkı 45°C olan durumda kanatsız borudaki ısı transfer

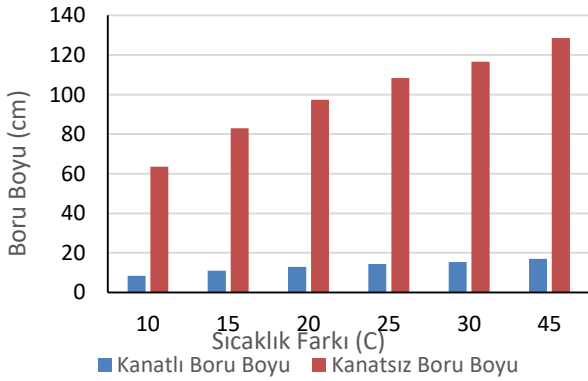
miktarı 153.376 W değerinde hesaplanmıştır. Kanatlı boru kullanıldığında kanat etkinlik değeri 7.57 olarak bulunmaktadır.

Şekil 8’de suyun ısınması için gerekli kanatlı borunun boyunu göre kanat sayısındaki değişim gösterilmiştir.



Şekil 8. Su için gerekli kanatlı boru boyuna göre kanat sayısı değişimi

Şekil 8’de su sıcaklık farkının 45°C olduğu durumdaki farklı kanat kalınlığına ve kanatlar arasındaki mesafeye göre boru boyları hesaplanmış ve üzerinde bulunması gereken kanat sayısı gösterilmiştir. Örneğin 0.4 mm kanat kalınlığına sahip borunun boyu 16.98 cm olurken, kanat sayısı 58 adet olmaktadır. 1 mm kanat kalınlığına sahip borunun boyu 22.54 cm olurken, kanat sayısı 45 adet olmaktadır. Kanat kalınlığı arttıkça boru boyunun uzadığı ve kanat sayısının azaldığı görülmüştür. Literatürde Kayansayan [30] çalışmasında kanatlar arasındaki mesafenin artması, kanat sayısını azalttığından bahsetmiştir.



Şekil 9. 0.4 mm kanat kalınlığındaki borunun etrafındaki suyun ısınması için gerekli ısı miktarı

Şekil 9’da sıcaklık farkına göre kanatlı ve kanatlız boru boyunun değişimi gösterilmiştir. Su sıcaklık farkının 45°C olduğu durumdaki kanatlı boru boyu 16.98 cm olurken kanatlız boru boyu 128.66 cm hesaplanmıştır. Boruda kanat kullanmak, boru boyunu kısalttığı gibi, soğutucu akışkanın şarj miktarını da azaltmaktadır.

5 Sonuçlar

Bu çalışmada, enerji verimliliğini sağlamak için mekanik sıkıştırılmalı soğutma çevriminde bulunan kompresör basma hattının geçirileceği yeni bir kanatçıklı boru tasarımı yapılarak, soğutucu akışkanın ısısından faydalanarak su kutusunda bulunan suyu ısıtmak amaçlanmıştır. Suyun, farklı sıcaklık aralıklarına göre kanat kalınlığının ve kanat aralarındaki mesafenin değişmesinin ısı transferine, kanat boyuna ve kanat sayısına etkisi incelenmiştir. Kanatsız boru ve kanatlı borunun karşılaştırılması yapılmıştır.

Yapılan çalışma neticesinde;

- Enerji verimliliği sağlanmış olacaktır.
- Yeni bir kanatçıklı boru tasarımı yapılmıştır.
- İlk sıcaklığı 5°C ve son sıcaklığı 50°C olan suyun 2 saatte ısınması için gereken ısı miktarı 197.34 W hesaplanmıştır.
- İlk sıcaklığı 5°C ve son sıcaklığı 50°C olan su için hesaplamalar yapıldığında 1 metrelik kanatlı borudan yayılan toplam ısı transfer miktarı 1161.69 W olduğu görülmektedir.
- Kanat kalınlığı ve kanatlar arasındaki mesafe arttıkça borudan yayılan ısı transferi miktarında azalma meydana gelmektedir.
- Kanat kalınlığı ve kanatlar arasındaki mesafe arttıkça boru boyunun uzadığı ve kanat sayısının azaldığı görülmektedir.
- İlk sıcaklığı 5°C ve son sıcaklığı 50°C olan su için hesaplamalar yapıldığında, kanatsız boru kullanılması durumunda 128.66 cm boru gerektiği hesaplanmıştır. 0.4 mm kanat kalınlığına sahip boru kullanıldığında boru boyu yaklaşık %87 oranında kısaltıldığı görülmektedir.
- Kanatsız boruya göre kanatlı boru kullanmak, boru boyunu kısaltmış, soğutucu akışkan şarj miktarını azaltmış, daha hızlı ısı transferini sağlamıştır.
- Kompresörde harcanan enerjinin %19.5’i atık ısının depolanmasıyla tasarruf edilmektedir.

Soğutma çevriminde sıcak su deposunun kullanılması ile kompresör basma hattındaki soğutucu akışkanın sıcaklığının azalması sağlamaktadır. Böylece kondenserde atılması gereken ısı miktarı azalacaktır. Çevreye yayılacak atık ısının azalması ve sıcak su deposunun elektriksiz ısıtılmasıyla sistemin verimi artacaktır ve dolayısıyla işletme giderleri azalacaktır. Bu sistemde soğutma sisteminin çalışmasında bir değişiklik olmayıp sadece atılması gereken ısının bir kısmı sıcak su kutusunda atılacak bir kısmı ise kondenserdan atılacaktır. Böylece endüstriyel soğutucularda defrost için gerekli ısı, proste plug in soğutucularda oluşan suyun buharlaştırılması için gereken ısı ya da proses ısısı sağlanacaktır. Sıcak su kutusu ile sistemin soğutma performansı değişmeksizin bu tasarım ile atık ısı sağlandığında, atık ısı kullanılarak enerjinin etkin kullanımını sağlayacak bir tasarım ortaya konmuştur. Sistem soğutmanın yanında ısıtma ihtiyacının da olduğu proseslerde kullanılabilir. Bu sistemde kanatlı boru kullanmak enerji verimliliğine olumlu katkı sağlayacaktır. Farklı kanat şekilleri kullanılarak çalışmanın geliştirilmesi önerilmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %0

Kaynaklar

- [1] N. Bilim, Türkiye'nin elektrik enerjisi üretimindeki dışa bağımlılığın azaltılması için uygulanması gereken politikalar. *SUJEST*, 4, 2, 2016.
- [2] E.F. Akyürek, K. Geliş, M. Yoladı, Farklı tip ısı değiştiriciler için termodinamik analiz. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10 (2), 1202-1212, 2020.
- [3] B. Watel, S. Harmand and B. Desmet, Influence of flow velocity and fin spacing on the forced convective heat transfer from an annular-finned tube. *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*, 42, 56-64, 1999. <https://doi.org/10.1299/jsmeb.42.56>.
- [4] J. S. Leu, M. S. Liu, J. S. Liaw, and C. C. Wang, A numerical investigation of louvered fin and tube heat exchangers having circular and oval tube configurations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 4235 – 4243, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00081-3).
- [5] M. S. Mon and U. Gross, Numerical study of fin-spacing effects in annular-finned tube heat exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47 (8-9), 1953-1964, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.09.034>.
- [6] A. Dixit and K. Patil, Heat transfer characteristics of grooved fin under forced convection. *Heat Transfer Engineering*, 36 (16), 1409-1416, 2015. <https://doi.org/10.1080/01457632.2015.1003726>.
- [7] E. Buyruk and K. Karabulut, Enhancement of heat transfer for plate fin heat exchangers considering the effects of fin arrangements. *Heat Transfer Engineering*, 39 (15), 1392-1404, 2018. <https://doi.org/10.1080/01457632.2017.1366238>.
- [8] S. S. Yogesh, A. S. Selvaraj, D. K. Ravi and T. K. R. Rajagopal, Heat transfer and pressure drop characteristics of inclined elliptical fin tube heat exchanger of varying ellipticity ratio using CFD code. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 119, 26–39, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.094>.
- [9] M. Petrik, G. Szepesi and K. Jármai, CFD analysis and heat transfer characteristics of finned tube heat exchangers. *Pollack Periodica*, 14 (3), 165–176, 2019. <https://doi.org/10.1556/606.2019.14.3.16>.
- [10] E. Buyruk and K. Karabulut, Research of heat transfer augmentation in plate fin heat exchangers having different fin types. *Journal of Engineering Thermophysics*, 29 (2), 316-330, 2020. <https://doi.org/10.1134/S1810232820020137>.
- [11] A. E. Maakoul, K. Feddi, S. Saadeddine, A. B. Abdellah and M. E. Metoui, Performance enhancement of finned annulus using surface interruptions in doublepipe heat exchangers. *Energy Conversion and Management*, 210, 112710, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112710>.
- [12] C. R. Babu, P. Kumar, S. Roy and D. Kanungo, CFD analysis of an economizer for heat transfer enhancement using serrated finned tube equipped with variable fin segments. *Materials Today: Proceedings*, 45, 222-230, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.422>.
- [13] X. Zhang, Y. Ge and J. Sun, CFD performance analysis of finned-tube CO₂ gas coolers with various inlet air flow patterns. *Energy Built Environment*, 1 (3), 233–241, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2020.02.004>.
- [14] E. Işık ve V. Tuğan, Dairesel bir boruda kullanılan boyuna dalgalı kanatçıkların ısı transferine etkisinin sayısal olarak incelenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7 (1), 19-26, 2021. <https://doi.org/10.29132/ijpas.907077>.
- [15] M. Şahin, Plakalı ısı değiştiricilerinin hesaplamalı akışkanlar dinamiği yöntemiyle performans değerlerinin incelenerek optimizasyonu ve yüksek verimli plaka tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2021.
- [16] Y. Zhang, G. Yuan, Y. Wang, P. Gao, C. Fan and Z. Wang, Solidification of an annular finned tube ice storage unit. *Applied Thermal Engineering*, 212, 118567, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118567>.
- [17] P. A. Banu, D. R. Lohith, M. P. Kalyan, D. S. Vempati and B. H. Sai, Simulation of fin and tube heat exchanger and validation with CFD analysis. *Materials Today: Proceedings*, 66, 1471-1476, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.552>.
- [18] A. Akın, R134a kullanılan otomobil klima sisteminde R1234yf'nin, sıvı hattına eklenen bir ısı değiştiricisi ile deneysel olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2017.
- [19] M. Aktaş, Z. Deniz, Y. Güven, V. Durak, M. Ulular ve D. Gökben, Nozul soğutma sisteminde verimliliğin artırılmasına yönelik bir araştırma. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C Tasarım ve Teknoloji*, 11 (2), 455-463, 2023. <https://doi.org/10.29109/gujsc.1298220>.
- [20] A. Balıkcı, B. Çeri ve T. Koca, Kendinden kanatlı (finli) borulu ekonomizerlerin termal performansa etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 33, 400-406, 2022. <https://doi.org/10.31590/ejosat.1051048>.
- [21] T.L. Bergman, F.P. Incropera, D.P. Dewitt and A.S. Lavine, *Fundamentals of Heat And Mass Transfer*. John Wiley and Sons, 2011.
- [22] Ş. Karagöz, H. Abdi ve G. Ömeroğlu, Experimental investigation of the effect of turbulators on heat transfer in horizontal tubes. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 025905, 810-814, 2017. <https://doi.org/10.5578/fmbd.59695>.
- [23] H. Nemati, M. Moradaghay, S.A. Shekoochi, M.A. Moghimi and J.P. Meyer, Natural convection heat

- transfer from horizontal annular finned tubes based on modified rayleigh number. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 110, 104370, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104370>.
- [24] E.S. Öz, T. Menlik ve M. Aktaş, Güneş enerjili tabii sirkülasyonlu endirekt sıcak su hazırlama sistemlerinde kanatçık kullanmanın ısıl analizi. *Teknoloji Dergisi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Dergisi, 7 (2), 189-195, 2004.
- [25] Y.A. Çengel and A.J. Ghajar, *Heat Conduction Equation. Heat Transfer A Practical Approach*, McGraw-Hill Higher Education, 61-126, 2002.
- [26] M. A. Hussein, V. M. Hameed and H. T. Dhaiban, An implementation study on a heat sink with different fin configurations under natural convective conditions. *Case Studies in Thermal Engineering*, 30, 101774, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.101774>.
- [27] L. Awad, İ. Koç ve S. Jawad, Farklı malzemelerin yüzey şekli ve pürüzlülüğünün termal temas iletkenliğine etkisi için deneysel bir çalışma. *AURUM Mühendislik Sistemleri ve Mimarlık Dergisi*, 4 (2), 185-199, 2020.
- [28] A. J. Jubear, Experimental study for optimum fin spacing of rectangular fin arrangements under the influences of free convection. *Journal of Engineering Science and Technology*, 15 (6), 4075-4090, 2020.
- [29] M.A. El-Shorbagy, E.A. Algehyne, M. Ibrahim and V. Ali, Effect of fin thickness on mixed convection of hybrid nanofluid exposed to magnetic field-enhancement of heat sink efficiency. *Case Studies in Thermal Engineering*, 26, 101037, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101037>.
- [30] N. Kayansayan, Thermal characteristics of fin-and-tube heat exchanger cooled by natural convection. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 7, 177-188, 1993. [https://doi.org/10.1016/0894-1777\(93\)90001-Y](https://doi.org/10.1016/0894-1777(93)90001-Y).





Elektrikli araçların hibrit enerji depolama sistemleri için akciğer performansına dayalı optimizasyon algoritması temelli kontrolör geliştirilmesi

Development of controller based on lungs performance optimization algorithm for hybrid energy storage systems of electric vehicles

Aydın Boyar¹ , Yasin Kabalcı^{2,*} , Ersan Kabalcı³ 

^{1,3} Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 50300, Nevşehir Türkiye

² Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 51240, Niğde Türkiye

Öz

Elektrikli araçlar, enerji tasarrufu yetenekleri ve egzoz kirliliğinin olmaması gibi avantajlarla fosil yakıtlı araçların yerini alma potansiyeline sahiptir. Ancak, saf elektrikli araçlar hâlâ kötü enerji tüketimi, uzun şarj süreleri ve kısa batarya menzili gibi kısıtlamalarla karşı karşıyadır. Bu nedenle elektrikli araçlarda hibrit enerji depolama sistemlerinin kullanılması yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada, akciğer performansına dayalı optimizasyon algoritması kullanılarak yeni bir kontrolör tasarımı gerçekleştirilmiş ve elektrikli araçların hibrit enerji depolama sistemlerinin enerji tüketim talepleri tasarlanan sistem ile optimize edilmiştir. Önerilen sistemin performans sonuçları literatürdeki diğer enerji yönetim sistemleri ile karşılaştırılmış ve bu çalışma ile önerilen sistemin önceki yöntemlerden çok daha üstün olduğu, tipik olarak ise enerji tüketimini %21.86 oranında düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektrikli araç, Hibrit enerji depolama sistemi, Meta sezgisel algoritma, Optimizasyon

1 Giriş

Benzin, petrol, dizel gibi fosil yakıtlarla çalışan motorlar, dünya karbon dioksit emisyonlarının %25'ine katkıda bulunmaktadır [1 - 4]. Tehlikeli olmasının yanı sıra, içten yanmalı motorlar sadece %20'lik bir enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir. Benzer diğer faktörler nedeniyle, son yıllarda elektrik gücünden kısmen ve/veya tamamen beslenen elektrikli araçlar (EA) üzerinde yapılan araştırmalar büyük ilgi görmüştür. %60'a kadar olan güçlü enerji dönüşüm verimliliği ile tüm yolcu araçlarının 2050 yılına kadar %100 sıfır emisyonlu araçlar haline geleceği öngörülmektedir [5, 6].

EA'ların, otomotiv endüstrisinin geleceğinde daha fazla yer alacağı beklenmektedir. Enerji tasarrufu yetenekleri ve karbon salınımının olmaması nedeniyle, elektrikli araçların içten yanmalı yakıtlı araçların yerini alma potansiyeli yüksektir. Ancak, saf elektrikli araçlar hala aşırı enerji tüketimi, uzun şarj süreleri ve düşük menzil gibi kısıtlamalarla karşı karşıyadır. EA'ların menzilin ve enerji verimliliğini artırmaya olan ilgi, batarya ve kapasitörlerden oluşan hibrit enerji depolama sistemlerinin (HEDS)

Abstract

Electric vehicles (EVs) have the potential to replace fossil fuel vehicles with advantages such as energy-saving capabilities and lack of exhaust pollution. However, pure electric vehicles still face limitations such as poor energy consumption, long charging times, and short battery range. Therefore, the use of hybrid energy storage systems (HESS) in EVs is becoming widespread. In this study, a new controller design was realized using the lungs performance-based optimization (LPO) algorithm and the energy consumption demands of EV HESS were optimized thanks to the designed system. The performance results of the proposed system were compared with other EV HESS management systems in the literature, and it was concluded in this study that the proposed LPO-based system is much superior to previous methods, typically reducing energy consumption by %21.86.

Keywords: Electric vehicle, Hybrid energy storage systems, Metaheuristic algorithm, Optimization.

kullanılmasına yol açmıştır. HEDS; kapasite, şarj/deşarj süresi ve ömür döngüleri arasında optimal bir denge sağlamak için hem bataryaların hem de kapasitörlerin avantajlarını birleştirir. Bu dengeyi korumak için EA'nın çalışma koşullarına dayalı enerji dağıtımını üzerine HESS için yönetim ve kontrol sistemleri araştırılmaktadır [5, 7].

Bulanık mantık kontrol yöntemi gerçek zamanlı enerji tüketimi optimizasyonunda endüstri tarafından kullanılan yönetim ve kontrol sistemlerinin temelini oluşturmaktadır. Ancak son dönemdeki makine öğrenmesi algoritmalarındaki gelişmeler ve meta sezgisel algoritmaların geliştirilmesi, bilim insanlarının HEDS yönetim ve kontrol sistemlerinde optimizasyon algoritmalarının kullanımını araştırmasına neden olmuştur. Doğadan ilham alan meta sezgisel optimizasyon algoritmaları, aşırı öğrenme makinesinde (AÖM) popüler bir alan haline gelmiştir. AÖM, en yaygın yapay sinir ağı (YSA) olan tek gizli katmanlı ileri beslemeli ağlar (TGİA) için geliştirilmiş son derece hızlı bir eğitim yöntemidir. Bu algoritmalar doğal olaylardan esinlenilerek, yaşayan organizmaların hayatta kalma mekanizmalarının temelinde geliştirilmiştir [8].

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: yasinkabalcı@ohu.edu.tr (Y. Kabalcı)

Geliş / Received: 09.03.2024 Kabul / Accepted: 30.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1449613

AÖM performansını artırmaya yönelik çabalar yıllar içinde meta sezgisel algoritmaların geliştirilmesine yol açmıştır. Bu teknikler, çeşitli problemleri çözmedeki esneklikleri, yerel minimuma sıkışma olasılıklarının daha düşük olması ve gradyan içermeyen bir mekanizma kullanmaları nedeniyle popüler hale gelmişlerdir. Bunun sonucunda daha hızlı bir şekilde bir çözüme yakınsamalarını sağlamıştır [9]. Meta sezgisel algoritmalar doğadan esinlendikleri için tüm problem arama alanını taramadan optimal bir çözüme ulaşır, böylece hem çözümleme hızını artırır hem de hesaplama maliyetlerini azaltır. Mühendislik alanındaki HEDS kontrolü gibi pratik optimizasyon problemleri, bir veya daha fazla doğrusal/doğrusal olmayan eşitlik/eşitsizlik kısıtlamalarına dayanarak optimal parametrelerin belirlenmesini içermektedir [8]. Stokastik optimizasyon yöntemlerinin uygulanması mühendislik alanında popüler hale gelmiştir.

Elektrikli araçların tasarımı ve uygulanması kavramı yüz yıl öncesine dayanmaktadır. Elektrikli araçların ticari üretimi ve uygulanmasının önemli bir engeli, menzil kısıtlaması olmuştur [10]. Bu kısıtlamayı aşan hibrit araçların geliştirilmesi 2000'lerin başlarında başlamıştır. Ancak, 2000'lerin sonlarında, batarya üretim teknolojisindeki gelişmeler, deneysel olarak başlayan saf elektrikli araç kavramını ticari bir ürüne ve motor endüstrisinin geleceğine dönüştürmüştür [11].

Bugün var olan saf elektrikli araçların pratik menzili 160 km ile 600 km arasındadır [12], ancak hala içten yanmalı motorlu araçların yeterliliğiyle yarışmamaktadır. Bunu başarmak için, EA'larda HEDS'nin uygulanması araştırılmaktadır [7]. HEDS, genellikle bataryalar ve kapasitörler gibi birbirini tamamlayan iki veya daha fazla türde enerji depolama teknolojilerinden oluşur. Birbirlerini tamamlayan özellikleri, hibrit enerji depolama sistemlerinin bataryalar, yakıt pilleri ve süper kapasitörler gibi geleneksel tek bileşenli enerji depolama cihazlarını geride bırakmalarını sağlar [13]. Bu menzili artırma çözümü, sadece elektrikli araçlardaki enerji depolama sistemlerinin daha da geliştirilmesine bağlı olmamakla birlikte aynı zamanda farklı çalışma koşullarında en iyi verimlilik için enerji dağıtımının yönetimi ve kontrolüne de bağlıdır.

HEDS'ler genellikle aktif, yarı-aktif ve pasif olarak adlandırılan üç kategori altında sınıflandırılır. Aktif karma güç kaynağı, seri olarak bağlanmış iki tümleşik DA/DA dönüştürücü ile batarya ve kapasitörlerden oluşur. Pasif HEDS için, bir batarya ve ultrakapasitör doğrudan paralel bağlanır ve ikisinin gerilimi gerçek zamanlı olarak senkronize edilir. Yarı-aktif HEDS, yalnızca bir DA/DA dönüştürücüye sahip olup çeşitli kontrol stratejilerinin uygulanabilir olduğu bir yapıda olması nedeniyle performans ve maliyet arasında bir denge sağlamaktadır. Yarı-aktif yapılar, batarya uç yükü ve kapasitör uç yükü şeklinde iki türdedir.

EA'lar için yeni bir HEDS [13, 14] numaralı çalışmalarda optimizasyon odaklı olarak önerilmiştir. Sistem, geleneksel şehir içi sürüş koşullarında ultrakapasitör gerilimini akü gerilimine kıyasla daha yüksek tutmak için bir DA/DA dönüştürücü kullanmaktadır. Ultrakapasitör güç iletiminden kaynaklanan büyük gerilim değişimleri

sorununu çözmek için geri besleme kontrollü bir DA/DA dönüştürücünün kullanılır. Bu sistem, sürüş motorunun performansını etkilemeden enerji kontrolü ve optimizasyonuna olanak sağlar [10].

EA'lardaki entegre batarya/ultrakapasitör HEDS'ler için etkili enerji yönetim sistemleri (EYS) geliştirmek amacıyla kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Deterministik kurallara dayalı yöntemlerde, sezgisel insan deneyimine dayanan *if-else* paradigmaları şeklinde çalışmalar önerilmiştir [15 - 17]. Bu çalışmalarda, araştırmacılar EA motoru tarafından talep edilen akım için bir eşik değeri belirlemişlerdir. EA bataryası eşik değerin altında işlev görmekte, talep edilen akım eşik değeri aşıldığında ise gerekli gücü sağlamak için ultrakapasitör devreye girmektedir. Diğer kural tabanlı HEDS enerji yönetimi algoritmaları [18, 19] numaralı çalışmalarda önerilmiştir. Bu çalışmalarda ise eşik değeri motorun talep ettiği güce göre belirlenmektedir. Bu şekilde, motorun hem gerilim hem de akım ihtiyaçları dikkate alınmaktadır. [20] numaralı çalışmada EA'lar için enerji depolama sistemlerinin güç yönetimini meta sezgisel algoritmalar ile yönetmek için benzetilmiş tavlama (BT) ve parçacık sürü optimizasyonu (PSO) algoritmalarının performansına odaklanılmıştır. Yakın zamanda yayımlanmış yeni bir çalışma olan [8] numaralı çalışmada ise yazarlar, efendi-köle salp sürüsü optimizasyonu (EKSSO) algoritmasının HEDS sistemlerinde YYS performansını araştırmışlar ve önerdikleri yöntemin sonuçlarını salp sürü algoritması (SSA), dinamik algoritma (DA), güve alevi optimizasyonu (GAO) algoritması ve PSO gibi diğer popüler meta sezgisel algoritmalar ile karşılaştırmışlardır.

Bu çalışmada ise insan vücudundaki akciğerlerin düzenli ve akıllı performansından ilham alınarak 2024 yılında önerilmiş bir meta sezgisel algoritma olan akciğer performansına dayalı optimizasyon (APO) algoritmasının EA HEDS sistemlerinde enerji talebinin yönetilmesindeki performansı araştırılmıştır. Öncelikle, APO temelli EA HEDS sistem tasarımı gerçekleştirilmiş, ardından geliştirilen yönetim sisteminin performansı kapsamlı olarak analiz edilmiştir. Simülasyon çalışmaları gerçekleştirilirken güvenilir bir karşılaştırma yapılabilmesi için literatürde önceden rapor edilen sistemlerin kullandığı parametreler aynen alınmıştır. Önerilen sistemin performans sonuçları literatürdeki rakip EA HEDS yönetim sistemleri ile karşılaştırılmış ve bu çalışma ile önerilen APO temelli sistemin önceki yöntemlerden çok daha üstün olduğu görülmüştür.

2 Sistem modeli

Tipik bir EA HEDS sistem modeli Şekil 1'de görülmektedir. Bu model temelinde, bir lityum iyon batarya modülünün bir ultrakapasitör modülü ile paralel olarak bir araya gelmesinden oluşur. Lityum iyon piller yüksek depolama kapasitesine sahip olması nedeniyle günümüzde elektrikli araçlarda sıklıkla tercih edilirler. Ancak, lityum iyon piller kullanıldıkça zamanla bozulur ve daha kısa süreler içinde hızlı deşarj veya şarj olmaya başlar. Büyük miktarda akım çekmek, aşırı ısınmaya ve dolayısıyla akım düzenlemesi gereksinimine yol açabilir. Öte yandan, ultrakapasitörler sınırlı kapasiteye sahip olsa da bozulmadan

çok hızlı şarj ve deşarj süresine sahip olma (tipik olarak 1 milyondan fazla kez) avantajına sahiptirler. HEDS'in EA'larda kullanılması, sürüş döngüsünde gereken yeterli gücü sağlarken, pil bozulmasını en aza indirmeyi amaçlar. Bu kapsamda, uygun bir kontrol stratejisi Şekil 2'de olduğu gibi modellenebilmektedir.

EV'ler için tipik olarak seri ve paralel olarak bağlanmış bir dizi hücre kullanımı sayesinde 200 V ile 500V aralığında yüksek gerilimli ve 20 kWh ile 100 kWh aralığında yüksek kapasiteli bir batarya modülü elde edilmektedir. Uygun bir model, bataryayı bir gerilim kaynağı olarak ve dahili direnci ise seri olarak bağlanmış bir rezistans olarak karakterize eder ve gerilim çıkışı şarj durumuna (SD) bağlıdır. Herhangi bir bataryanın SD parametresi matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır [8].

$$SD_B = \frac{Q_B}{Q_n} = \frac{Q_B}{Q_{ilk}} \cdot SD_{B_{ik}} \quad (1)$$

Burada Q_B batarya modülünde depolanan mevcut enerji miktarını, Q_n ise batarya modülünün nominal kapasitesini göstermektedir. %15 ile %90 aralığındaki batarya gerilimi V_B yaklaşık olarak,

$$V_B = V_B - (K \cdot SD_B) \quad (2)$$

şeklinde tanımlanır ve burada K 0.0007 değerindeki bir düzeltme parametresidir. Bununla birlikte bataryadan çekilen akım değeri I_B ,

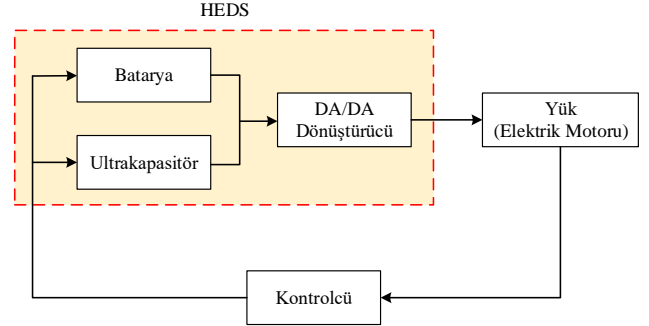
$$I_B = \frac{V_B \pm \sqrt{V_B^2 - 4R_B \cdot P_B}}{2R_B} \quad (3)$$

olarak yazılabilir. Burada R_B ve P_B sırasıyla batarya iç direncini ve batarya toplam gücünü ifade etmektedir.

Ultrakapasitörler, düşük gerilim değerlerinde çalışan tipik kondansatörlere kıyasla çok daha yüksek kapasiteye sahiptir. EA HEDS'te kullanılan ultrakapasitörler yaklaşık 400 F değerindedir. Bu tür kondansatörler, yüksek şarj ve deşarj gücüne sahip elektrolitik kondansatörlere kıyasla birim hacim başına önemli miktarda enerji depolama avantajı sunarlar. Çok uzun yaşam döngülerine sahip olduklarından dolayı, EA'larda yükü depolamak için kullanılan ultrakapasitörlerin yaşam kaybı ihmal edilir. Ultrakapasitör terminallerindeki gerilim, şarj durumuna göre doğrusal olarak değişmektedir. Bu gerilim, ultrakapasitörde depolanan enerjiden ve kapasitandan hesaplanabilir:

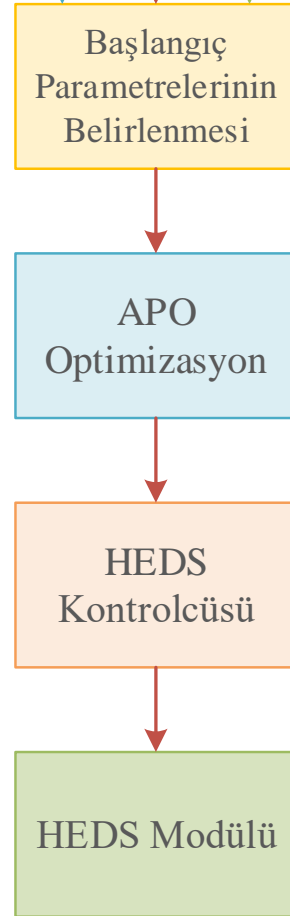
$$V_{UK} = \frac{0,5 \cdot Q_{UK}}{C_{UK}} + \sqrt{\left(\frac{0,25 \cdot Q_{UK}}{C_{UK}}\right)^2 - P_{UK} \cdot R_{UK}} \quad (4)$$

Burada Q_{UK} ultrakapasitörde depolanan enerjiyi, C_{UK} ultrakapasitörün kapasitesini, R_{UK} ultrakapasitörün iç direncini ve P_{UK} kapasitör yüküne karşılık gelmektedir.



Şekil 1. EA HEDS modelinin blok diyagramı

Ultrakapasitör SD
Batarya SD
Enerji Talebi



Şekil 2. HEDS kontrol stratejisinin blok diyagramı

Bununla birlikte ultrakapasitörün SD parametresi Denklem (1)'e benzer bir yaklaşımla aşağıdaki gibi tanımlanır [8].

$$SD_{UK} = \frac{Q_{UK}}{Q_{UK_n}} = \frac{Q_{UK}}{Q_{UK_{ik}}} \cdot SD_{UK_{ik}} \quad (5)$$

EA'larda HEDS'in kontrolü ve optimizasyonu; enerji talebinin ultrakapasitör ve batarya modülleri arasında dağıtılması, bataryanın ömür döngüsünü artırmak için şarj ve deşarj hızının düzenlenmesi ve sistemdeki enerji kaybının en aza indirilmesi gibi işlevleri içeren bir kontrolcü aracılığıyla gerçekleştirilir. Bununla birlikte, enerji talebi, batarya gücü ve ultrakapasitör gücünün toplamı tarafından karşılanmalıdır. Enerji talebi (E_{Talep}), sistem kayıpları göz ardı edilerek ve 1 saniyelik zaman periyodu dikkate alınarak,

$$E_{Talep} = P_B + P_{UK} \quad (6)$$

şeklinde tanımlanır. Batarya ve ultrakapasitörün çıkışları; bu donanımların SD durumuna ve bataryanın akım sınırları aşmayacak olan güç talebine bağlıdır. Bunu garanti altına almak için ise enerji dağılım faktörleri K_B ve K_{UK} aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır [21]:

$$\begin{aligned} P_B &= K_B \cdot E_{Talep} \\ P_{UK} &= K_{UK} \cdot E_{Talep} \\ K_{UK} &= 1 - K_B \end{aligned} \quad (7)$$

3 HEDS optimizasyonu ve akciğer performansına dayalı optimizasyon (APO) algoritması

HEDS'teki enerji tüketimi motor kayıpları, hat kayıpları, DA/DA dönüştürücü kaybı, kapasitör ve batarya kayıpları gibi çeşitli bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Optimizasyon için dikkate alınan ana kayıplar kapasitör ve batarya kayıpları olup, aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$\begin{aligned} E &= P_B + P_{UK} + E_B^k + E_{UK}^k \\ E_B^k &= I_B^2(t) \cdot R_B \\ E_{UK}^k &= I_{UK}^2(t) \cdot R_{UK} \end{aligned} \quad (8)$$

burada P_B ve P_{UK} sırasıyla batarya gücünü ve ultrakapasitör gücünü nitelerken, E_B^k ve E_{UK}^k ise sırasıyla bataryadan kaynaklanan enerji kaybını ve ultrakapasitörden kaynaklanan enerji kaybını göstermektedir.

Batarya ve ultrakapasitörün SD'sinin her ikisi için de yüksek olduğunda (örneğin 1'e yakın olduğunda) SD'nin batarya ve ultrakapasitör arasındaki enerji dağılımı üzerinde çok az veya hiç etkisi olmayacaktır. Bu durumda optimizasyon işlemi için tek kısıt akım sınırları olur ve kısıtlar aşağıdaki eşitlikler cinsinden yazılabilir.

$$\begin{aligned} I_{B_{min}} &\leq I_B \leq I_{B_{max}} \\ I_{UK_{min}} &\leq I_{UK} \leq I_{UK_{max}} \\ 4R_B \times P_{UK} &\leq V_B^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Denklem (9) kısıtları altındaki optimizasyon probleminin amaç fonksiyonu ise aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$E_{Tüketim} = \min \sum (E_B(t) + E_{UK}(t)) \quad (10)$$

$$E_B(t) = I_B(t) \cdot \left(\left(V_B^t(t) \cdot \cos \theta_B(t) \right) + R_B \right) \quad (11)$$

$$E_{UK}(t) = I_{UK}(t) \cdot \left(\left(V_{UK}^t(t) \cdot \cos \theta_{UK}(t) \right) + R_{UK} \right) \quad (12)$$

Bu makalede tanımlanan optimizasyon probleminin çözümü için APO algoritmasının performansı araştırılmıştır. APO algoritması, insan vücudundaki akciğerlerin düzenli ve akıllı performansından ilham alan, yeni önerilmiş bir algoritmadır [22]. Akciğerler, etrafımızdaki havadan oksijeni süzmek ve dolaşım sistemine etkili bir şekilde iletmekten sorumlu kritik bir organdır. Ayrıca, dolaşım sisteminden karbondioksiti çıkarıp gaz değişim sürecinde havaya vermekten de sorumludur.

Solunum sistemi elektriksel olarak modellenilebilir ve akciğer fonksiyonunu değerlendirmenin en yaygın yöntemi zorlanmış osilasyon tekniğidir. Bu teknik, solunum sisteminin girişindeki hava basıncını ve hava akış hızını ölçmeyi içerir, bu da onun elektriksel empedansının hesaplanmasına olanak tanır. İmpuls Osilometri Sistemi (IOS) ölçümlerinden elde edilen empedans eğrileri kompleks empedansın gerçek kısmı (solunum direnci, Z_R) ve sanal kısmı (solunum reaktansı, Z_X) olmak üzere, klinik ve mühendislik açısından analiz edilebilir. Bu empedans eğrileri, solunum sisteminin karakteristiklerini taklit eden elektriksel bileşenlerden oluşan modellerle ilişkilendirilebilir [22].

APO algoritması, vücudun fonksiyonel döngüsünde bir başlangıç sürüsü veya hava kütlesi olan M_i ($i=1,2,\dots,N_{pop}$) ile başlar. Bu başlangıç sürüsü, kan dolaşımına girer ve yeni bir popülasyon oluşturur. Başlangıç popülasyonu, amaç problem aralığının maksimum (M_{max}) ve minimum (M_{min}) değerleri arasında rastgele oluşturulur. Başlangıç sürüsü, kan kütlesi veya parçacıkların rolünü üstlenir.

Havanın akciğerlere girişi ve çıkışı: Bu algoritmada akciğerler için RC modeli seçilir ve modelleme parametreleri dikkate alınarak, akciğerlere giren hava kütlelerinin konumu (başlangıç popülasyonunun yeni konumu) aşağıdaki eşitliklerdeki gibi ifade edilir.

$$M_i^{yeni,1} = M_i + M_i \cdot \left(\sqrt{R_i^2 + \left(\frac{1}{2\pi \cdot fr \cdot R_i C_i} \right)^2} \right) \cdot \sin(2\pi \cdot fr \cdot t) \cdot \sin(2\pi \cdot fr \cdot t + \theta_i) \quad (13)$$

$$\theta_i = \tan^{-1} \left(\frac{1}{2\pi \cdot fr \cdot R_i C_i} \right) \quad (14)$$

burada $fr = D$ olup problem boyutunu, $t = Iter$ olup iterasyon sayısını göstermektedir.

Havadan karbondioksitin ayrılması ve damarlarda kanın hareketi: Akciğerler tarafından havadan ayrılan oksijen kütlesi kana alınır. Bu kütlenin M_i 'si, problem alanında popülasyonun hareketine eşdeğerdir. Kana giren oksijenin hareketi, [Denklem \(15\)](#) tarafından analitik olarak ifade edilebilir. Kan, daha fazla basınç uygulanan taraftan (daha iyi bir uygunluk değeri olan taraftan) daha az kuvvet uygulanan tarafa (daha zayıf bir uygunluk değeri olan tarafa) hareket eder.

$$M_i^{yeni,2} = M_i^{yeni,1} + K_{i1} \cdot \alpha_i \cdot (M_i^{yeni,1} - M_1) + K_{23} \cdot \alpha_i \cdot (M_3 - M_2) \quad (15)$$

$$K_{ij} = \text{sign} \left(f(M_j) - f(M_i) \right) = \begin{cases} 1 & \text{eğer } f(M_i) < f(M_j) \\ -1 & \text{eğer } f(M_i) > f(M_j) \\ 0 & \text{eğer } f(M_i) = f(M_j) \end{cases} \quad (16)$$

K_{ij} , arterlerdeki i . kan kütlesinin hareket yönünü kontrol eder. α_i , her dolaşım döngüsünde kaymanın değerini belirleyen, 0 ile 1 arasında bir sayıdır.

Her iterasyon sırasında N_e kez nefes alma ve verme gerçekleştirilir. Her işlem sonunda istenilen kütle iyileşirse, mevcut konumu alır. Diğer bir ifadeyle, eğer $M_{ij}^{yeni,3}$ 'ün konumu M_i 'den daha iyi ise, M_i 'nin yerini alır. $M_{ij}^{yeni,3}$ 'ün ikinci kez nefes alma ve verme işleminden [Denklem \(17\)](#)'de kullanılacağına hatırlatmakta fayda vardır.

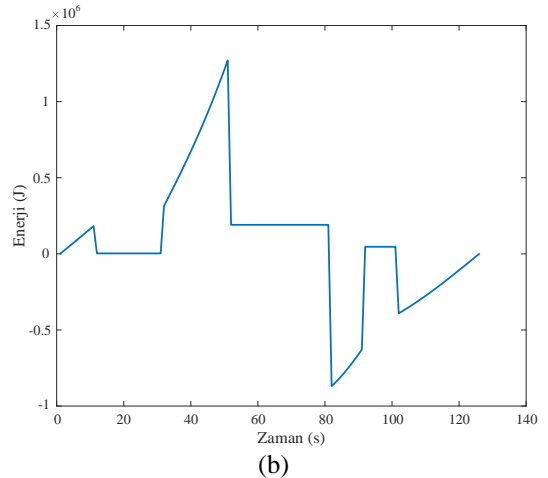
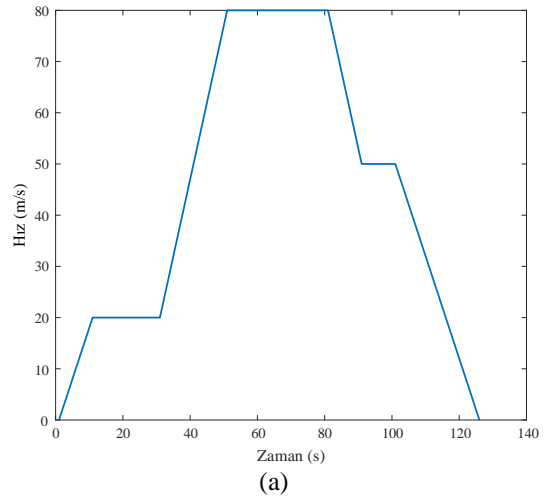
$$M_i^{yeni,1} = M_i + M_{ij}^{yeni,3} \cdot \left(\sqrt{R_i^2 + \left(\frac{1}{2\pi \cdot fr \cdot R_i C_i} \right)^2} \right) \cdot \sin(2\pi \cdot fr \cdot t) \cdot \sin(2\pi \cdot fr \cdot t + \theta_i) \quad (17)$$

APO algoritması ve prosedürleri hakkında daha detaylı bilgiye [\[22\]](#) numaralı referanstan ulaşılabilir.

4 Sonuç ve tartışma

EA HEDS kontrolünün optimizasyonu çok aşamalı bir karar verme problemidir ve bu problem ayrık zamanda ardışık olarak çözülen alt problemlere bölünür. En iyi kontrol performansını elde etmek ve performansları daha doğru bir şekilde karşılaştırmak için dinamik programlama kullanılır. Belirli bir süre boyunca teorik minimum enerji tüketimi, HEDS sürüş çevrimi için enerji talebi simüle edilerek hesaplanır [\[8, 23\]](#). Bu çalışmada, kontrol stratejisi performansını analiz etmek ve literatürdeki [\[8\]](#) çalışma ile aynı şartlar altında karşılaştırma yapılabilmesi için [Şekil 3](#)'teki gibi 120 saniyelik bir süre için enerji talebi eğrisi üretilmiştir.

Enerji talebinin zamanla değişmesi ve gerçek zamanlı optimizasyon için yüksek hızlı performans gerekeceğinden dolayı, saniyede bir optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm algoritmalarda optimizasyon için maksimum iterasyon sayısı 100, arama ajan sayısı ise 60 olarak ayarlanmıştır. EA ve HEDS ile ilgili diğer önemli parametreler literatürdeki [\[8\]](#) çalışması ile aynı olacak şekilde seçilmiş ve parametreler [Tablo 1](#)'de özet olarak verilmiştir.



Şekil 3. Elektrikli aracın (a) hızının zamanla değişimi, (b) enerji talebinin zamanla değişimi

Tablo 1. Deneysel sisteme ait parametreler

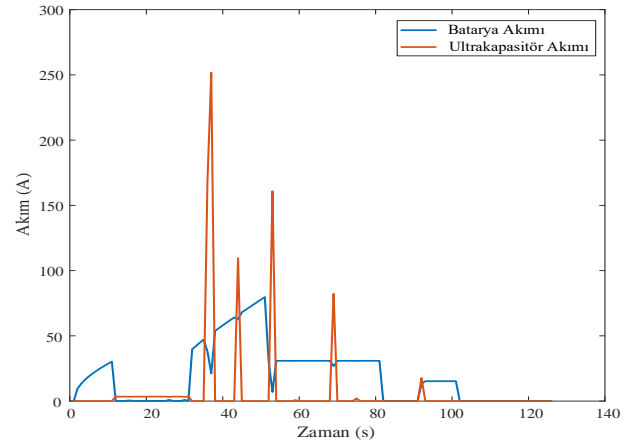
Büyükük	Değeri
Araç kütlesi	3600 kg
Sürtünme katsayısı	0.208
Hava yoğunluğu	1.225 kg/m ³
Referans alanı	2.34 m ²
Ultrakapasitör kapasitansı	400 F
Batarya gerilimi	350 V
Kondansatör gerilimi	36 V
Batarya iç direnci	20000 Ω
Ultrakapasitör iç direnci	700 Ω
Bataryada depolanan başlangıç enerjisi	19800000000 J
Ultrakapasitörde depolanan başlangıç enerjisi	3600000 J

Literatürdeki mevcut algoritmalara ait nümerik sonuçlar [8] ile bu çalışmada önerilen APO algoritmasında elde edilen sonuçlar Tablo 2’de karşılaştırılmaktadır. Tüm algoritmalar birbirinden bağımsız 10 kez çalıştırılmış ve elde edilen verilere göre minimum, ortalama ve maksimum değerli amaç fonksiyon sonuçları tabloda sunulmuştur. Ayrıca tüm algoritmaların performansı aynı bilgisayar ortamında test edilmiştir.

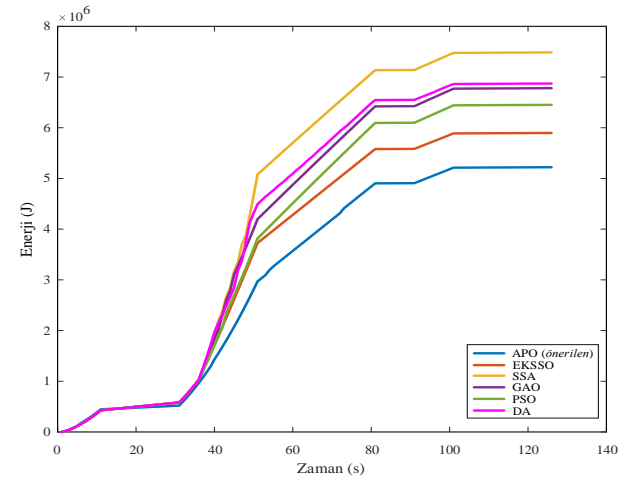
Tablo 2. HEDS EA enerji tüketiminin karşılaştırılması

Algoritma	Enerji Tüketim Değeri	Hesaplama Süresi
APO - <i>minimum</i>	4.61E+06	2.299145 s
APO - <i>maksimum</i>	5.46E+06	3.096560 s
APO - <i>ortalama</i>	5.21E+06	2.866570 s
EKSSO - <i>minimum</i>	5.90E+06	2.989255 s
EKSSO - <i>maksimum</i>	5.90E+06	8.775863 s
EKSSO - <i>ortalama</i>	5.90E+06	4.516591 s
SSA - <i>minimum</i>	6.77E+06	2.787979 s
SSA - <i>maksimum</i>	7.66E+06	3.449375 s
SSA - <i>ortalama</i>	7.21E+06	2.990565 s
GAO - <i>minimum</i>	6.39E+06	2.724807 s
GAO - <i>maksimum</i>	6.80E+06	3.023435 s
GAO - <i>ortalama</i>	6.57E+06	2.857101 s
PSO - <i>minimum</i>	6.34E+06	2.948035 s
PSO - <i>maksimum</i>	6.53E+06	3.353873 s
PSO - <i>ortalama</i>	6.37E+06	3.122244 s
DA - <i>minimum</i>	6.54E+06	311.626785 s
DA - <i>maksimum</i>	7.42E+06	344.671427 s
DA - <i>ortalama</i>	7.00E+06	328.369729 s

Sunulan veriler incelendiğinde, bu çalışmada APO algoritması ile geliştirilen HEDS kontrolcüsünün sonuçlarının diğer algoritmalara göre minimum, maksimum ve ortalama değer cinsinden tüm aşamalarda daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Diğer bir ifadeyle, APO algoritması ile tasarlanan HEDS kontrolcüsü EA’nın daha az enerji tüketimi ile aynı hız profili ve aynı menzile ulaşmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte HEDS kontrolcü sistemlerin tasarımındaki meta sezgisel algoritmaların hesaplama süreleri de araştırılmış ve aynı tabloda sunulmuştur. Hesaplama süreleri incelendiğinde, hem performansı en düşük hem de en yavaş hesaplama kabiliyetine sahip algoritmanın DA algoritması olduğu görülmektedir. Diğer taraftan bu çalışmada önerilen kontrolörün en önemli rakibi olan EKSSO algoritması tabanlı sistemin hesaplama süreleri incelendiğinde, geliştirilen APO tabanlı HEDS kontrolörün EKSSO tabanlı sistemden daha hızlı olduğu görülmektedir. Şekil 4’te APO ile optimize edilmiş EA HEDS sisteminin batarya akımı ve ultrakapasitör akımının zamana göre değişimi verilmiştir. Akım eğrileri incelendiğinde, batarya akımındaki anlık düşüşlerin ultrakapasitör akımındaki artış ile dengelendiği ve enerji talebinin karşılanabildiği görülmektedir.



Şekil 4. APO algoritması ile optimize edilmiş sistemde akımın zamana göre dağılımı



Şekil 5. Önerilen algoritma ile diğer meta sezgisel algoritmaların performanslarının karşılaştırılması

EA'nın enerji tüketiminin zamana göre değişimini gösteren eğriler Şekil 5'te sunulmuştur. Grafik incelendiğinde, aynı şartlar altında en az enerji tüketimini sağlayan HEDS sistemin bu çalışmada önerilen APO algoritması ile tasarlanan sistem olduğu açık şekilde görülmektedir. Geliştirilen sistemin en iyi rakibi olan EKSSO algoritması tabanlı kontrolöre göre sunduğu iyileştirme hesaplandığında ise, APO tabanlı EA HEDS kontrolcü sistemin aynı koşullar altında enerji tüketimini %21.86 oranında azalttığı görülmektedir.

5 Sonuçlar

Bu makalede, saf elektrikli araçlardaki hibrit enerji depolama sistemlerinin gerçek zamanlı kontrolü için yeni bir meta sezgisel algoritma olan APO algoritmasının kullanımını önerilmektedir. Akciğer performansına dayalı olarak geliştirilen bu yeni algoritma ile tasarlanan EA HEDS kontrolcüsü literatürde daha önceden rapor edilen yöntemlerden çok daha iyi bir performans sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar bu çalışmada önerilen APO algoritması tabanlı EA HEDS kontrolcü sistemin mevcuttaki sistemlere göre aynı menzile aynı hız profili kullanılarak ve daha az enerji tüketimi ile ulaşılabilir olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, sunulan nümerik sonuçlara göre, geliştirilen kontrolcü sistemin en iyi rakip kontrol algoritması olan EKSSO algoritması tabanlı sisteme göre enerji tüketimini %21.86 oranında düşürdüğü hesaplanmıştır. Çalışmada önerilen kontrolcünün performansının daha da iyileştirilebilmesi için farklı meta sezgisel algoritmaların, kısıtlı optimizasyon algoritmalarının değerlendirilmesi ve geliştirilen sistemin gerçek zamanlı uygulamalarına yönelik çalışmaların planlanması gelecek dönem çalışmaları olarak benimsenmiştir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] K. Jorgensen, "Technologies for electric, hybrid and hydrogen vehicles: Electricity from renewable energy sources in transport," *Utilities Policy*, 16 (2), pp. 72–79, 2008, doi: 10.1016/j.jup.2007.11.005.
- [2] N. Omar et al., "Standardization work for BEV and HEV applications: critical appraisal of recent traction battery documents," *Energies*, 5 (1), 138–156, 2012, doi: 10.3390/en5010138.
- [3] F. Hacker, R. Harthan, and F. Matthes, "Environmental impacts and impact on the electricity market of a large scale introduction of electric cars in Europe-Critical Review of Literature," 4, 2009.
- [4] J. Martínez-Lao, F. G. Montoya, M. G. Montoya, and F. Manzano-Agugliaro, "Electric vehicles in Spain: An overview of charging systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 970–983, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.239.
- [5] A. Mahmoudzadeh Andwari, A. Pesiridis, S. Rajoo, R. Martinez-Botas, and V. Esfahanian, "A review of battery electric vehicle technology and readiness

- levels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 414–430, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.138.
- [6] R. S. Sankarkumar and R. Natarajan, "Energy management techniques and topologies suitable for hybrid energy storage system powered electric vehicles: An overview," *Int Trans Electr Energy Syst*, 31 (4), 2021, doi: 10.1002/2050-7038.12819.
- [7] I. Azizi and H. Radjeai, "A new strategy for battery and supercapacitor energy management for an urban electric vehicle," *Electr Eng*, 100 (2), pp. 667–676, 2018, doi: 10.1007/s00202-017-0535-1.
- [8] F. Cheruiyot and D. Segera, "A Master-Slave Salp Swarm Algorithm Optimizer for Hybrid Energy Storage System Control Strategy in Electric Vehicles," *Journal of Energy*, 2022, pp. 1–20, 2022, doi: 10.1155/2022/1648433.
- [9] R. Bousmaha, R. M. Hamou, and A. Amine, "Optimizing connection weights in neural networks using hybrid metaheuristics algorithms:," *International Journal of Information Retrieval Research*, 12 (1), pp. 1–21, 2021, doi: 10.4018/IJIRR.289569.
- [10] D. M. Bu and C. Zhu, "Research on the Optimum Continuous Mileages under the Pure Electric Mode of Plug-In Hybrid Electric Vehicles," *AMM*, 672–674, pp. 1179–1182, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.672-674.1179.
- [11] J. Li et al., "Dual-loop online intelligent programming for driver-oriented predict energy management of plug-in hybrid electric vehicles," *Applied Energy*, 253, p. 113617, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113617.
- [12] H. Zhou, F. Wei, and L. Sun, "Development Status of Electric Vehicles," *JAEV*, 2 (1), pp. 531–534, 2004, doi: 10.4130/jaev.2.531.
- [13] S. Lu, K. A. Corzine, and M. Ferdowsi, "A New Battery/Ultracapacitor Energy Storage System Design and Its Motor Drive Integration for Hybrid Electric Vehicles," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, 56 (4), pp. 1516–1523, 2007, doi: 10.1109/TVT.2007.896971.
- [14] H. Yu, R. Lu, T. Wang, and C. Zhu, "Battery/ultracapacitor Hybrid Energy Storage System Used in HEV," *JAEV*, 8 (1), pp. 1351–1356, 2010, doi: 10.4130/jaev.8.1351.
- [15] K. Gokce and A. Ozdemir, "A rule based power split strategy for battery/ultracapacitor energy storage systems in hybrid electric vehicles," *Int. J. Electrochem. Sci*, 11 (2), 1228–1246, 2016.
- [16] E. Schaltz, A. Khaligh, and P. O. Rasmussen, "Influence of battery/ultracapacitor energy-storage sizing on battery lifetime in a fuel cell hybrid electric vehicle," *IEEE Trans. Veh. Technol.*, 58, (8), 3882–3891, 2009, doi: 10.1109/TVT.2009.2027909.
- [17] Q. Zhang, W. Deng, S. Zhang, and J. Wu, "a rule based energy management system of experimental battery/supercapacitor hybrid energy storage system for electric vehicles," *Journal of Control Science and Engineering*, 1–17, 2016, doi: 10.1155/2016/6828269.
- [18] R. Carter, A. Cruden, and P. J. Hall, "Optimizing for efficiency or battery life in a battery/supercapacitor

- electric vehicle,” IEEE Trans. Veh. Technol., 61 (4), 1526–1533, 2012, doi: [10.1109/TVT.2012.2188551](https://doi.org/10.1109/TVT.2012.2188551).
- [19] M. Pipicelli, B. Sessa, F. De Nola, A. Gimelli, and G. Di Blasio, “Assessment of battery–supercapacitor topologies of an electric vehicle under real driving conditions,” Vehicles, 5 (2), 424–445, 2023, doi: [10.3390/vehicles5020024](https://doi.org/10.3390/vehicles5020024).
- [20] J. P. Trovão and C. H. Antunes, “A comparative analysis of meta-heuristic methods for power management of a dual energy storage system for electric vehicles,” Energy Conversion and Management, 95, 281–296, 2015, doi: [10.1016/j.enconman.2015.02.030](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.030).
- [21] K. Ye, P. Li, and H. Li, “Optimization of Hybrid Energy Storage System Control Strategy for Pure Electric Vehicle Based on Typical Driving Cycle,” Mathematical Problems in Engineering, 1–12, 2020, doi: [10.1155/2020/1365195](https://doi.org/10.1155/2020/1365195).
- [22] M. Ghasemi, M. Zare, A. Zahedi, P. Trojovský, L. Abualigah, and E. Trojovská, “Optimization based on performance of lungs in body: Lungs performance-based optimization (LPO),” Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 419, 116582, 2024, doi: [10.1016/j.cma.2023.116582](https://doi.org/10.1016/j.cma.2023.116582).
- [23] R. Wang and S. M. Lukic, “Dynamic programming technique in hybrid electric vehicle optimization,” in 2012 IEEE International Electric Vehicle Conference, Greenville, SC, USA: IEEE, pp. 1–8, 2012. doi: [10.1109/IEVC.2012.6183284](https://doi.org/10.1109/IEVC.2012.6183284).





Charge/Discharge simulation models of LiFePO₄ cells in MATLAB/Simulink

MATLAB/Simulink'te LiFePO₄ hücrelerinin Şarj/Deşarj simülasyon modelleri

Mehmet Akif Kılıncı^{1,*} , Okan Bingöl² , Ali Şentürk³ , Remzi İnan⁴ 

¹ Afyonkarahisar Health Sciences University, Distance Education Application and Research Center, 03030, Afyonkarahisar, Türkiye
^{2,3,4} Isparta University of Applied Sciences, Department of Electrical and Electronics Engineering, 32260, Isparta, Türkiye

Abstract

Lithium (Li) cells find widespread applications, particularly in electric vehicles their dynamic characteristics are often represented through equivalent circuit models. In this study, two different second-order equivalent circuit models of LiFePO₄ cells are modeled and simulated in MATLAB/Simulink. The first model exhibits capacity changes based on drawn current, while the second assumes constant capacity. The analysis of the simulations results focuses on key parameters such as State of Charge (SOC), Open Circuit Voltage (OCV), and terminal voltage (VT). Comparative evaluations between the first and second cell models utilize formulas derived from prior experimental cell studies. Specifically, a 0.0155% variance in SOC, a 0.00003% difference in OCV, and a 0.00003% distinction in VT were observed between the two models during discharge. A similar assessment during charging observed an error of 0.0447% in SOC, 0.00007% in OCV, and 0.00003% in VT. Furthermore, the discharge process in the first model demonstrates lower SOC, OCV, and VT values, contrasting with higher values during charging. Despite these variances, the study concludes that both models yield similar results, establishing them as viable references for equivalent circuit representations of Lithium cells.

Keywords: LiFePO₄ cell, Thevenin equivalent circuit, MATLAB/Simulink model, SOC estimation, Cell capacity.

1 Introduction

The increasing demand for energy and the consequent high consumption of fossil fuels increase the environmental damage and cause the depletion of finite fossil fuel resources [1]. In addition, the increase in fossil fuel costs causes the interest in electric vehicle applications and energy storage systems [2,3]. LiFePO₄ cells stand out for their long lifespan and high energy density [4,5], fast rechargeability [5], ability to operate under high voltage [6], low discharge at no load [5, 7] and suitability for use in cell packs with flexible voltage/current capacity [7]. Consequently, they are widely preferred in electric vehicles [5, 8-10]. Methods developed for controlling and predicting the health of LiFePO₄ cells, aiming to ensure optimal energy utilization

Öz

Lityum (Li) piller, özellikle elektrikli araçlarda yaygın uygulama alanı bulmaktadır. Dinamik özellikleri genellikle eşdeğer devre modelleri ile temsil edilmektedir. Bu çalışmada, LiFePO₄ pillerin iki farklı ikinci dereceden eşdeğer devre modeli MATLAB/Simulink'te modellenmiş ve simüle edilmiştir. İlk model çekilen akıma bağlı olarak kapasite değişimleri sergilerken, ikincisinde sabit kapasite varsayılmaktadır. Simülasyon sonuçlarının analizi Şarj Durumu (SOC), Açık Devre Gerilimi (OCV) ve çıkış gerilimi (VT) gibi temel parametrelere odaklanmaktadır. Birinci ve ikinci batarya modelleri arasındaki karşılaştırmalı değerlendirmelerde, önceki deneysel batarya çalışmalarından elde edilen formüller kullanılmıştır. Özellikle, deşarj sırasında iki model arasında SOC'de %0.0155, OCV'de %0.00003 ve VT'de %0.00003'lük bir fark gözlenmiştir. Şarj sırasında yapılan benzer bir değerlendirmede SOC'de %0.0447, OCV'de %0.00007 ve VT'de %0.00003 hata gözlemlenmiştir. Ayrıca ilk modeldeki deşarj süreci, şarj sırasında daha yüksek değerlerin aksine daha düşük SOC, OCV ve VT değerleri göstermektedir. Bu farklılıklara rağmen, çalışmada her iki modelin de benzer sonuçlar verdiği ve Lityum pillerin çeşitli eşdeğer devre gösterimleri için referans olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: LiFePO₄ pil, Thevenin eşdeğer devresi, MATLAB/Simulink model, SOC tahmini, Pil kapasitesi.

and extend cell pack lifetimes, rely on dynamic cell models [2, 4, 11].

Among the proposed models are electrochemical-based approaches that delve into the electrochemical reaction, mass and heat transfer, and the porous electrode structure of the LiFePO₄ cell as a holistic system [10, 12]. However, the computationally intensive and complex nature of these models weakens their ability to converge to real-time systems [2, 8].

The other proposed method in the literature is based on the electrical equivalent circuit model. The equivalent circuit model of the LiFePO₄ cell can be formed using passive circuit elements such as resistors, capacitors, and voltage sources, and it is commonly represented as the Thevenin equivalent circuit model. The simplest equivalent circuit model of the LiFePO₄ cell consists of a series-connected

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / makifkilinc8989@gmail.com (M. A. Kılıncı)

Geliş / Recieved: 22.03.2024 Kabul / Accepted: 31.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1456453

voltage source and a resistor [9, 10,13]. However, the Thevenin equivalent circuit model of the LiFePO_4 cell can be extended by including series-connected voltage sources, resistors, and parallel-connected RC circuits [4, 9, 14]. In order to cause minimal charge and discharge current fluctuations and to convergence the electrical characteristic of the real-time LiFePO_4 cell [4, 8, 17], equivalent circuit models which are based on the nonlinear dynamic models of LiFePO_4 cells are proposed in the literature [4, 14-16]. Verification of equivalent circuit models can be performed using hardware-in-the-loop techniques [4]. Additionally, parameter changes depend on the temperature, charge and discharge current and lifetime cause variations in charging and discharging characteristic of the LiFePO_4 cell model [18, 19].

Both discrete and continuous-time equivalent circuit models have been used to determine and observe the SOC, state of health (SOH), and internal resistance variations which generally depend on the temperature and charge and discharge current of the LiFePO_4 cells [4, 9, 11, 16-20]. Numerous studies have explored the current and voltage characteristics of LiFePO_4 cells by using the 1st order Thevenin equivalent circuit models. In [5], a 1st order Thevenin equivalent circuit model for the LiFePO_4 cell is proposed. The proposed model of LiFePO_4 cell includes the influence of temperature, SOC and SOH values on the equivalent circuit parameters of the cell. The obtained findings from the proposed study reveal that the enhancements in equivalent circuit models play a crucial role in convergence to the real-time LiFePO_4 cell characteristic.

Several studies are proposed in the literature for the purpose of exploring the SOC, SOH, and OCV predictions by using different order of the Thevenin equivalent circuit models for LiFePO_4 cells and also the results of the proposed models are compared and verified with the real-time measurements obtained from the experimental LiFePO_4 cell setup [4, 9, 18, 19]. These investigations revealed that real-time cell characteristics could be more accurately approximated by increasing the model order. [21] studies on to explore the charge/discharge characteristic of LiFePO_4 cell by taking into account the influence of temperature and capacity loss variations. A 1st order Thevenin equivalent circuit model is developed and implemented in the Matlab Simulink [22]. Also the outputs of the model are compared with the experimental results in order to reveal the accuracy of the proposed model on predictions of the voltage and SOC In [23], twelve different equivalent circuits for LiFePO_4 and Li-NMC batteries are implemented, along with cell data obtained with measurements at various temperatures from the Li cells. Voltage models are derived from this data to compare the equivalent circuits, and SOC of the Li cell is estimated by using the multi-swarm particle swarm optimization method. In [23] it is emphasized that the 1st order Thevenin RC model for Li-NMC and the 1st order Thevenin RC model with hysteresis borders for LiFePO_4 and it provides the most accurate results in the literature. Moreover, [24] investigates the impact of OCV hysteresis effect on SOC estimation using the 1st order Thevenin equivalent circuit for LiFePO_4 batteries and Extended

Kalman filter. It is confirmed from the study that considering the OCV hysteresis effect enhances the SOC estimation performance. [25] focused on extracting the LiFePO_4 cell models based on the first- and second-order Thevenin equivalent circuit for LiFePO_4 cell and real-time comparison of the proposed models with experimental data. They used lookup tables to decrease the calculation time of SOC and OCV of the Thevenin equivalent circuit model. The accuracy of the models proposed in the study are validated by comparing the outputs of the models and the measurements from the experimental LiFePO_4 cell setup.

There are some studies in the literature that examine the effect of the temperature on state and parameter changes of the LiFePO_4 cells. [26] estimates the temperature-based SOC values for LiFePO_4 batteries with an adaptive joint extended Kalman filter which nonlinear inputs is based on the 1st order Thevenin equivalent model. Additionally, some tests are performed in order to show the estimation accuracy of the proposed estimator on OCV values and SOC values at different temperatures. The study reported the extraction of a new OCV-SOC-temperature relationship based on experimental data. In [27], the temperature dissipation during discharge condition at the currents of 20A and 40A are investigated for temperature control systems of LiFePO_4 batteries. In order to enhance the accuracy of the proposed system, a polynomial model of the first order Thevenin equivalent circuit is developed and implemented on Matlab Simulink. The aim of the proposed approach is to determine the similarity between the average temperature and transient voltages with the actual measurements.

In this study, the second-order RC Thevenin equivalent circuit model of LiFePO_4 cell was analyzed by designing two different models on Matlab Simulink, which closely replicates real-time LiFePO_4 cell characteristics. The reason for choosing the second-order Thevenin equivalent circuit models is having less computational burden due to its simple structure. These models find a wide range of application in model-based SOC, SOH and temperature estimation methods used in real-time cell management systems.

The main contribution of this study is given as follows:

- The SOC, OCV, and VT characteristics of the second order Thevenin equivalent circuit models for the simulated LiFePO_4 cell were compared at different charging and discharging currents.
- The impact of SOH value on the SOC, OCV, and VT characteristics of the LiFePO_4 cell in the specified models has been investigated.
- Differences occurring during both charging and discharging processes have been presented and mathematical expressions derived from real-time experimental cell data in previous studies were employed for the simulation.
- The similarities and differences between the two different models during both charging and discharging processes were analyzed.

The rest of the article is organized as follows; in Section II it focuses on the design of two different equivalent circuit models for the LiFePO_4 cell within the MATLAB/Simulink and it presents the stages of these designs along with the

differences between the models. In Section III, OCV, SOC, and VT voltage of two different LiFePO₄ cell models are analyzed at discharge and charge states. The comprehensive comparison of the results of two different LiFePO₄ cell models is presented in the conclusion Section.

2 LiFePO₄ cell equivalent circuit models

In this study, the second-order Thevenin equivalent circuit is employed for modelling the LiFePO₄ cells. The designed equivalent circuit model in MATLAB/Simulink is shown in Figure 1.

Two methods are employed for SOC calculation. In the first approach, an initial SOC value is determined for observation during simulation. Similar to [28], the cell's available capacity varies with the non-constant current in the equivalent circuit model. The goal is to observe changes in current and SOC values during the cell's discharge and charging. In the second method, as in [15], the cell is discharged/charged with a constant current, and the change in SOC value is observed. The first method assumes that the

usable capacity of the cell is not constant, while the second method assumes a constant usable capacity for the cell.

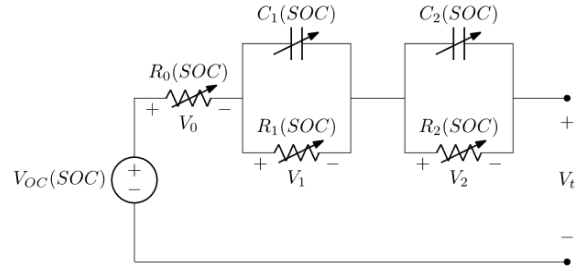


Figure 1. Second-order Thevenin equivalent circuit model of LiFePO₄ cell [28].

Simulink models for the calculation of SOC values of varying and constant current applied batteries are shown in Figure 2. Detailed explanations of the calculations performed in these models are provided in the subsequent sections.

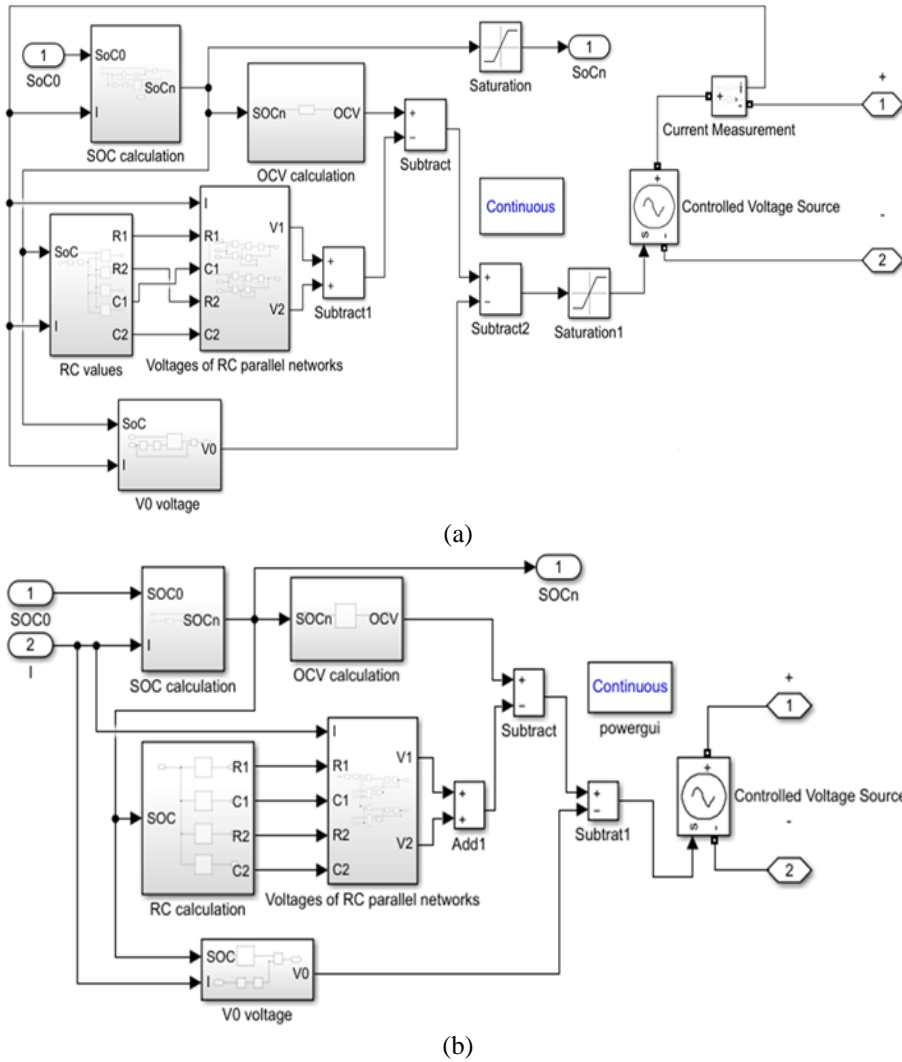


Figure 2. Modelling of the second-order Thevenin equivalent circuit of LiFePO₄ cell in Matlab/Simulink [29] a) Varying current charge/discharge current model, b) Constant current charge/discharge current model.

2.1 Parameters of LiFePO₄ cell model

2.1.1 SOC calculation in cell models

The SOC value of a LiFePO₄ cell model is calculated with Equation (1). Where, SOC₀ represents the SOC of the cell model as a percentage of the initial condition value. The SOH value, denoted as E_{ff}, is typically set to 1 in the studies [28], but for the purposes of this study, it is taken as 0.99 to observe the parameter's effect. C_{cap} signifies the usable capacity of the cell, measured in Ampere-hours (Ah). This value is multiplied by 3600 to convert it into the unit of Ampere-seconds [15]. The data utilized in this study corresponds to a LiFePO₄ cell with a rated voltage of 3.2 V and a rated capacity of 18 Ah [28, 30].

$$SOC(t) = SOC_0 - \frac{E_{ff}}{C_{cap}} \int_{t_0}^t \frac{I \times 100}{3600} dt \quad (1)$$

The C_{cap} value of a LiFePO₄ cell model is calculated with Equation (2) represents various current levels of the LiFePO₄ cell as a Ah of the initial condition value [28, 30].

$$C_{cap} = 4.559 \cdot e^{0.4932 \cdot I} + 13.44 \cdot e^{-0.0017 \cdot I} \quad (2)$$

Table 1 presents the available capacity data for various current levels, while Figure 3 illustrates the current-dependent available capacity curve.

Table 1. Different current levels and available capacity values

I (Amper)	C _{cap} (Ah)
0.0045	17.99
0.2324	17.5
0.4972	17
0.7994	16.5
1.152	16
1.571	15.5
2.111	15
2.832	14.5
3.939	14
6.298	13.5
7.311	13.4
8.839	13.3
11.21	13.2
15.26	13.1
17.95	13.04

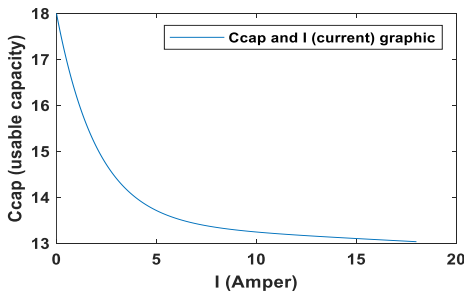


Figure 3. Current dependent available capacity curve [30]

The Simulink model shown in Figure 4 is designed to calculate the instantaneous SOC value of the cell using the expression provided in Equation (1). In this model, the values shown in Table 1 are added to the 1-D Lookup Table. Consequently, the instantaneous SOC is calculated using the time-dependent first model.

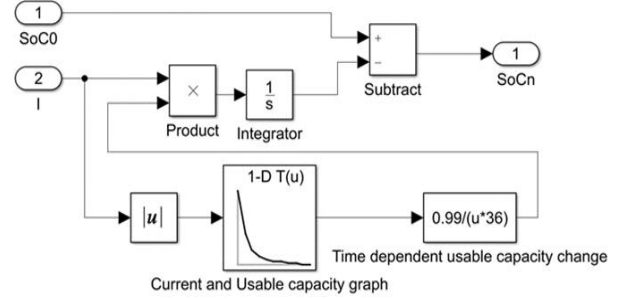


Figure 4. SOC calculation model of LiFePO₄ cell with varying usable capacity.

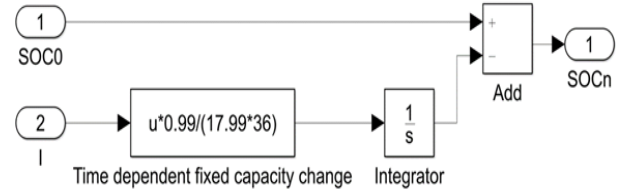


Figure 5. SOC calculation model of LiFePO₄ cell with constant usable capacity.

In the second model, cell modelling is made under the assumption of the constant cell capacity. As a result, the C_{cap} value is set to 17.99 due to the initial SOH value of 0.99. Under these assumptions, the Simulink model shown in Figure 5 is designed for the time-dependent SOC value calculation using Equation (1).

2.1.2 Relationship between OCV and SOC values of the cell models

The OCV value of a LiFePO₄ cell model is calculated with Equation (3) represents the OCV value for the equivalent circuit models of the cell model. OCV represents the internal voltage in the LiFePO₄ cell equivalent circuit model. Due to the nonlinear nature of LiFePO₄ cells, a pulse discharge test is conducted to acquire the OCV voltage. The OCV-SOC relationship of the LiFePO₄ cell varies based on its charging state [30].

$$OCV = (4.513 \cdot 10^{-10}) \cdot SOC^5 + (-1.295 \cdot 10^{-7}) \cdot SOC^4 + (1.505 \cdot 10^7) \cdot SOC^3 + (-8.927 \cdot 10^{-4}) \cdot SOC^2 + (2.764 \cdot 10^{-2}) \cdot SOC + 2.918 \quad (3)$$

Table 2 displays the OCV values corresponding to the SOC, while Figure 6 presents the OCV curve relative to the SOC.

Table 2. OCV values depending on the SOC

SOC (%)	OCV (V)
30	3.1475
35	3.1685
40	3.1907
45	3.2126
50	3.2329
55	3.2506
60	3.2652
65	3.2763
70	3.2842
75	3.2896
80	3.2936
85	3.2978
90	3.3044
95	3.3159
100	3.335

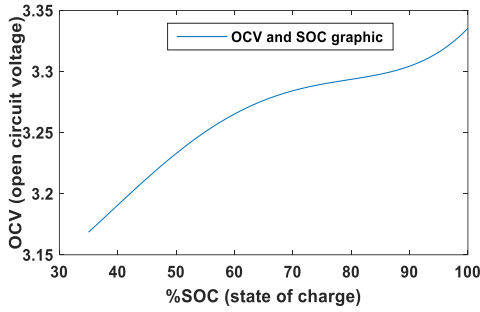


Figure 6. SOC - OCV curve.

To compute the OCV value based on the instantaneous SOC of the cell, the Simulink model shown in Figure 7 is developed. In this figure, the values presented in Table 2 are added into the 1-D Lookup (SOC - OCV calculation) Table block [15, 28].

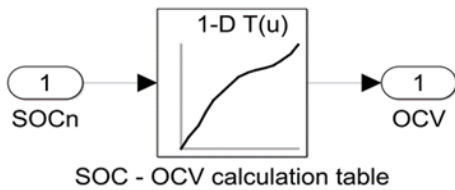


Figure 7. Calculation of second-order OCV of LiFePO₄ cell.

2.1.3 Calculation of parallel RC values of cell models

The parallel RC parameters value of a LiFePO₄ cell model is calculated with Equation (4-7) represents based on the SOC value for the equivalent circuit model of the LiFePO₄ [18]. Subsequently, the values obtained using Equation (2) and (4-7) are written to the 2D-lookup table block to derive the instantaneous parallel RC values for the first model with varying current.

$$R_1(SOC) = 4048 \cdot e^{(-0.3166 \cdot SOC)} + 0.02186 \cdot e^{(-0.0224 \cdot SOC)} \quad (4)$$

$$R_2(SOC) = 191.1 \cdot e^{(-0.237 \cdot SOC)} + 0.01518 \cdot e^{(-0.02378 \cdot SOC)} \quad (5)$$

$$C_1(SOC) = -1.887 \cdot 10^8 \cdot SOC^{-2.375} + 3.787 \cdot 10^4 \quad (6)$$

$$C_2(SOC) = 2.936 \cdot 10^4 \cdot SOC - 9.396 \cdot 10^5 \quad (7)$$

For the second equivalent circuit model of the LiFePO₄ cell, instantaneous parallel RC parameters are calculated using the expressions in Equation (4-7) by using the SOC-dependent values sourced from the 1-D lookup table block. The use of lookup table blocks ensures that there are no instances of abnormally low or high parallel RC parameters based on SOC values, maintaining consistency with the findings of previous studies [18].

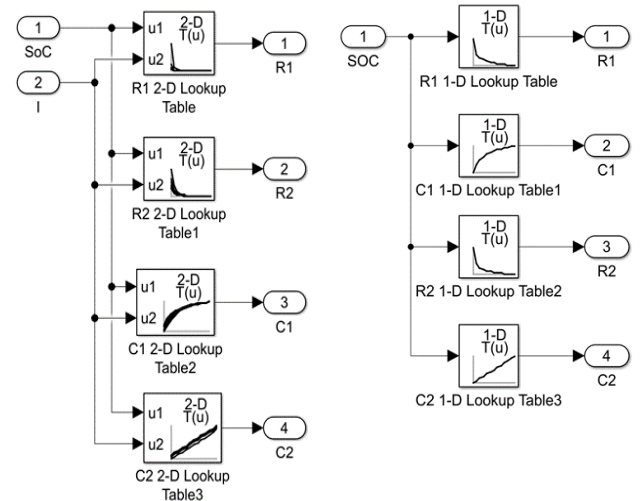


Figure 8. Parallel RC models of LiFePO₄ cell a) 2-D Lookup table model depending on SOC and varying current value, b) 1-D Lookup table model depending on SOC value.

Table 3. SOC and current dependent 2-D R_l Lookup table values.

R _l (Ω)	Current (Amper)								
SOC(%)	3.6	5.6	7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.6	19.6
40	0.0218	0.0226	0.0228	0.0217	0.0271	0.03208	0.0418	0.06434	0.095
50	0.0077	0.0077	0.0078	0.0078	0.00805	0.0082	0.0089	0.0099	0.0136
60	0.0057	0.0057	0.0057	0.0058	0.0058	0.00595	0.0061	0.00622	0.0066
70	0.0045	0.0046	0.0046	0.0046	0.00465	0.00466	0.0048	0.00488	0.0051
80	0.0036	0.0036	0.0036	0.0037	0.0037	0.00374	0.0038	0.00418	0.0041
90	0.0027	0.0029	0.0029	0.0029	0.003	0.00296	0.0031	0.00339	0.00325
100	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0022	0.0023	0.0024	0.0022

Table 4. SOC and current dependent 2-D R_2 Lookup table values.

R_2 (Ω)	Current (Amper)								
SOC(%)	3.6	5.6	7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.6	19.6
40	0.0206	0.0213	0.0214	0.0224	0.0249	0.02852	0.0356	0.04425	0.0671
50	0.006	0.006	0.0062	0.0062	0.00645	0.0068	0.0076	0.00875	0.01255
60	0.0038	0.0038	0.0038	0.0039	0.0039	0.00392	0.0041	0.00435	0.0046
70	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029	0.00295	0.00296	0.0031	0.00312	0.0033
80	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.00232	0.0024	0.00246	0.0026
90	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.00186	0.0019	0.0019	0.00205
100	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0015	0.0016

Table 5. SOC and current dependent 2-D C_1 Lookup table values.

C_1 (F)	Current (Amper)								
SOC(%)	3.6	5.6	7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.6	19.6
40	8249.3	8167.6	7871.1	6955.7	6341.1	3318.5	2451.5	856.4	971.14
50	20440	20386	20137	20153	19004	19140	17895	14288	14027.7
60	25221	26704	26498	26243	26156	25274	25274	25962	23651
70	30034	30007	30139	29943	29621	29575	29308	29613	28310
80	32165	32144	32147	32169	32034	31652	31726	31857	31196
90	33557	33541	33529	33518	33398	33342	33278	33324	32911.5
100	34512	34520	34536	34573	34569	34621	34601	34718	34675

Table 6. SOC and current dependent 2-D C_2 Lookup table values.

C_2 (F)	Current (Amper)								
SOC(%)	3.6	5.6	7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.6	19.6
40	233980	228820	227730	223920	203540	186190	148890	136932	2365
50	527580	525680	516980	517530	499180	483820	445760	424010	271500
60	821180	818740	816560	811120	794810	742620	742620	725430	567548
70	1114800	1118000	1116100	1104700	1090400	1066100	1039500	1026800	863591
80	1408400	1404900	1405400	1409200	1386100	1389600	1336300	1328300	1159666
90	1702000	1697900	1694600	1691900	1681700	1674200	1633200	1629722	1482600
100	1997200	1994800	1994200	1996400	1977400	1971900	1930100	1931200	1857800

In the first equivalent circuit model of the LiFePO_4 cell, instantaneous SOC, current and 2-D Lookup Table are used as shown in Figure 8a. Conversely, for the second equivalent circuit model of the LiFePO_4 cell, the instantaneous SOC and 1-D Lookup Table in Figure 8b are used. This ensures the accurate determination of parallel R and C parameters. The 2D Lookup Table values used in the first model and the 1D Lookup Table values used in the second model to calculate the R_1 , R_2 , C_1 and C_2 value are detailed in Tables 3, 4, 5, 6 and 7.

Table 7. SOC dependent 1-D Lookup table R_1 , R_2 , C_1 and C_2 values.

SOC (%)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	C_1 (F)	C_2 (F)
40	0.0217	0.0205	8298.1	234800
45	0.0106	0.0097	15514	381600
50	0.0077	0.006	20463	528400
60	0.0057	0.0038	26581	822000
70	0.0045	0.0029	30042	1115600
80	0.0036	0.0023	32169	1409200
90	0.0029	0.0018	33560	1702800
100	0.0023	0.0014	34512	1995600

2.1.4 Calculation of parallel RC voltages of cell models

In calculating the parallel RC voltages for LiFePO_4 cell equivalent circuit models, the instantaneous current value generated in the second-order Thevenin equivalent circuit model is used. The schematic of the parallel RC circuit is shown in Figure 9. The RC parameters value of a LiFePO_4 cell model is used with the expressions provided in Equation (8) represents the parallel RC voltages value for the equivalent circuit model of the LiFePO_4 .

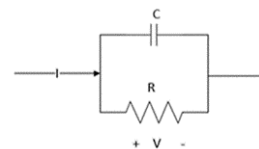


Figure 9. Parallel RC component in the second-order Thevenin equivalent circuit of the LiFePO_4 cell model.

$$I = \frac{V}{R} + \frac{V}{\frac{1}{sC}}, V = \left(\frac{1}{s}\right) \cdot \left[\frac{I}{C} - \frac{V}{RC}\right] \quad (8)$$

Figure 10 presents the Simulink modeling process employed to compute the voltage values, V_1 and V_2 , using the instantaneous current and RC values of both the first and second circuit models.

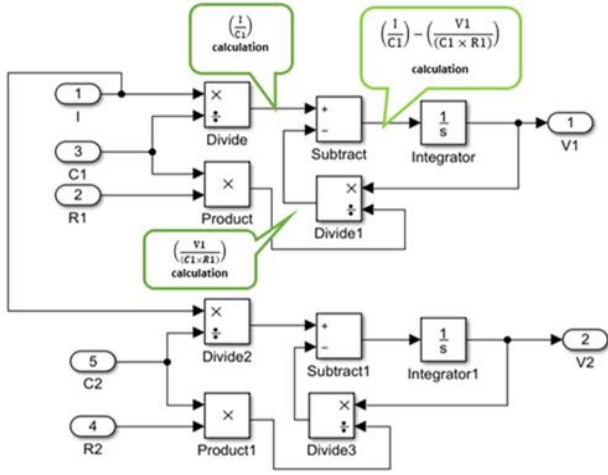


Figure 10. Calculation of parallel RC voltages in the second-order Thevenin equivalent circuit model of the LiFePO₄ cell for the first model in Simulink.

2.1.5 Calculation of series resistance (V_0) and output voltage (V_t) in cell models

In the equivalent circuit model of the LiFePO₄ cell, the series resistance R_0 , which is dependent on SOC value, must be initially calculated.

The series resistance R_0 parameters value of a LiFePO₄ cell model is calculated with Equation (9) represents based on the SOC value for the equivalent circuit model of the LiFePO₄ [18].

$$R_0(SOC) = 1.1289 \cdot e^{(0.2754 \cdot SOC)} + 0.02325 \cdot e^{(0.01251 \cdot SOC)} \quad (9)$$

The instantaneous voltage V_0 across resistor R_0 is calculated by multiplying the instantaneous current and

series resistance R_0 values, as shown in Equation (10). The instantaneous voltage V_t is then determined by subtracting the voltage values V_0 , V_1 , and V_2 from the instantaneous Vocv value, as shown in Equation (11). Simulink models designed to calculate the V_0 value using the instantaneous SOC and current values for the first and second models of the LiFePO₄ cell are presented in Figure 11 (a) and Figure 11 (b). The 2D Lookup Table values used in the first model and the 1D Lookup Table values used in the second model to calculate the R_0 value are detailed in Tables 8 and 9. The designs of the first and second Simulink models are shown in Figure 11.

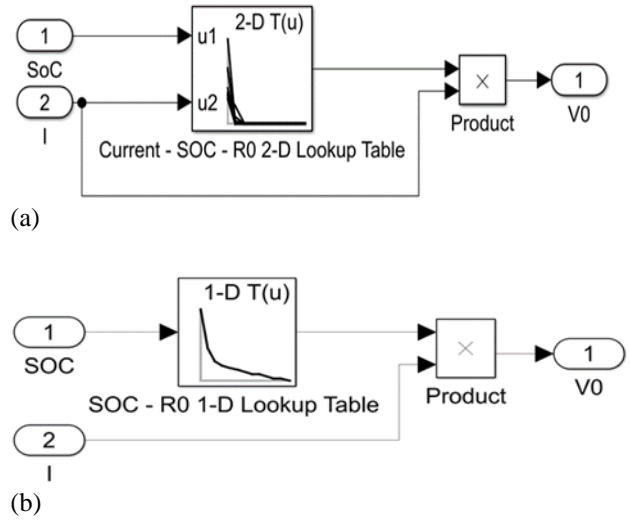


Figure 11. Calculation of V_0 voltages in Simulink a) 2-D Lookup table model depending on SOC and current, b) 1-D Lookup table model depending on SOC.

$$V_0 = I \cdot R_0 \quad (10)$$

$$V_t = V_{ocv} - V_0 - V_1 - V_2 \quad (11)$$

Table 8. SOC and current dependent 2-D R_0 Lookup table values.

$R_0(\Omega)$	Current (Amper)								
SOC(%)	3.6	5.6	7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.6	19.6
20	4.6301	4.6418	4.5254	5.6308	6.3941	6.4100	5.6406	11.0749	22.1066
30	0.3096	0.3119	0.3454	0.3388	0.3471	0.2463	0.4040	0.9642	1.3339
40	0.0328	0.0331	0.0340	0.0327	0.0392	0.0484	0.0407	0.0926	0.0782
50	0.0136	0.0137	0.0135	0.0138	0.0138	0.0139	0.0144	0.0142	0.0151
60	0.0111	0.0111	0.0111	0.0111	0.0110	0.0111	0.0113	0.0106	0.0113
70	0.0096	0.0097	0.0097	0.0097	0.0097	0.0099	0.0098	0.0095	0.0097
80	0.0086	0.0086	0.0085	0.0087	0.0085	0.0084	0.0085	0.0085	0.0085
90	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0074	0.0076	0.0074
100	0.0067	0.0067	0.0066	0.0067	0.0066	0.0065	0.0066	0.0064	0.0065

Table 9. SOC dependent 1-D Lookup table R_0 values.

SOC (%)	R_0 (Ω)
30	0.3074
35	0.0885
40	0.0327
50	0.0136
60	0.0111
70	0.0097
80	0.0085
90	0.0075
100	0.0067

3 Simulation results of LiFePO₄ cell models at discharge and charge condition

The comparison between the first and second models of the second-order Thevenin equivalent circuit of the LiFePO₄ cell is conducted in Simulink. Both the Simulink models for the equivalent circuit of the LiFePO₄ cell analyzed for the SOC, OCV, I and V_t output values. The Simulink model for the first LiFePO₄ cell model in both discharge and charge states is shown in Figure 12, while the Simulink model for the second LiFePO₄ cell model in both discharge and charge states is presented in Figure 13.

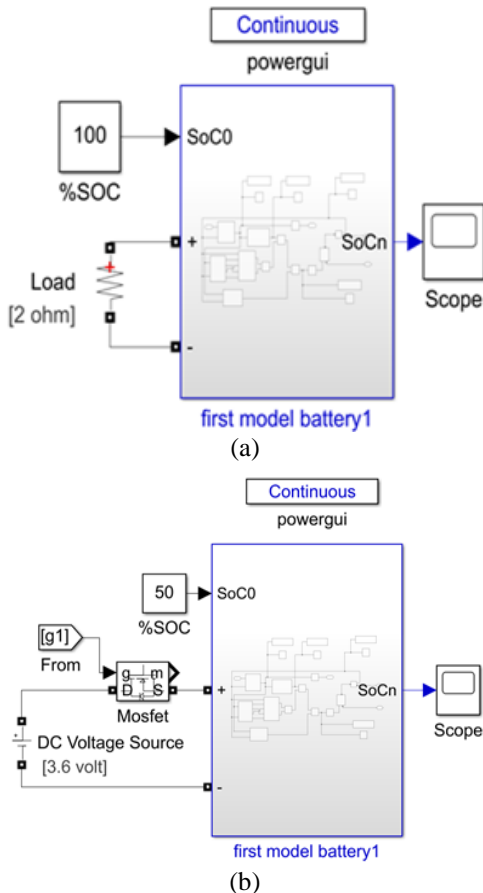


Figure 12. The second-order Thevenin equivalent circuit model of LiFePO₄ cell in Simulink a) First model discharge state, b) First model charge state.

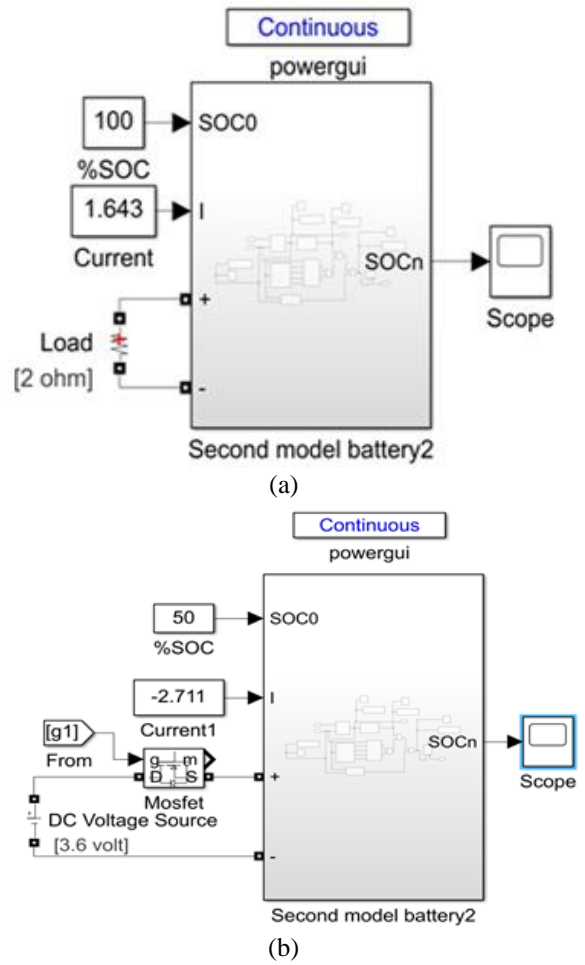


Figure 13. The second-order Thevenin equivalent circuit model of LiFePO₄ cell in Simulink a) Second model discharge state, b) Second model charge state.

3.1 Simulation results of LiFePO₄ cell models at discharge condition

A 2 Ω load is applied to both the first and second models of the LiFePO₄ cell, simulated in Simulink, for a duration of 3600 seconds in the discharging state. Output voltage, OCV and cell current values are recorded. In the first LiFePO₄ cell model, SOC decreased from 100% to 89.41%, V_t decreased from 3.3238 to 3.285 V, V_{ocv} decreased from 3.335 to 3.304 V, and I have decreased from 1.6619 to 1.643 A at the end of the 3600 second period. Changes in the discharging state, V_t , OCV, and current values for the first model of the LiFePO₄ cell are shown in Figure 14.

When a constant current value of 1.643 A is applied for 3600 seconds to the second model of the LiFePO₄ cell, the SOC decreased from 100% to 90.96%, V_t decreased from 3.3299 to 3.288 V and V_{ocv} decreased from 3.335 to 3.307 V. Figure 15 presents the discharging state, V_t , OCV, and current values for the second model of the LiFePO₄ cell.

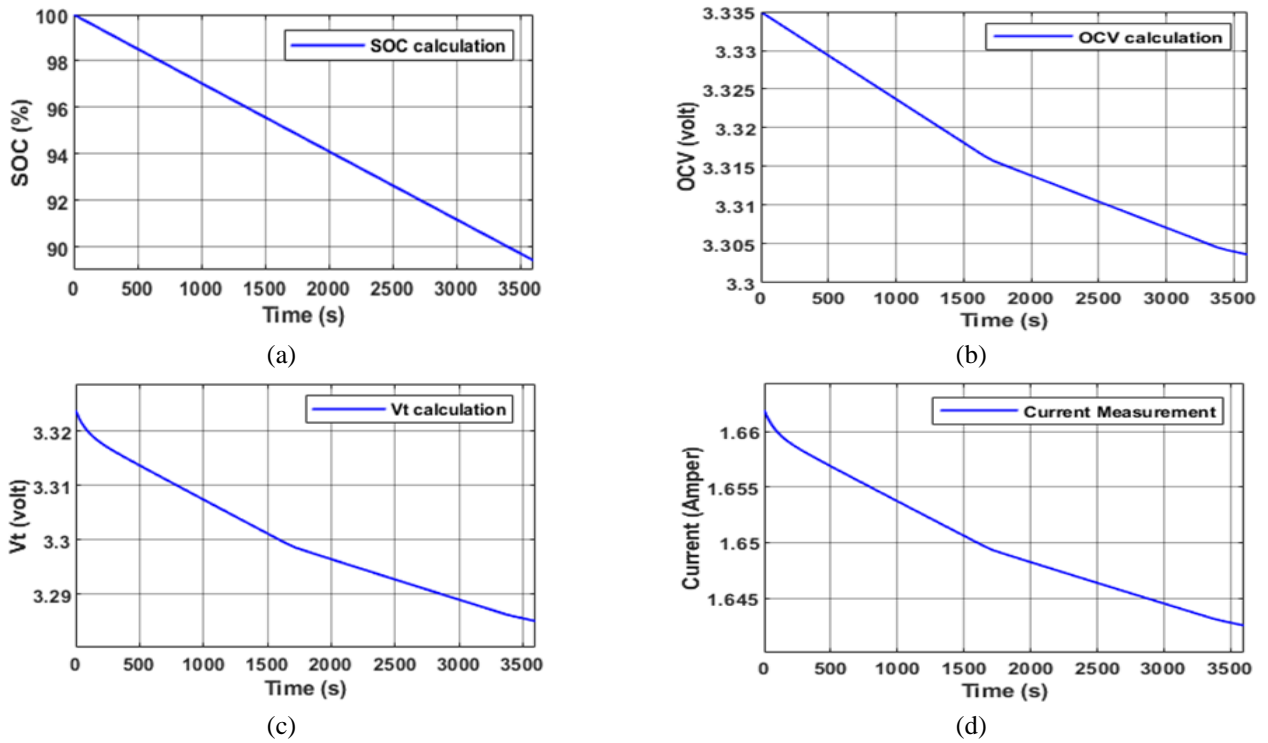


Figure 14. Changes in a) Discharging state, b) OCV, c) VT, d) Cell current values of the first model of the second -order Thevenin equivalent circuit of LiFePO_4 cell under load.

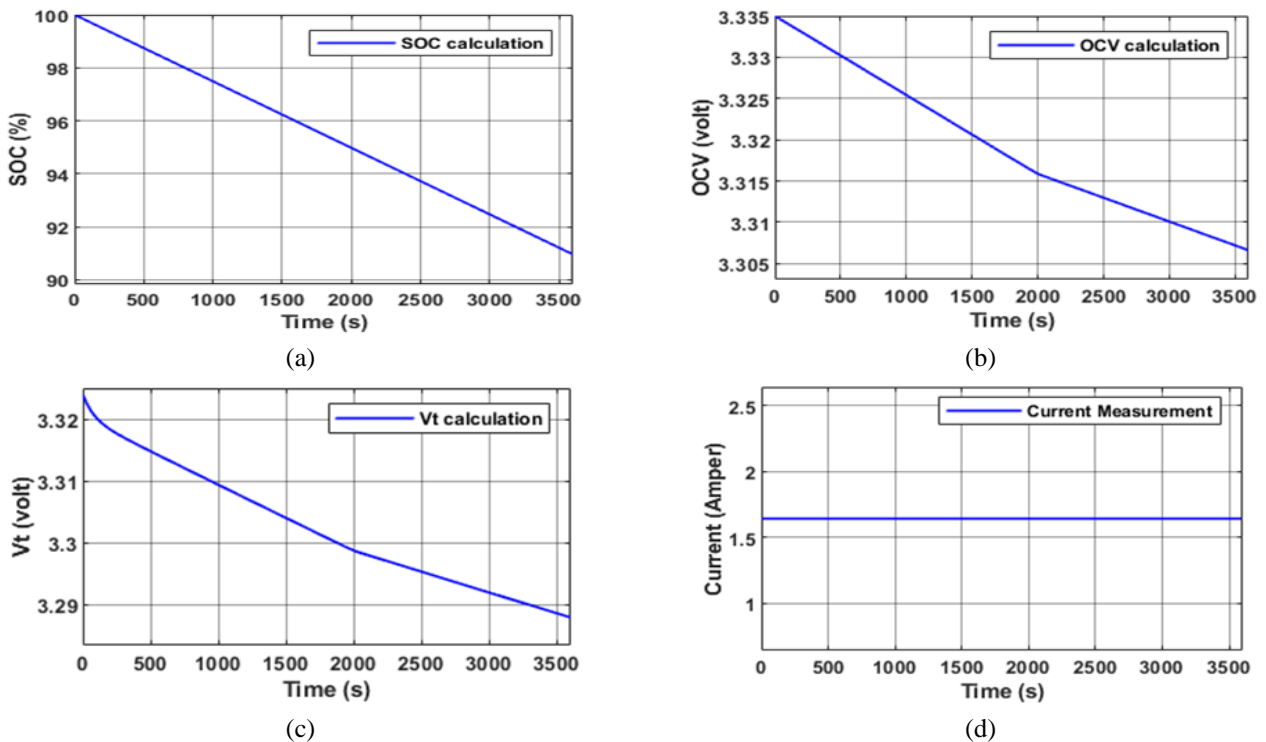


Figure 15. The second model of the second order Thevenin equivalent circuit of the LiFePO_4 cell a) Discharging state, b) OCV, c) VT, d) Changes in cell current values.

As the first model drew a higher current, the decrease in SOC is higher. Conversely, in the second model of the LiFePO_4 cell, where the current is constant and lower than the first model, the reduction in SOC is comparatively less.

3.2 Simulation results of LiFePO_4 cell models at charge condition

Simulink designs for the first and second models of the LiFePO_4 cell are charged by applying a 3.6 V for 3600

seconds. SOC, output voltage, OCV and cell current values are recorded. In the first model, the SOC increased from 50% to 69.39%, V_{ocv} increased from 3.2329 V to 3.283 V, V_t increased from 3.2758 V to 3.329 V, and the current increased from -3.2413 A to -2.711 A over the 3600 s period.

The negative cell current indicates that the cell is charging. Figure 16 presents the changes in charging state, VT, OCV, and current values resulting from the simulation of the Simulink design for the first model.

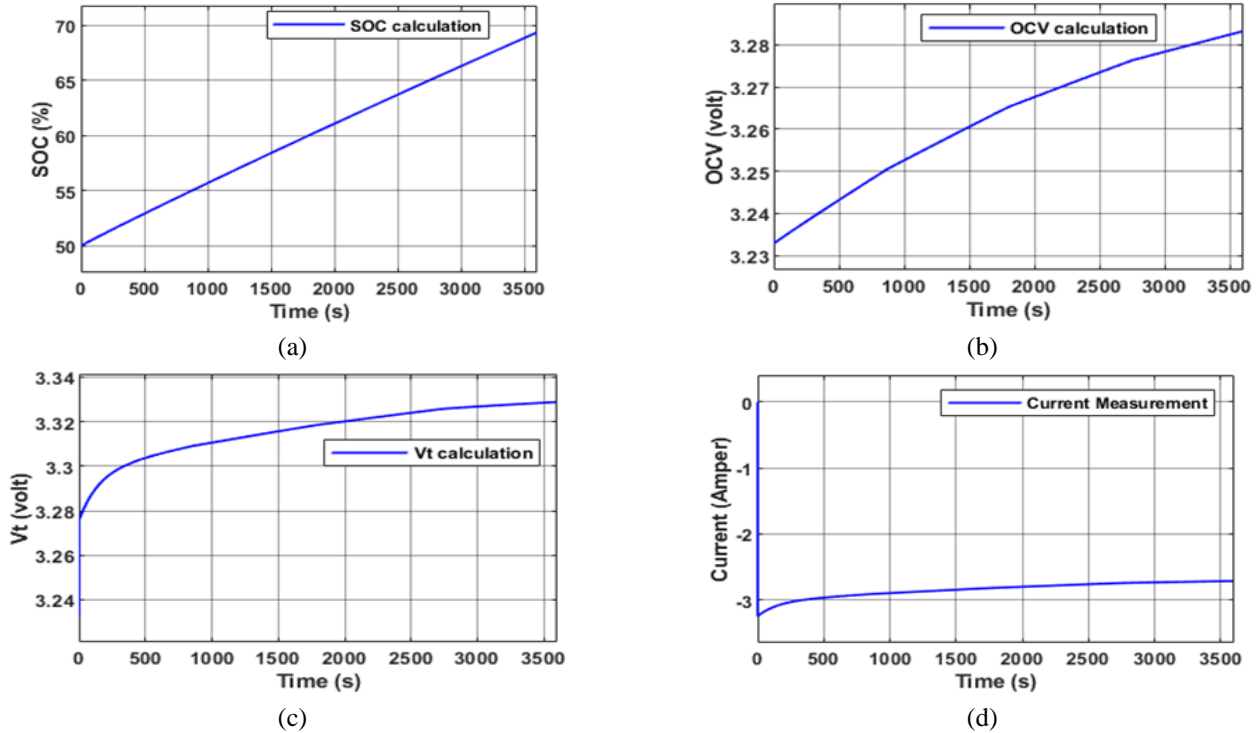


Figure 16. Changes in a) Charging state, b) OCV, c) VT, d) Cell current values of the first model of the second-order Thevenin equivalent circuit.

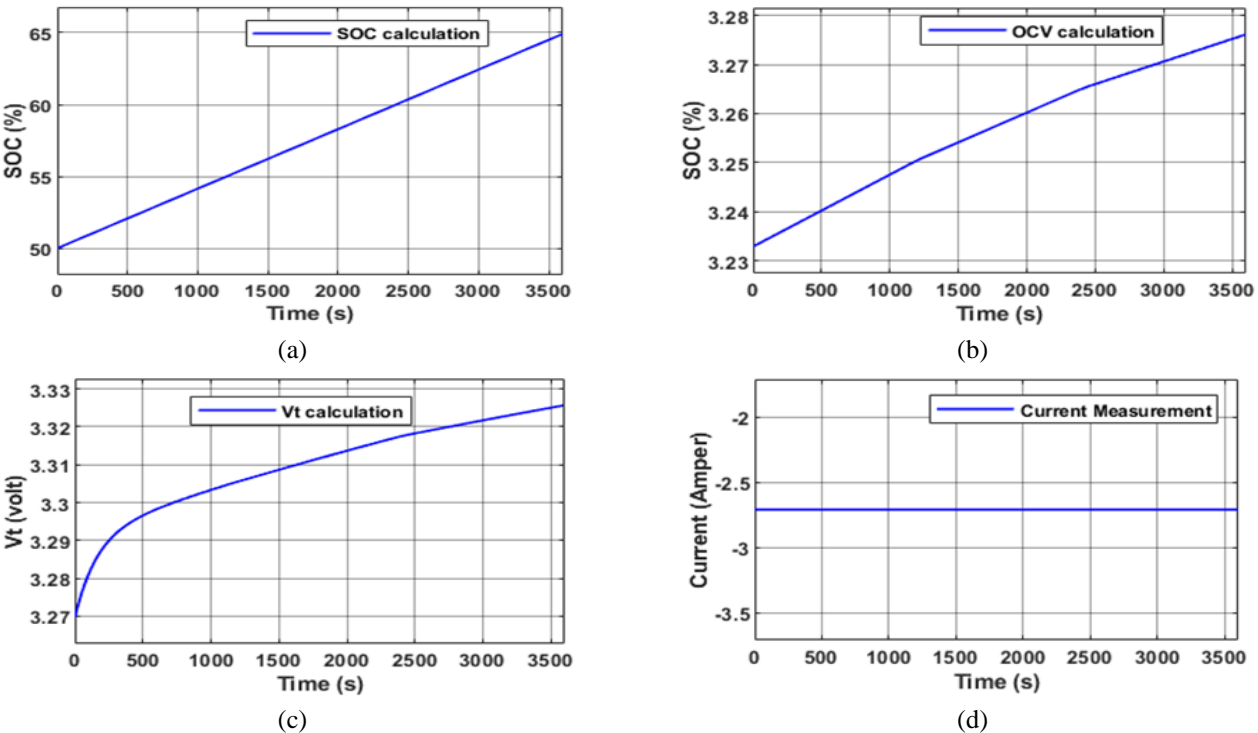


Figure 17. Changes in a) Charging state, b) OCV, c) VT, d) Cell current values of the second model of the second-order Thevenin equivalent circuit.

In the second model of the cell, a constant current value of -2.711 A is applied for 3600 seconds, resulting in an observed increase in the SOC from 50% to 64.92%. Additionally, V_{ocv} increased from 3.2329 V to 3.276 V and V_t increased from 3.2699 V to 3.326 V . The changes in the charging state, VT, OCV, and current values for the second model of the cell are shown in Figure 17.

The charging current in the first model of the cell is approximately the same as in the second model. In the first model, the cell capacity varies with the current, leading to a higher observed charge rate due to the decrease in cell capacity. Conversely, in the second model, where cell capacity is considered constant, the charge rate is lower.

4 Result and discussion

LiFePO₄ cells have a complex structure due to their chemical structure. For this reason, three types of models as electrochemical, mathematical, and equivalent circuit models are used to represent LiFePO₄ cells in the studies. Among these, equivalent circuit models are the most preferred model in order to use for some control and model-based estimation methods which are improved for battery management systems. Second-order Thevenin equivalent circuits are preferred because they are extremely effective in predicting the actual behavior of LiFePO₄ batteries quite accurately and for use in complex systems. These circuits simplify the internal structure of batteries and greatly facilitate the process of understanding their electrical behavior. Therefore, it provides a significant advantage in system design and performance optimization.

In this study, two different second-order equivalent circuit models of the LiFePO₄ cell model with a nominal capacity of 18 Ah and a nominal voltage of 3.2 V is implemented on MATLAB Simulink in order to get know how about the electrical characteristic of this cell. At the end of the simulation, the results obtained from two different models of the LiFePO₄ cell, a discharge difference of 1.55% and a discharge error of 0.0155% are observed at the end of a 3600 s discharge process. In the cell's OCV measurement, there is a voltage difference of 0.003 V and an OCV error of 0.00003%. During the charging process, a charge difference of 4.47%, a charge error is about 0.0447%, a voltage difference of 0.007 V in OCV, and 0.00007% OCV error are noted at the end of 3600 s.

The comparison between the two different cell models reveals that a remarkably close accuracy between two different models during discharge operations. Additionally, it is demonstrated that both models whose discharge characteristics are tested can be used in model-based estimators which are especially proposed for SOH and SOC estimation.

5 Conclusions

This study aims to assess the variations in charge and discharge characteristics of a LiFePO₄ cell using two different second-order Thevenin equivalent circuit models. Two different second-order Thevenin equivalent circuit models of the LiFePO₄ cell are implemented in Simulink. In the first model, capacity varies based on the drawn current,

while the second model assumes constant capacity under a steady current. The primary scope of this research is to identify and compare the differences between these two models. As a result of the simulation studies, it is shown that although there are differences between the equivalent circuits of the two models, the charge/discharge comparison demonstrated close values for both cell models. This observation extends to the SOC, OCV, and VT values of the cell. Based on these results, it is concluded that both model structures exhibit high accuracy rates, making them suitable for various fields of study due to the significant similarities between the models.

It will be focused in the future studies that the mentioned battery models will be used to estimate the SOH and SOC of the LiFePO₄ battery with model-based estimator algorithm in order to improve the control performance of the battery management systems.

Conflict of interest

No conflict of interest was declared by the authors.

Similarity rate (iThenticate): %9

References

- [1] Wang, C.; Zhang, G.; Li, X.; Huang, J.; Wang, Z.; Lv, Y.; Meng, L.; Situ, W.; Rao, M., Experimental Examination of Large Capacity LiFePO₄ Battery Pack at High Temperature and Rapid Discharge Using Novel Liquid Cooling Strategy. *International Journal of Energy Research*, 42 (3), 1172–1182, 2018. <https://doi.org/10.1002/er.3916>.
- [2] Thanagasundram, S.; Arunachala, R.; Makinejad, K.; Teutsch, T.; Jossen, A. A Cell Level Model for Battery Simulation. *European Electric Vehicle Congress Brussels*, 2012.
- [3] Kaba, M. Y.; Kalkan, O.; Celen, A., Elektrikli Araçlarda Kullanılan Bataryalar Ve Termal Yönetim Sistemlerinin İncelenmesi. *Konya Journal of Engineering. Science*, 9 (4), 1119–1136, 2021. <https://doi.org/10.36306/konjes.945819>.
- [4] Chenglin, L., Huiju L., Lifang, W., A Dynamic Equivalent Circuit Model of LiFePO₄ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries on Hybrid Electric Vehicles. *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 1662-1665, 2009. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2009.5289681>.
- [5] Tran, M.-K.; Mathew, M.; Janhunnen, S.; Panchal, S.; Raahemifar, K.; Fraser, R.; Fowler, M., A Comprehensive Equivalent Circuit Model for Lithium-Ion Batteries, Incorporating the Effects of State of Health, State of Charge, and Temperature on Model Parameters. *Journal of Energy Storage*, 43, 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103252>.
- [6] Panchal, S.; Dincer, I.; Agelin-Chaab, M.; Fraser, R.; Fowler, M., Experimental and Theoretical Investigations of Heat Generation Rates for a Water Cooled LiFePO₄ Battery. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 101, 1093–1102, 2016.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.05.126>.
- [7] Yu, Q.; Dai, L.; Xiong, R.; Chen, Z.; Zhang, X.; Shen, W., Current Sensor Fault Diagnosis Method Based on an Improved Equivalent Circuit Battery Model. *Applied Energy*, 310, 1-15, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118588>.
- [8] Panchal, S.; Dincer, I.; Agelin-Chaab, M.; Fraser, R.; Fowler, M., Transient Electrochemical Heat Transfer Modeling and Experimental Validation of a Large Sized LiFePO₄/Graphite Battery. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 109, 1239–1251, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.03.005>.
- [9] Amir, S.; Gulzar, M.; Tarar, M. O.; Naqvi, I. H.; Zaffar, N. A.; Pecht, M. G., Dynamic Equivalent Circuit Model to Estimate State-of-Health of Lithium-Ion Batteries., 10, 18279–18288, 2022. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3148528>.
- [10] Zhang, C.; Li, K.; Deng, J.; Song, S., Improved Realtime State-of-Charge Estimation of LiFePO₄ Battery Based on a Novel Thermoelectric Model. *IEEE Transactions On Industrial Electronics*, 64 (1), 654–663, 2017. <https://doi.org/10.1109/TIE.2016.2610398>.
- [11] Cui, Z.; Wang, L.; Li, Q.; Wang, K., A Comprehensive Review on the State of Charge Estimation for Lithium-Ion Battery Based on Neural Network. *International Journal of Energy Research*, 46, 5423-5440, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.7545>.
- [12] Scipioni, R.; Jørgensen, P. S.; Graves, C.; Hjelm, J.; Jensen, S. H., A Physically-Based Equivalent Circuit Model for the Impedance of a LiFePO₄/Graphite 26650 Cylindrical Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (9), A2017–A2030, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.1071709jes>.
- [13] Baboo, J. P.; Yattoo, M. A.; Dent, M.; Hojaji Najafabadi, E.; Lekakou, C.; Slade, R.; Hinder, S. J.; Watts, J. F., Exploring Different Binders for a LiFePO₄ Battery, Battery Testing, Modeling and Simulations. *Energies*, 15, 2332.-2354, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15072332>.
- [14] Ates, M.; Chebil, A., Supercapacitor and Battery Performances of Multi-Component Nanocomposites: Real Circuit and Equivalent Circuit Model Analysis. *Journal of Energy Storage*, 53, 1-15, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105093>.
- [15] Arianto, S.; Yunaningsih, R. Y.; Astuti, E. T.; Hafiz, S., Development of Single Cell Lithium-Ion Battery Model Using Scilab/Xcos. *International Symposium on Frontier of Applied Physics (ISFAP 2015)*, 060007-1-060007-6, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4941640>.
- [16] Khattak, A. A.; Khan, A. N.; Safdar, M.; Basit, A.; Zaffar, N. A., A Hybrid Electric Circuit Battery Model Capturing Dynamic Battery Characteristics. *IEEE Kansas Power and Energy Conference (KPEC)*, 1–6, 2020. <https://doi.org/10.1109/KPEC47870.2020.9167659>.
- [17] Ke, M.-Y.; Chiu, Y.-H.; Wu, C.-Y., Battery Modelling and SOC Estimation of a LiFePO₄ Battery. *International Symposium on Computer, Consumer and Control*, 208–211, 2016. <https://doi.org/10.1109/IS3C.2016.63>.
- [18] Yao W.L., Aziz, J. A., High Capacity LiFePO₄ Battery Model with Consideration of Nonlinear Capacity Effects. *2012 IEEE 7th International Power Electronics and Motion Control Conference-ECCE Asia*. 182–187, 2012. <https://doi.org/10.1109/IPEMC.2012.6258894>.
- [19] Tran, M.-K.; Mevawala, A.; Panchal, S.; Raahemifar, K.; Fowler, M.; Fraser, R., Effect of Integrating the Hysteresis Component to the Equivalent Circuit Model of Lithium-Ion Battery for Dynamic and Non-Dynamic Applications. *Journal of Energy Storage*, 32, 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101785>.
- [20] Wang, Y.; Zhang, C.; Chen, Z., A Method for State-of-Charge Estimation of LiFePO₄ Batteries at Dynamic Currents and Temperatures Using Particle Filter. *Journal of Power Sources*, 279, 306–311, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.005>.
- [21] Panchal, S.; Mcgrory, J.; Kong, J.; Fraser, R.; Fowler, M.; Dincer, I.; Agelin-Chaab, M., Cycling Degradation Testing and Analysis of a LiFePO₄ Battery at Actual Conditions. *International Journal of Energy Research*, 41 (15), 2565–2575, 2017. <https://doi.org/10.1002/er.3837>.
- [22] Mathworks Inc. Matlab Simscape. <https://www.mathworks.com/products/simscape.html>, Accessed 13 May 2024.
- [23] Hu, X.; Li, S.; Peng, H., A Comparative Study of Equivalent Circuit Models for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* 198, 359–367, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.013>.
- [24] Kim, J.; Seo, G.-S.; Chun, C.; Cho, B.-H.; Lee, S., OCV Hysteresis Effect-Based SOC Estimation in Extended Kalman Filter Algorithm for a LiFePO₄/C Cell. In *2012 IEEE International Electric Vehicle Conference*, 1–5, 2012. <https://doi.org/10.1109/IEVC.2012.6183174>.
- [25] Gao, Z.; Chin, C.; Woo, W.; Jia, J., Integrated Equivalent Circuit and Thermal Model for Simulation of Temperature-Dependent LiFePO₄ Battery in Actual Embedded Application. *Energies*, 10, 85- 107, 2017. <https://doi.org/10.3390/en10010085>.
- [26] Feng, F.; Lu, R.; Wei, G.; Zhu, C. 2015. Online Estimation of Model Parameters and State of Charge of LiFePO₄ Batteries Using a Novel Open-Circuit Voltage at Various Ambient Temperatures. *Energies*. 8, 2950–2976, 2015. <https://doi.org/10.3390/en8042950>.
- [27] Panchal, S.; Haji Akhoundzadeh, M.; Raahemifar, K.; Fowler, M.; Fraser, R., Heat and Mass Transfer Modeling and Investigation of Multiple LiFePO₄/Graphite Batteries in a Pack at Low C-Rates with Water-Cooling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 135, 368–377, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.076>.
- [28] Yao, L. W.; Aziz, J. A.; Kong, P. Y.; Idris, N. R. N., Modeling of Lithium-Ion Battery Using MATLAB/Simulink. In *IECON 2013-39th Annual*

- Conference of the IEEE Industrial Electronics Society;
IEEE, 1729–1734, 2013.
<https://doi.org/10.1109/IECON.2013.6699393>.
- [29] Mathworks Inc. Matlab Simulink.
<https://www.mathworks.com/products/simulink.html>,
Accessed 15 May 2024.
- [30] Yao, L. W.; Prayun, W. A.; Abdul Aziz, M. J. B.;
Sutikno, T., Battery State-of-Charge Estimation with
Extended Kalman-Filter Using Third-Order Thevenin
Model. TELKOMNIKA (Telecommunication
Computing Electronic and Control), 13 (2), 401-412,
2015. <http://doi.org/10.12928/telkomnika.v13i2.1467>.





Computational fluid dynamics simulation of Reynolds stress frequencies in the FDA nozzle

FDA nozulundaki Reynolds gerilme frekanslarının hesaplamalı akışkanlar dinamiği simülasyonu

Mesude Avcı^{1,*} 

¹ Cumhuriyet University, Department of Chemical Engineering, 58140, Sivas Türkiye

Abstract

It is known that examining turbulence effects on medical devices has an important effect in design and optimization of blood-contacting devices. CFD has been commonly used on prosthetic heart valves, stents, and Ventricular Assist Devices (VADs) in both the design process and also on hemodynamics of the flow characteristics. In this study, flows in the FDA nozzle were modeled to examine Reynolds stresses in the whole domain. The flow behavior was determined by applying the Reynolds-Averaged Navier-Stokes model of turbulence ($k-\omega$ SST) to simulate five distinctive experimental cases in the nozzle taken from the literature. The Reynolds stress frequencies are determined for the five different experimental conditions. Results showed that the highest velocity case (corresponding throat Reynolds number of 6500) has much higher Reynolds stresses with a high number of frequencies. However, the lowest velocity case has very small Reynolds numbers in a very high frequency. When different parts of the nozzle were examined, the Reynolds stress values showed more fluctuations for the higher velocities and more regular profiles for the lower velocity cases.

Keywords: Computational fluid dynamics, Hemolysis, Artificial organs, Ventricular assist devices, Turbulence, Reynolds stresses

1 Introduction

Artificial hearts and Ventricular Assist Devices (VADs) have been widely used with the improvement of technology and increased life expectancy [1]. However, the procedure of advancement and analysis in design of such devices is both costly and time-consuming. Therefore, numerical tools such as Computational Fluid Dynamics (CFD) have been commonly used to develop, analyze and optimize VADs [2-9], stents [10-12], and prosthetic heart valves [13-16]. CFD effectively enhances the evolution process of these devices and supplies specific information on physical quantities that are difficult to measure experimentally.

Moreover, CFD can not only serve in the design process of medical devices but also can examine the alterations in the

Öz

Tıbbi cihazlar üzerindeki türbülans etkilerinin incelenmesinin, kanla temas eden cihazların tasarımında ve optimizasyonunda önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Hesaplamalı Akışkanlar Mekanikliği (HAD), protez kalp kapakçıkları, stentler ve Ventriküler Destek Cihazları (VAD) üzerinde hem tasarım sürecinde hem de akış karakteristiklerinin hemodinamiği üzerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, The U.S. Food and Administration (FDA) nozulundaki akışlar modellenerek tüm etki alanındaki Reynolds gerilmeleri incelenmiştir. Akış davranışı, literatürden alınan nozuldeki beş farklı deneysel vakayı simüle etmek için Reynolds Ortalamalı Navier-Stokes türbülans modeli ($k-\omega$ SST) uygulanarak belirlenmiştir. Beş farklı deneysel durum için Reynolds gerilme frekansları belirlenmiştir. Sonuçlar, en yüksek hız durumunun (6500, boğaz Reynolds sayısına karşılık gelir) yüksek frekans sayısı ile çok daha yüksek Reynolds gerilmelerine sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, en düşük hız durumu çok yüksek frekanslarda çok küçük Reynolds sayılarına sahiptir. Nozulun farklı kısımları incelendiğinde, Reynolds gerilme değerleri yüksek hızlar için daha fazla dalgalanma gösterirken, düşük hız durumları için daha düzenli profiller göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Hesaplamalı akışkanlar dinamiği, Hemoliz, Yapay organlar, Yardımcı destek cihazları, Turbulans, Reynolds gerilmeleri

hemodynamic environment such as the alteration of blood flow dynamics and/or the fluid forces exerted on the device. It is significant that CFD precisely resolves the flow characteristics in medical devices by predicting both mean quantities and instantaneous quantities such as turbulence, which is an important consideration for examining cardiovascular flows [17-19], predicting hemolysis and thrombosis [20-25].

The U.S. Food and Drug Administration (FDA) developed a benchmark nozzle model that consists of a conical shape at one end of the throat and a sudden expansion at the other end to validate innovative biomedical CFD methodologies. For that purpose, this nozzle was developed to have flow behaviors that could closely mirror those in medical devices such as flow expansion and contraction,

* Corresponding author, e-posta / e-mail: mesude@cumhuriyet.edu.tr (M. Avcı)

Geliş / Received: 05.04.2024 Kabul / Accepted: 31.05.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1465806

local high shear stresses, and flow recirculation. This device is especially impressive and challenging from a numerical perspective because it has been designed in a way that all flow types of laminar, transitional, and turbulent flows, which is very common in medical devices, [26-28], are covered.

Reynolds stress estimation in CFD is important for accurately predicting flow behavior, particularly in complex geometries like the FDA Nozzle. The Reynolds stress means turbulent fluctuations in the flow field and is critical for capturing the effects of turbulence on the flow. Different studies have highlighted the significance of Reynolds stress calculations in CFD simulations of the FDA Nozzle. Manchester et al. [29] used large-eddy simulations (LES) in the FDA nozzle and calculated the Reynolds (Re) stresses only for the transitional flow condition ($Re=2000$). They found good agreement between the experimental data and their results in the jet breakdown regions. However, they observed up to 4% to 20% difference near the jet core. Taylor et al. [24], used two flow conditions to create laser Doppler velocimetry (LDV) data. They compared axial velocities and viscous stresses to experimental data. The results showed that near the wall in the nozzle throat and in the jet, velocity gradients were high. Dresar et al. [30], modeled the flow condition of $Re=6500$ by using the Hybrid RANS-LES model. The results showed that the model did not produce enough unsteadiness.

Reynolds stress calculation in CFD simulations of the FDA Nozzle is crucial for accurately predicting flow behavior, especially in turbulent flows. Studies have shown that neglecting Reynolds stresses or relying solely on certain turbulence models can lead to inaccuracies in predicting flow parameters and their effects on biological processes like hemolysis. Therefore, incorporating Reynolds stress calculations in CFD models is essential for improving the accuracy of simulations in complex geometries like the FDA Nozzle.

In this work, a detailed examination of Reynolds stresses applying CFD for the FDA nozzle at five different flow conditions has been carried out. A detailed examination of the model was performed. Background info is discussed in Part 1 and the model details operated for the current examination and also for the computational approach are shown in Part 2. In Part 3, the findings of this work. It is observed that for different parts of the nozzle, the distribution of Reynolds stresses was changing at different flow conditions.

2 Material and method

2.1 Nozzle geometry

The FDA nozzle geometry is shown in Figure 1a. The design of the nozzle was done to have transitional and turbulent flows, faster and slower blood flows by the progressive and rapid differences in the geometry, which is similar to flow behaviors of medical devices [31], [32].

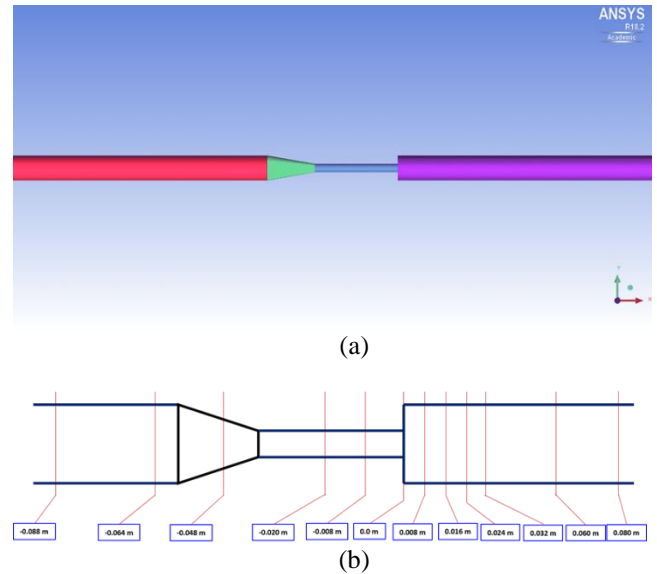


Figure 1. (a) Schematic of FDA nozzle model, flow direction is from left to right; (b) x-position of cross-sectional cuts in the nozzle.

The details of the dimensions were taken from the original experimental data of Stewart et al. [32]. The nozzle geometry contains a straight tube with a diameter (D) of 12 mm, a conical part that decreases the tube diameter to 4 mm when it comes to the throat part then a small straightforward throat part with a length of 40 mm, after that the geometry ends with a rapid escalation with the tube diameter of 12 mm. The inlet and the outlet tube lengths were not specified in the experimental data; they were left for the modeler to decide. The lengths were taken to be 100 times D to be certain about neglecting the entrance effects. The cross-sectional cuts, as shown in Figure 1b, were created in the whole domain for post-processing the results. The flow was simulated using blood with a density of 1040 kg/m^3 and a viscosity of $0.00421 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

2.2 Computational grid

The nozzle was meshed using Ansys Fluent 18.2 and its subprogram ICEM CFD (Ansys, Pittsburgh, PA, USA). After a three-dimensional model of the complete domain with the gradual and sudden changes was remodeled, the full geometry was meshed with hexahedral elements. Furthermore, o-grid meshes were used around the inlet and outlet regions to increase the grid characteristics. Subsequent to the grid application to the nozzle, the model was imported into Fluent to run the program and to solve the incompressible Navier-Stokes equations. A grid-independent analysis was performed by refining the mesh in high-velocity regions. The mesh independence analysis results for mean velocity magnitude are illustrated in Figure 2 for the 0.008 m cross-sectional cut. The coarse mesh includes 1854057 cells and 1900860 nodes while the finest mesh has 2592837 cells and 2807657 nodes.

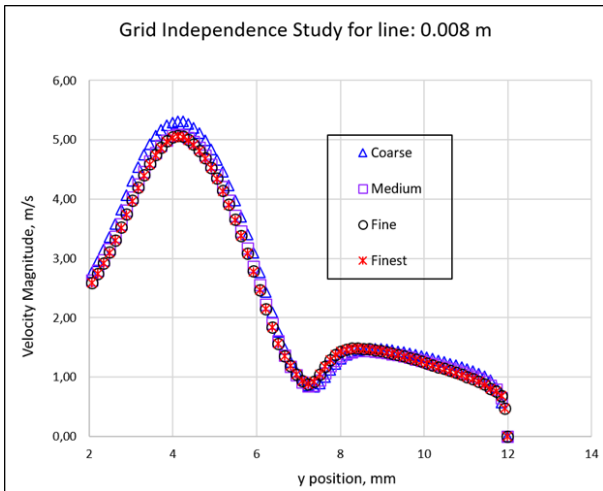


Figure 2. Grid independence analysis for the nozzle for the throat Reynolds number of 500 experiment using the $k-\omega$ SST model.

Figure 2 shows that velocity data did not depend on the grid size. The latest grid applied for the FDA nozzle includes 2592837 cells and 2807657 nodes.

2.3 Flow simulation

Modeling the nozzle equipment geometry and solving the governing equations in the whole flow are performed by using the finite volume-based Fluent simulator. The computation procedure started with the lowest velocity (0.05 m/s) which gives the minimum throat Reynolds number applied in the experiments, and after that continuously incrementing the flow velocity up to the stated experimental throat Reynolds number value [32]. The flow modeling was achieved with velocities growing from 0.05 m/s to 0.6 m/s (gives the throat Reynolds numbers of 500 to 6500). The turbulence $k-\omega$ SST model was used for the entire nozzle simulations.

The flow rates were named as V_1 , V_2 , V_3 , V_4 , and V_5 . The throat Reynolds numbers, flow rate, and average inlet velocity values are presented in Table 1.

Table 1. Simulation conditions for the FDA nozzle

Experimental Conditions	Thorat Re Number	Flow Rate (m ³ /s)	Average Inlet Velocity (m/s)
V_1	500	$5.22 \cdot 10^{-6}$	0.05
V_2	2000	$2.08 \cdot 10^{-5}$	0.18
V_3	3500	$3.65 \cdot 10^{-5}$	0.32
V_4	5000	$5.21 \cdot 10^{-5}$	0.46
V_5	6500	$6.77 \cdot 10^{-5}$	0.60

The specified boundary conditions in Fluent for the nozzle were given as velocity inlet at the domain inlet and the no-slip boundary condition on the walls. Fluid flow is assumed to be incompressible and steady. Moreover, a second-order accurate SIMPLE (Semi-implicit Method for Pressure Linked Equation) algorithm is utilized for the pressure-velocity coupling and the second-order upwind

scheme is used to discretize the pressure and momentum equations.

3 Results and discussion

3.1 Reynolds stress frequencies in the nozzle

Simulations were completed for the nozzle experiments as illustrated in Table 1. For the lowest throat Reynolds number 500, the Reynolds stresses were determined in the whole domain. After that, the histograms were produced as illustrated in Figure 3.

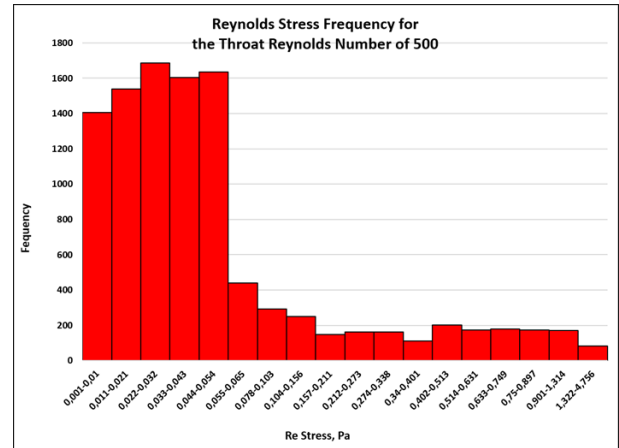


Figure 3. Frequency of Reynolds stresses in the nozzle for the case of the throat Reynolds number of 500.

Figure 3 shows that when the Reynolds stress values are examined in the whole device, the values are mostly near zero. They are changing from 0.001 to 4.756. Moreover, much of the frequency is observed around smaller values or Reynolds numbers. The next flow condition analysed is the condition where the throat Reynolds number is 2000 as can be seen in Figure 4.

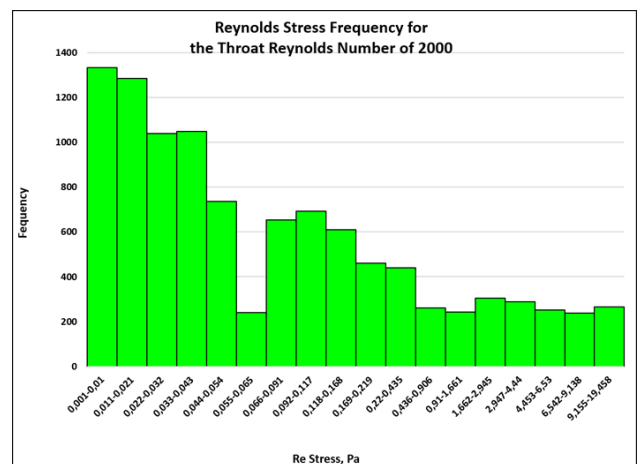


Figure 4. Frequency of Reynolds stresses in the nozzle for the case of the throat Reynolds number of 2000.

Figure 4 illustrates that the Reynolds stress values are still lower values but when compared to 500 cases, the Reynolds stress values are increased. The values are changing from 0.001 to 19.458. Moreover, as shown in the

frequency, they are shifted toward higher values. The experimental condition for the flow condition of throat Reynolds number 3500 is also analyzed and shown in Figure 5.

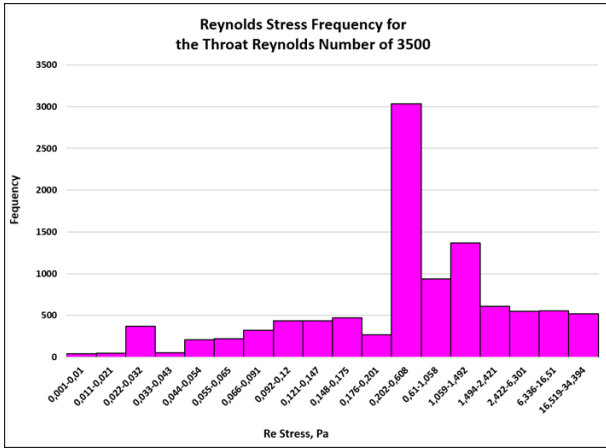


Figure 5. Frequency of Reynolds stresses in the nozzle for the case of the throat Reynolds number of 3500.

Figure 5 shows that the Reynolds stress values are getting higher values when compared to the cases of the throat Reynolds numbers of 500 and 2000 cases. The Reynolds stress values increased up to 34394 Pa. The last experimental condition where the throat Reynolds number is 6500 is also examined as shown in Figure 6.

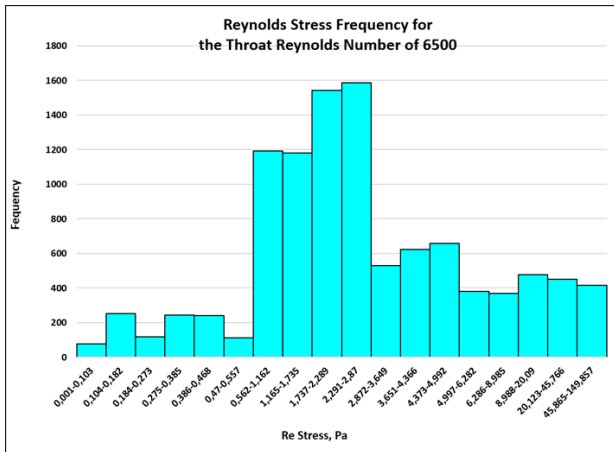


Figure 6. Frequency of Reynolds stresses in the nozzle for the case of the throat Reynolds number of 6500.

As shown in Figure 6, the highest velocity condition which corresponds to the throat Reynolds number of 6500, has the highest Reynolds stress values as expected. The max Reynolds stress value goes to 149857 Pa.

3.2 Reynolds stress values from wall to wall in the nozzle

In addition to the Reynolds stress frequencies, the Reynolds stress values are also determined in the FDA nozzle for different parts. To get a more detailed analysis, the FDA nozzle was divided into 4 different parts as shown in Figure 7.



Figure 7. Different parts of the FDA nozzle are used for Reynolds stress values from wall to wall.

For different parts of the nozzle, the Reynolds stress values from wall to wall are examined and shown in Figure 8 and Figure 9,

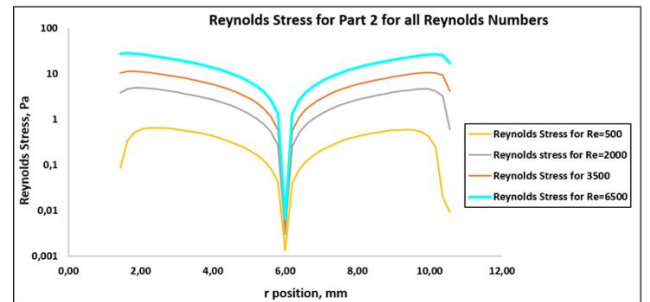
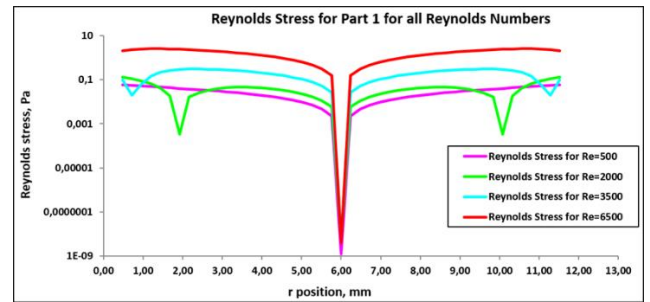


Figure 8. Reynolds stress values for part 1 and part 2 of the FDA nozzle used for Reynolds stress values from wall to wall. The top image is for part 1 and the below one is for part 2.

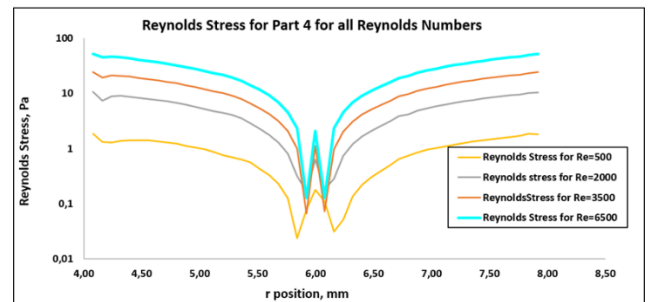
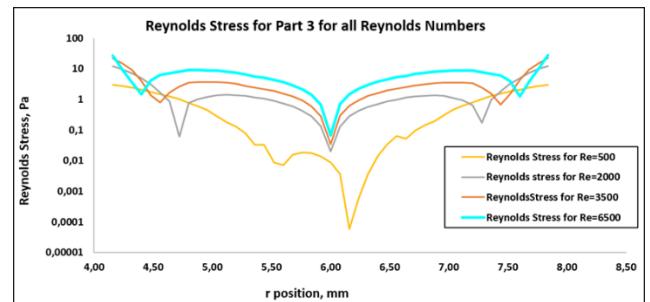


Figure 9. Reynolds stress values for part 3 and part 4 of the FDA nozzle used for Reynolds stress values from wall to wall. The top image is for part 3 and the below one is for part 4.

When the Reynolds stress values are compared for all different parts of the nozzle; Reynolds stresses are mostly constant and then show a sharp decrease around the center of the nozzle for part 1 and part 2. Reynolds stress values show more fluctuations near the center for parts 3 and part 4.

4 Conclusions

CFD is a powerful tool for designing medical devices and also examining flow characteristics such as turbulence on them. It has been known that turbulence has an important effect on the flow behavior of blood-contacting medical devices. Therefore, examining the Reynolds stresses in the FDA nozzle has an essential role clinically since the nozzle has very similar flow behaviors to medical devices. In this work, Reynolds stress calculations were performed in detail which shows the Reynolds stress frequencies in the FDA nozzle. It has been seen that the highest velocity case (corresponds to throat Reynolds number of 6500) has much higher Reynolds stresses with a high number of frequencies. However, the lowest velocity case has very small Reynolds numbers in very high frequencies. When different parts of the nozzle were examined, the Reynolds stress values showed more fluctuations for the higher velocities and more regular profiles for the lower velocity cases.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest.

Similarity (iThenticate): %13

References

- [1] V. Laxmi, Medical devices: technologies and global markets. BCC Res., 2018.
- [2] G. W. Burgreen, J. F. Antaki, Z. J. Wu, and A. J. Holmes, Computational fluid dynamics as a development tool for rotary blood pumps. *Artif. Organs*, vol. 25, no. 5, pp. 336–340, 2001. doi: 10.1046/j.1525-1594.2001.025005336.x.
- [3] K. H. Fraser, T. Zhang, M. E. Taskin, B. P. Griffith, and Z. J. Wu, A quantitative comparison of mechanical blood damage parameters in Rotary Ventricular Assist Devices: shear stress, exposure time, and hemolysis index. *J. Biomech. Eng.*, vol. 134, no. 8, p. 81002, 2012. DOI:10.1115/1.4007092
- [4] V. Izraelev et al., A passively suspended Tesla pump left ventricular assist device. *ASAIO J.*, vol. 55, no. 6, pp. 556–561, 2009. doi: 10.1097/MAT.0b013e3181bae73e
- [5] Y. S. Morsi, W. Yang, P. J. Witt, A. M. Ahmed, and M. Umezu, Numerical analysis of the flow characteristics of the rotary blood pump. *J. Artif. Organs*, vol. 4, no. 1, pp. 54–60, 2001, doi: 10.1007/BF01235837.
- [6] V.-T. Nguyen et al., Experimentally Validated Hemodynamics Simulations of Mechanical Heart Valves in Three Dimensions. *Cardiovasc. Eng. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 88–100, 2012, doi: 10.1007/s13239-011-0077-z.
- [7] J. Wu, B. E. Paden, H. S. Borovetz, and J. F. Antaki, Computational fluid dynamics analysis of blade tip clearances on hemodynamic performance and blood damage in a centrifugal ventricular assist device. *Artif. Organs*, vol. 34, no. 5, pp. 402–411, 2010. doi: 10.1111/j.1525-1594.2009.00875.x
- [8] C. C. Long, A. L. Marsden, and Y. Bazilevs, Shape optimization of pulsatile ventricular assist devices using FSI to minimize thrombotic risk. *Comput. Mech.*, vol. 54, no. 4, pp. 921–932, 2014, doi: 10.1007/s00466-013-0967-z.
- [9] G. A. Giridharan et al., Performance evaluation of a pediatric viscous impeller pump for Fontan cavopulmonary assist. *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.*, vol. 145, no. 1, pp. 249–257, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jtcvs.2012.01.082.
- [10] C. Karmonik, J. Bismuth, M. G. Davies, D. J. Shah, H. K. Younes, and A. B. Lumsden, A computational fluid dynamics study pre- and post-stent graft placement in an acute type B aortic dissection. *Vasc. Endovascular Surg.*, vol. 45, no. 2, pp. 157–164, Feb. 2011, doi: 10.1177/1538574410389342.
- [11] Y. He, N. Duraiswamy, A. O. Frank, and J. E. J. Moore, Blood flow in stented arteries: a parametric comparison of strut design patterns in three dimensions. *J. Biomech. Eng.*, vol. 127, no. 4, pp. 637–647, Aug. 2005, doi: 10.1115/1.1934122.
- [12] S. Seshadhri, G. Janiga, O. Beuing, M. Skalej, and D. Thévenin, Impact of Stents and Flow Diverters on Hemodynamics in Idealized Aneurysm Models. *J. Biomech. Eng.*, vol. 133, p. 71005, 2011, doi: 10.1115/1.4004410.
- [13] Z. Cheng et al., Assessment of Hemodynamic Conditions in the Aorta Following Root Replacement with Composite Valve-Conduit Graft. *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 44, no. 5, pp. 1392–1404, May 2016, doi: 10.1007/s10439-015-1453-x.
- [14] I. Borazjani, L. Ge, and F. Sotiropoulos, High-resolution fluid-structure interaction simulations of flow through a bi-leaflet mechanical heart valve in an anatomic aorta. *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 38, no. 2, pp. 326–344, Feb. 2010, doi: 10.1007/s10439-009-9807-x.
- [15] E. Sirois and W. Sun, Computational Evaluation of Platelet Activation Induced by a Bioprosthetic Heart Valve. *Artif. Organs*, vol. 35, no. 2, pp. 157–165, Feb. 2011, doi: https://doi.org/10.1111/j.1525-1594.2010.1048.x.
- [16] S. Pirola et al., Computational study of aortic hemodynamics for patients with an abnormal aortic valve: The importance of secondary flow at the ascending aorta inlet. *APL Bioeng.*, vol. 2, no. 2, p. 26101, Jun. 2018, doi: 10.1063/1.5011960.
- [17] N. Franck, C. Chnafa, J. Sigüenza, V. Zmijanovic, and S. Mendez, Large-Eddy Simulation of Turbulence in Cardiovascular Flows. in *Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics*, 2017, pp. 147–167. doi: 10.1007/978-3-319-59548-1_9.
- [18] J. Lantz, T. Ebbers, J. Engvall, and M. Karlsson, Numerical and experimental assessment of turbulent kinetic energy in an aortic coarctation. *J. Biomech.*, vol. 46, no. 11, pp. 1851–1858, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2013.04.028.

- [19] M. Andersson, J. Lantz, T. Ebberts, and M. Karlsson, Quantitative Assessment of Turbulence and Flow Eccentricity in an Aortic Coarctation: Impact of Virtual Interventions. *Cardiovasc. Eng. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 281–293, Sep. 2015, doi: [10.1007/s13239-015-0218-x](https://doi.org/10.1007/s13239-015-0218-x).
- [20] A. M. Sallam and N. H. C. Hwang, Human red blood cell hemolysis in a turbulent shear flow: contribution of Reynolds shear stresses. *Biorheology*, vol. 21, no. 6, pp. 783–797, 1984. doi: [10.3233/bir-1984-21605](https://doi.org/10.3233/bir-1984-21605)
- [21] M. Grigioni, C. Daniele, G. D’Avenio, and V. Barbaro, A discussion on the threshold limit for hemolysis related to Reynolds shear stress. *J. Biomech.*, vol. 32, no. 10, pp. 1107–1112, 1999. doi: [10.1016/s0021-9290\(99\)00063-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9290(99)00063-9).
- [22] M. V Kameneva, G. W. Burgreen, K. Kono, B. Repko, J. F. Antaki, and M. Umezū, Effects of Turbulent Stresses upon Mechanical Hemolysis: Experimental and Computational Analysis. *ASAIO J.*, vol. 50, no. 5, pp. 418–423, 2004.
- [23] S. J. Hund, J. F. Antaki, and M. Massoudi, On the Representation of Turbulent Stresses for Computing Blood Damage. *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 1325–1331, 2010. doi: [10.1016/j.ijengsci.2010.09.003](https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2010.09.003)
- [24] J. Taylor et al., Analysis of Transitional and Turbulent Flow Through the FDA Benchmark Nozzle Model Using Laser Doppler Velocimetry. *Cardiovasc. Eng. Technol.*, vol. 7, Jun. 2016, doi: [10.1007/s13239-016-0270-1](https://doi.org/10.1007/s13239-016-0270-1).
- [25] M. Ozturk, E. A. O’Rear, and D. V. Papavassiliou, Hemolysis Related to Turbulent Eddy Size Distributions Using Comparisons of Experiments to Computations. *Artif. Organs*, vol. 39, no. 12, pp. E227–E239, 2015, doi: [10.1111/aor.12572](https://doi.org/10.1111/aor.12572).
- [26] P. Hariharan et al., Multilaboratory particle image velocimetry analysis of the FDA benchmark nozzle model to support validation of computational fluid dynamics simulations. *J. Biomech. Eng.*, vol. 133, no. 4, p. 41002, Apr. 2011, doi: [10.1115/1.4003440](https://doi.org/10.1115/1.4003440).
- [27] N. Fehn, W. A. Wall, and M. Kronbichler, Modern discontinuous Galerkin methods for the simulation of transitional and turbulent flows in biomedical engineering: A comprehensive LES study of the FDA benchmark nozzle model. *Int. j. numer. method. biomed. eng.*, vol. 35, no. 12, p. e3228, Dec. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/cnm.3228>.
- [28] N. Sánchez Abad, R. Vinuesa, P. Schlatter, M. Andersson, and M. Karlsson, Simulation strategies for the Food and Drug Administration nozzle using Nek5000. *AIP Adv.*, vol. 10, no. 2, p. 25033, Feb. 2020, doi: [10.1063/1.5142703](https://doi.org/10.1063/1.5142703).
- [29] E. L. Manchester and X. Y. Xu, The effect of turbulence on transitional flow in the FDA’s benchmark nozzle model using large-eddy simulation. *Int. j. numer. method. biomed. eng.*, vol. 36, no. 10, p. e3389, Oct. 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cnm.3389>.
- [30] P. Drešar and J. Duhovnik, A Hybrid RANS-LES Computational Fluid Dynamics Simulation of an FDA Medical device benchmark. *Mechanics*, vol. 25, pp. 291–298, Aug. 2019, doi: [10.5755/j01.mech.25.4.20105](https://doi.org/10.5755/j01.mech.25.4.20105).
- [31] R. A. Malinauskas et al., FDA Benchmark Medical Device Flow Models for CFD Validation. *ASAIO J.*, vol. 63, no. 2, pp. 150–160, 2017, doi: [10.1097/MAT.0000000000000499](https://doi.org/10.1097/MAT.0000000000000499).
- [32] S. F. C. Stewart et al., Assessment of CFD Performance in Simulations of an Idealized Medical Device: Results of FDA’s First Computational Interlaboratory Study. *Cardiovasc. Eng. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 139–160, 2012, doi: [10.1007/s13239-012-0087-5](https://doi.org/10.1007/s13239-012-0087-5).





Kalay katkısının $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ süperiletken seramiğin manyetik kaldırma ve manyetik sertlik performansına etkisi

Effect of tin dopant to magnetic levitation and magnetic stiffness performance of $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ superconducting ceramics

Şahin Ünlüer^{1,*} 

¹ Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Bor Meslek Yüksekokulu, 51240, Niğde Türkiye

Öz

Bu çalışmada, katı hal reaksiyon yöntemiyle üretilen kalay katkılı $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) nominal kompozisyona sahip yüksek sıcaklık süperiletken (HTS) seramik numunelerin, manyetik akı kapasitesi üzerinde kalay katkısının etkileri araştırıldı. Süperiletken örnekler için manyetik kaldırma kuvvetini (MLF) ölçmek için 300 mT değerinde sabit mıknatıs (PM) kullanıldı. MLF ölçümleri sıfır alan soğutma (ZFC), alan altında soğutma (FC) koşullarında, tek boyutta, düşey uzaklığa bağlı statik ölçüm şeklinde alındı. ZFC'de Maksimum MLF değeri, $F_z=63$ mN ile Sn20 örneğinde ölçüldü. ZFC'de kalay katkısının, tüm örneklerde çekici kuvveti düşürüp itici kuvveti baskın hale getirmesiyle akı yakalama kapasitesini zayıflattığı görüldü. ZFC'de MLF ölçümlerinden manyetik sertlik (stiffness) hesaplanarak kalay katkısının etkisi ortaya kondu. Ayrıca FC koşulunda 3 döngü üzerinden MLF ölçümleri alındı. MLF eğrilerinin belirtilen koşullarda önemli histeretik davranış sergilediği görüldü. HTS'lerin duyarlık gösterdiği bölgenin 0-30 mm aralığı olduğu belirlendi. Döngüsel MLF ölçümlerindeki aşağı yönlü kaymalar Bean'in Kritik Durum Modeline atfedildi.

Anahtar kelimeler: Manyetik Kaldırma, Manyetik Sertlik, BaCaCuO, Alan Altında Soğutma (FC), Alan Sız Soğutma (ZFC)

1 Giriş

H.K. Onnes, süperiletkenliği ilk kez 1911 yılında oda sıcaklığındaki saf cıvayı yaklaşık 4 K' e kadar soğutma neticesinde keşfetmiştir [1]. Bu sonuç ile malzemenin soğutulma işleminin süperiletkenlik açısından birinci derecede öneme sahip olduğu görüldü. Daha sonra Meissner [2], süperiletkenlerde manyetik alanın dışarılandığını keşfetmesi (Meissner Etkisi) ile süperiletkenlik açısından ikinci derece öneme sahip olan malzemenin manyetik geçişinin tanımlanmasını sağlamıştır. Yüksek sıcaklık süper iletkenleri (HTS), günümüz yüksek teknolojisinde, enerji depolama [3-5], manyetik kaldırma özelliğinden dolayı manyetik süspansiyon [6,7], havada giden araçlar (MagLev) [8-12], yüksek hızlı manyetik yataklar [13,14]

Abstract

In this study, the effects of tin doping on the magnetic flux capacity of tin-doped $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) nominal composition high temperature superconducting (HTS) ceramic samples produced by solid state reaction method were investigated. A permanent magnet (PM) of 300 mT was used to measure the magnetic levitation force (MLF) of the superconducting samples. MLF measurements were taken in zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) conditions as static measurements in one dimension, depending on the vertical distance. Maximum MLF value at ZFC was measured in Sn20 sample with $F_z=63$ mN. Tin doping in ZFC was seen to weaken the flux trapping capacity by reducing the attractive force and dominating the repulsive force in all samples. The effect of tin doping was revealed by calculating the magnetic stiffness from MLF measurements in the ZFC condition. Also, MLF measurements were taken over 3 loops in FC condition. It was observed that MLF curves exhibited significant hysteretic behavior under the specified conditions. It was determined that the region where HTSs showed sensitivity was in the 0-30 mm range. Downward shifts in the cyclic MLF measurements were attributed to Bean's Critical State Model.

Keywords: Magnetic Levitation, Magnetic Stiffness, BaCaCuO, Field Cooled (FC), Zero Field Cooled (ZFC)

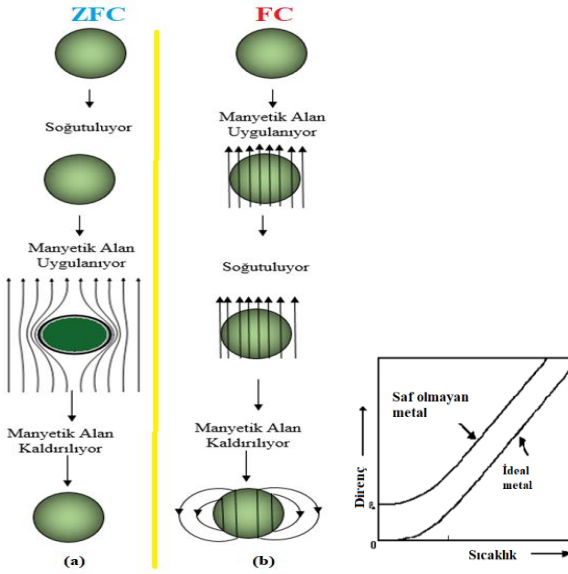
gibi ilgi çekici uygulama alanlarına sahiptir. Manyetik kaldırma kavramı, mükemmel diyamanyetik özelliğe sahip bir süperiletkenden veya süperiletken içerisinde, Meissner etkisinden kaynaklanan hapsolmuş manyetik akı ile açıklanmaktadır [15]. Meissner Etkisi ideal iletken ile süperiletkenin farklılıklarını ortaya koyan alan sız soğutma (ZFC) ve alan altında soğutma (FC) şeklinde iki farklı soğutma işlemi içerir. Bu iki farklı işlem ideal iletken için Şekil 1 ve süperiletken için Şekil 2 de şematik olarak verilmektedir. Şekil 1 de ideal iletkenin soğutulma ve manyetik alanın uygulanma sırasına göre farklı davranış sergilediği görülmektedir. Soğutulan ideal iletken uygulanan dış manyetik alanı dışarılar. Manyetik alanın kalkmasıyla iletken içerisindeki manyetik alan sıfır olur. İletken, oda sıcaklığında manyetik alanın uygulanmasıyla içerisine

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: sunluer@ohu.edu.tr (Ş. Ünlüer)

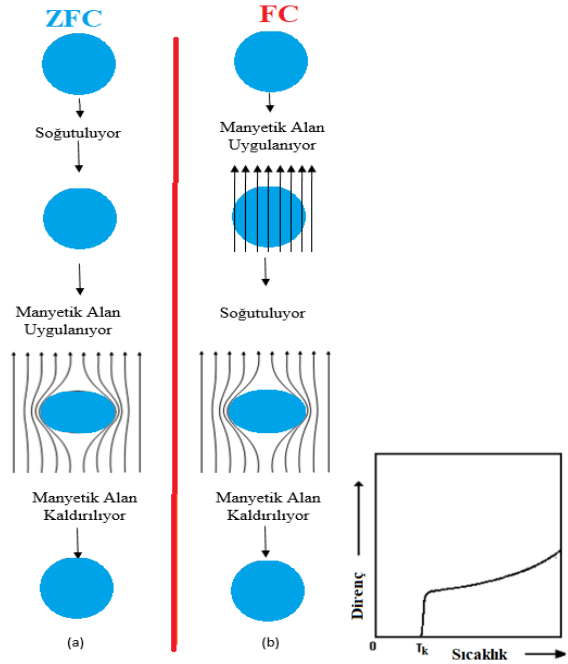
Geliş / Received: 22.05.2024 Kabul / Accepted: 05.06.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1488012

manyetik alanı hapsedir. İletken soğutulduğunda içerisinde manyetik alan etkisini sürdürür. Manyetik alan kaldırıldığında içerisinde manyetik alan kaybolmaz.



Şekil 1. İdeal iletken için ZFC ve FC etkisinde soğutma işlemi



Şekil 2. Süperiletken için ZFC ve FC etkisinde soğutma işlemi [16]

Şekil 2.'de Süperiletken malzemenin her iki durumda da manyetik alanı dışarıladığı görülmektedir. Dışarlanmanın nedeni süperiletken üzerinde yüzey akımlarının oluşmasıdır. Yüzey akımları PM kaynaklı dış alana karşı bir tepki alanı oluşturur. Böylelikle manyetik alan dışarılanmış olur. Meissner etkisi altında ideal iletkenlikten daha çok süperiletkenliği ifade eder [17].

HTS'ler ve PM'ler arasındaki MLF, temel süperiletkenlik mekanizmalarını anlamak ve geliştirmek için pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [18-20]. MLF'nin teorik hesaplamalarının temeli Bean'ın kritik durum modeline dayanır [21]. Sonrasında Johansen vd. [22], deneysel sonuçların uyumunun gerçekçi olması için Bean'ın teorisini genişlettiler. Bean Modeli deneysel MLF ölçümlerini açıklamak için de ayrıca uygulanmıştır [6]. MLF ölçümleri HTS ile PM arasındaki uzaklığa bağlı olarak alınır. Süperiletkenlere ait kritik akım ve mıknatıslanma gibi bazı karakteristik özellikleri belirlemek için bir, iki veya üç boyutlu tasarlanmış çeşitli MLF ölçüm sistemleri kullanılmıştır [23-28]. HTS-PM arasındaki etkileşim kuvveti yerçekiminin tersi yönünde belirlediğinden, HTS veya PM'nin ağırlığını dengeleyen bu tür etkileşimin en yaygın ölçüm sistemi düşey olanıdır [29]. MLF ölçümleri üzerine birçok araştırma grubu tarafından çalışmalar gerçekleştirilmiştir [21,30-32]. MLF ölçümlerini etkileyen, soğutma sıcaklığı [33], numunenin mıknatısa yaklaşma hızı [34], kritik akım yoğunluğu, tane boyutu [35], tane yönelimi [36-38], numune kalınlığı [17,39], mıknatısların düzeni ve boyutları [31,40] gibi birçok parametre vardır. Savaşkan vd [41], MgB_2 süper iletkeni üzerinde FC ve ZFC koşullarında 33 K ve 37 K'de havaya yükselme çalışmaları gerçekleştirdi. ZFC koşulunda 33K sıcaklıkta en yüksek kaldırma değerini 28,76 N ölçtüler. HTS'lerin uygulandığı kaldırma sisteminde HTS'lerin manyetik sertliğine ilişkin ilk çalışmalar Moon vd. [42,43] tarafından yapılmıştır. Moon vd. [39] manyetik sertliğin aslında, küçük çevrimler boyunca kuvvet eğrileri üzerinde ölçülen teğet doğrusunun eğimini alarak ana döngüdeki herhangi bir nokta için ortalama sertlik olduğunu vurgulamışlardır. HTS-PM arasındaki uzaklığa bağlı dikey veya yanal kuvvetlerin türevi alınarak manyetik sertliğe ait birçok teorik çalışma ortaya konmuştur [44-48]. HTS-Maglev sistemlerinde araç gövdesinin durumu dış koşullar nedeniyle düşey doğrultuda sıkça değişeceğinden sistemin düşey doğrultuda değerlendirilmesi, performansının da bu yönde incelenmesi oldukça önemlidir [49]. Bunu dikkate alarak FC ve ZFC koşullarında 77 K'de (sıvı azot soğutma etkisinde), farklı HTS-PM konfigürasyonlarında, düşey doğrultuda MLF ölçümleri ve manyetik sertlik hesaplamaları gerçekleştirildi. HTS numunelerin ZFC ve FC etkisinde PM ye duyarlı olduğu aralık belirlendi. Deneysel MLF verilerinin fit edilmesiyle teorik uyumluluk ortaya kondu. Bu çalışmada ortaya çıkan sonuçların, günümüzde oldukça öneme sahip HTS-Maglev sistemlerinin teknolojik uygulamalarına faydalı olacağı düşünülmektedir.

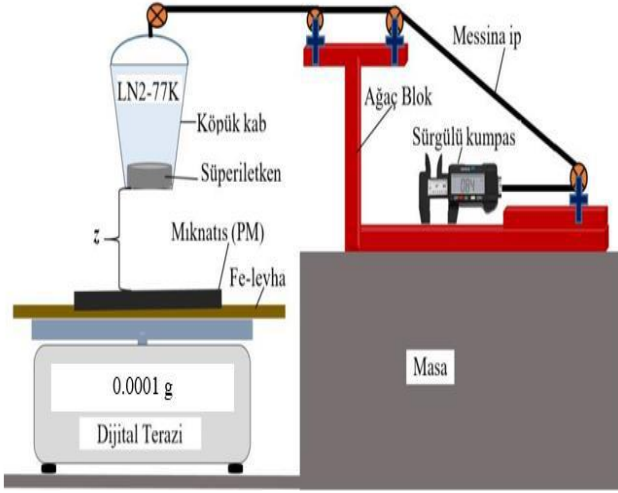
2 Materyal ve metod

Önceki çalışmada $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) nominal kompozisyona sahip HTS seramiklerin katı hal reaksiyon yöntemiyle üretimi gerçekleştirildi. Kalay katkısına bağlı olarak, SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 şeklinde kodlanan HTS'lerin yapısal özellikleri detaylı şekilde ortaya konuldu. Malzeme hakkında gerekli bilgiye kaynak [50] den ulaşılır.

2.1 Ölçüm sistemi

SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 şeklinde kodlanan HTS malzemelerinin her birini, 300 mT değerindeki kalıcı

mıknatıs etkisinde bırakarak aralarındaki düşey mesafeye bağlı olarak bir dizi kaldırma kuvveti ölçümü alındı. Ölçümler için Şekil 3'deki deney düzeneği kullanıldı.



Şekil 3. Süperiletken ve kalıcı mıknatıs arasındaki manyetik kaldırma kuvveti ölçüm düzeneği [51]

MLF ölçüm sistemi, ana yapıya monte edilmiş 0.01 mm hassasiyetli dijital kumpas ile düşey doğrultuda hareket eden asansör sistemi, etrafı alüminyum folyo ile sarılmış içerisinde sıvı nitrojen taşıyan köpük izolasyon kabı, kap içerisinde HTS numunesi ile 0.1 mg hassasiyete sahip dijital terazi ve üzerindeki PM'den oluşmaktadır. Düzenek manuel ölçüm alınan bir sistem olup her bir ölçümde HTS numunesi, ölçüm boyunca 77 K sıcaklıkta soğutulması için sıvı nitrojende tutulmaktadır.

2.1.1 Ölçüm yöntemi

Silindirik yapıli tablet numunelerin merkez normal çizgisi, tüm test durumlarında PM'nin manyetik alanının (B_z) düşey bileşeninin tepe çizgisi boyunca tutulur. Çalışmada hem FC hem de ZFC koşullarında bu dikkate alınmıştır. HTS ile PM arasındaki ölçümler mümkün olan en küçük yaklaşma mesafesinden maksimum 60 mm'ye kadar periyodik olarak gerçekleştirildi. Ölçümler Şekil 3.'deki düzenek kullanılarak manuel olarak alındı. Ölçüm yönteminde aşağıdaki adımlar izlendi:

- Düzeneğin kurulumu tamamlandıktan sonra kumpas ve dijital terazinin kalibrasyonu yapıldı.
- HTS, PM den 60 mm yukarda bulunan alüminyum folyo ile yalıtılmış köpük kaba yerleştirildikten hemen sonra kap sıvı nitrojen ile doldurulup ZFC'ye tabi tutuldu.
- Termal dengelenmeden sonra, 60 mm'den başlayarak 1 mm'ye (yaklaşma işlemi) kadar periyodik ölçümler alındı. Ölçülen MLF değerlerinin doğruluğu için mesafe azaldıkça her adımda yaklaşık 10 saniye bekleyerek gevşeme süresi dikkate alındı. Dönüşte aynı işlemlere (uzaklaşma işlemi) 1 mm başlangıç mesafesi dikkate alınarak 60 mm'ye kadar devam edildi.
- FC koşulu altında yalıtımlı köpük kap, mümkün olan minimum mesafeye (~1 mm) kadar kalıcı mıknatısa

yaklaştırıldı. Bu esnada HTS numune kabına konularak manyetik dengenin kurulması için kısa bir süre bekledikten sonra numune kabı sıvı nitrojen ile dolduruldu. FC 'deki soğutmada HTS yaklaşık 10-15 dakika boyunca manyetik dengelenme için kalıcı mıknatısın etkisi altında tutuldu. HTS, 1 mm'lik başlangıç mesafesinden başlayarak 35 mm'ye kadar periyodik olarak PM'den uzaklaştırıldı. Her periyotta okunan MLF verileri kayıt altına alındı. Sonra 35 mm mesafeden dönüş başladı. Dönüşte de mesafe azaldıkça her periyot için MLF değerleri kaydedildi. Yaklaşma döngüsü ~1 mm'ye kadar devam etti.

- FC durumunda düşey uzaklaşma ve yaklaşma döngüsüne, HTS deki akı tuzaklarının daha etkin biçimde görülmesi adına, ekstradan iki döngü daha eklenerek işlem 3 döngüyle tamamlanmış oldu.

3 Bulgular ve tartışma

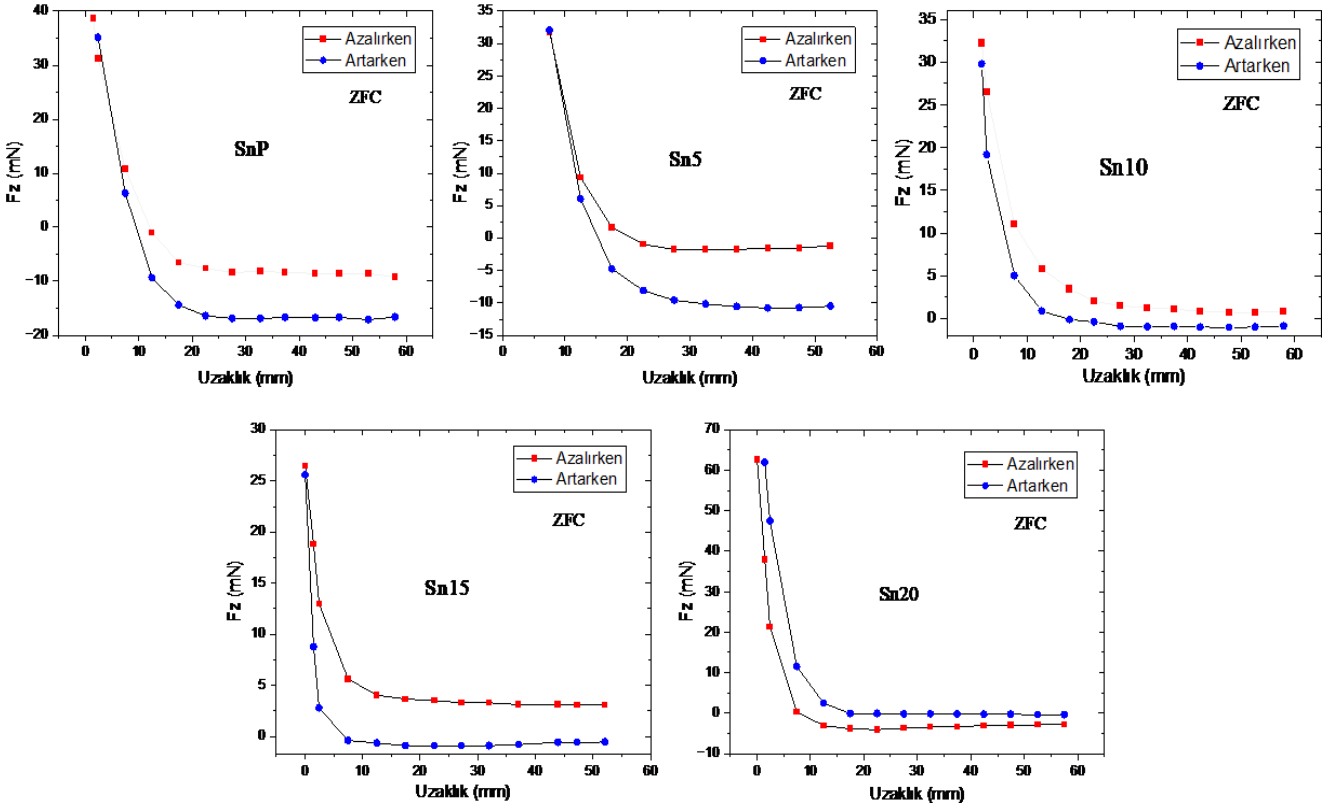
MLF'nin uzaklığa bağlı değişimi Moon [52] tarafından ortaya konmuştur. MLF, $F = \int_{v_0}^v (m \cdot \nabla) H \cdot dV$ biçiminde verilir. Bu eşitlik $F = m \frac{dH}{dx}$, $m = MV$, $M = AJ_c r$ şeklinde tek boyuta indirgenir.

Burada m süperiletkenin manyetik momenti, M birim hacme düşen mıknatıslanma, V toplam hacim, dH/dx PM'nin oluşturduğu manyetik alan gradyenti, J_c HTS'nin kritik akım yoğunluğu, A HTS'nin geometrisine bağlı bir sabit ve r , HTS numunenin oluşturduğu diyamanyetik akım halkasının yarıçapıdır. Süperiletken ailesinden olan YBCO numunelerinde büyük yarıçaplı tek kristaller elde edilir ve numunede oluşan güçlü akı tuzaklama merkezleri sayesinde büyük değerlere sahip J_c elde edilir [53,54]. MLF, PM'ye çok duyarlı olmasına rağmen PM'lerin şekline ve dizilişlerine bağlı manyetik alan gradyanı (dH/dx) ve mıknatıslanma (M)'deki değişimler üzerine yapılan araştırmalar yeterli değildir [55, 56].

Sertlik, sistemin kendisine bir kuvvet uygulandığında sistemin geometrisinde herhangi bir değişiklik olmadan bu etkiye yanıt verme yeteneğidir. Sertliğin performansa etkisi deformasyon oluşturduğundan Maglev sistem tasarımının kusursuz olması çok önemlidir. Çünkü Maglev sistemi, temassız askıda kalma prensibine dayanan bir PM ve bir kılavuz süperiletkenden oluşur [52].

Mekanik sistemlerde elastik sertlik sabit iken HTS-PM arasındaki manyetik sertlik değişkendir. Aslında manyetik sertlik $k_{zz} = -\frac{\partial F_z}{\partial z}$, $k_{xx} = -\frac{\partial F_x}{\partial x}$, $k_{zx} = -\frac{\partial F_z}{\partial x}$ şeklinde tanımlanır. Burada k_{zx} , k_{xx} ve k_{zz} , sırasıyla çapraz, yatay ve düşey manyetik sertlik şeklinde adlandırılmaktadır. Çapraz k_{zx} manyetik sertliği, yatay x yönündeki yer değiştirmenin düşey z yönündeki kuvvette bir değişime yol açtığını ifade eder.

Süperiletken numunenin merkez normali ilk soğuma ve hareket süreci boyunca kalıcı mıknatısın merkez normali ile aynı eksen üzerinde olmalıdır. HTS PM'ye göre dikey olarak hareket ettiğinde, x ve y yönlerindeki F_x ve F_y yanıl manyetik kuvvetleri hemen hemen sıfıra eşit olduğundan dikey manyetik sertlik spesifik sertlik olarak kabul edilir.



Şekil 4. Alansız soğutma altında SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 süperiletkenlerine ait manyetik kaldırma kuvvetinin uzaklığa bağlı değişimi

HTS düşey olarak hareket ettiğinde, MLF ve düşey manyetik sertlik HTS'nin soğuma geçmişinden etkilendiğinden, ZFC ve FC koşulları altında düşey manyetik sertlik (k_{zz}) ile yer değiştirme (z) arasındaki ilişki değerlendirilmelidir. Bu çalışmada, ZFC koşulunu dikkate alarak düşey manyetik sertlik değerlendirmesi yapıldı.

3.1 Alansız soğutma durumunda manyetik kaldırma kuvveti ölçümleri

Külçe yapıları bir süperiletken açısından MLF'yi etkileyen parametreler; numune boyutu, tane yönelimi, tane yarıçapı, kritik akım yoğunluğu, soğutma sıcaklığı ve soğutma yöntemi iken, PM açısından MLF'yi etkileyen faktörler ise manyetik alan dağılımı ve manyetik akı yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Aslında MLF'yi doğuran iki ana unsur HTS ve PM olmasına rağmen HTS ve PM çifti için ortak tek bir kaldırma kuvveti ölçülür. MLF ölçümündeki temel prensip, HTS ile PM arasında mesafeyi artırarak (uzaklaşma) ve azaltarak (yaklaşma) aralarındaki itici ve çekici kuvvetlerin belirlenmesidir [57]. ZFC koşulunda HTS ile PM arasındaki maksimum itme kuvveti sıfıra en yakın uzaklıkta gözlenir. HTS'de sıkışan manyetik alan ile PM arasında oluşan manyetik gerilim nedeniyle mesafe arttıkça çekici bir kuvvet oluşur. Akı çivileme merkezlerinin sayısındaki artış HTS'de sıkışan manyetik alanın artışına neden olurken, HTS'de oluşan zayıf bağlar ve çatlaklar MLF'de azalmaya neden olur [58].

Nominal kompozisyonu $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ olan HTS seramik malzemelerin mesafeye bağlı MLF ölçümleri 77

K'de sıvı nitrojen ortamında hem ZFC hem de FC koşullarında alındı. Ayrıca MLF ölçümleri PM'ye yaklaşırken ve PM'den uzaklaşırken diye iki şekilde alındı. HTS'nin PM'ye yaklaşabildiği en yakın mesafe 1 mm, ölçüm sisteminde izin verilen en uzak mesafe ise 110 mm'dir. MLF ölçümlerinde 300 mT değerinde PM kullanıldı. Üretilen HTS'lerin tamamında ZFC koşulunda histeretik davranış görüldü.

Şekil 4, ilki saf ve diğerleri farklı oranda kalay katkılanması yapılarak üretilen toplam 5 adet HTS numunenin ZFC koşulunda mesafe azalırken (yaklaşma) ve artarken (uzaklaşma) ölçülen MLF eğrilerini göstermektedir. Mesafe 30 mm'ye düşene kadar MLF'de bir değişiklik görülmezken, 30-1 mm'lik bölgede belirgin bir değişiklik görüldü. En büyük MLF, Sn20 örneğinde $F_z = 62.55$ mN olarak ölçüldü. Tüm örnekler incelendiğinde katkılanmanın negatif değerlere uzanan çekici kuvveti düşürdüğü ve itici kuvvetin baskın hale geldiğini göstermektedir. Katkılanma arttıkça MLF'ye ait yaklaşma ile uzaklaşma eğrisi arasında oluşan bölgenin büyüklüğünde bir azalma görülmektedir. Bu azalma, HTS numunesindeki akı çivileme merkezlerinin sayısındaki veya çapındaki azalmadan kaynaklı zayıf akı yakalamasını akla getirir.

Shlyk vd. [59] eritme-büyütme yöntemiyle farklı oranlarda Li ve Ni katkı yaparak üretilen YBCO süperiletkeninde 77K'de ZFC durumunda MLF'leri araştırdı. Saf, Ni ve Li katkılı YBCO HTS'lerin manyetik kaldırma kuvveti değerlerini sırasıyla 45 N, 60 N ve 53 N şeklinde kaydetmişlerdir.

Wang vd. [60] üstün tohumlama yöntemi kullanarak nominal kompozisyonu ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + 1.2\text{BaCuO}_2$) + x olan 20 mm çapında ve 10 mm kalınlığında SmBCO süper iletkenini üretmişlerdir. Kaldırma kuvveti ölçümlerinde 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 ve 1.6 Tesla değerlerine sahip PM'ler kullanmışlar ve FC altında x = 0.5 örneğinde 1.2 Tesla dış alan etkisinde en yüksek MLF değerini 87 N olarak rapor etmişlerdir.

Tablo 1. SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 malzemesi için mesafe azalırken elde edilen en iyi F_0 , a , b ve r^2 değerleri

Malzeme	$F = F_0 + ae^{-bz}$				r^2
	F_{mak} (mN)	F_0 (mN)	a (mN)	b (mm^{-1})	
SnP	38.65	-8.9131	60.0823	0.1586	0.9983
Sn5	31.70	-1.7288	182.764	0.2263	0.9993
Sn10	32.22	0.9964	40.0679	0.1747	0.9989
Sn15	26.46	3.3015	23.7030	0.3223	0.9968
Sn20	62.55	-3.3857	67.8642	0.3733	0.9976

Tablo 2. SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 malzemesi için mesafe artarken elde edilen en iyi F_0 , a , b ve r^2 değerleri

Malzeme	$F = F_0 + ae^{-bz}$				r^2
	F_{mak} (mN)	F_0 (mN)	a (mN)	b (mm^{-1})	
SnP	35.07	-17.1954	80.6763	0.1748	0.9973
Sn5	32.08	-10.6641	179.205	0.1910	0.9997
Sn10	29.80	-0.7475	46.2240	0.3019	0.9938
Sn15	25.60	-0.7440	27.4247	0.7465	0.9984
Sn20	61.85	-0.3145	94.3313	0.2755	0.9998

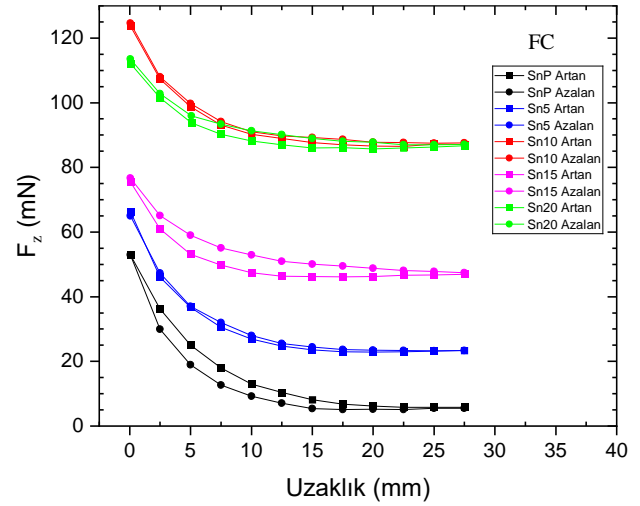
Her bir HTS'nin PM'ye yaklaşma ve uzaklaşma durumunda elde edilen deneysel MLF eğrilerinin, Moon'un [61] Taylor serisi açılımından elde ettiği $F = F_0 + ae^{-bz}$ manyetik kuvvet denklemine fit edilmesiyle hesaplanan en iyi F_0 , a , b ve r^2 parametreleri Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmektedir. Burada a ve b fit parametreleridir. F_0 ise z'nin sıfır olduğu durumdaki kuvvet büyüklüğüdür. Hem yaklaşma hem de uzaklaşma verileri dikkate alındığında r^2 korelasyon katsayısının oldukça iyi olduğu görülür. Bu sonuç deneysel eğrilerin, teorik denklemden elde edilen eğrilerle oldukça uyumlu olduğunu ortaya koyar.

3.2 Alan altında soğutma durumunda manyetik kaldırma kuvveti ölçümleri

Süperiletkenler FC koşulunda soğutulduğunda dış manyetik alan süperiletken içine hapsolür. Hapsolan manyetik alan negatif işaretli çekici kuvvet etkisi doğurur. FC koşulundaki süperiletken, sahip olduğu mükemmel diyamanyetik özelliğinden dolayı çekici kuvvetin yanında eş zamanlı olarak itici bir manyetik etkiye de sahiptir. Bundan dolayı, FC koşulundaki süperiletken PM'yi hem iter hem de çeker. Manyetik alanın süperiletkende hapsediğini doğrulamanın en basit yolu süperiletken yakınına bir demir malzemenin getirilmesi olacaktır.

Şekil 5'de saf SnP ve katkılanmış Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 süperiletkenlerinin FC şartlarında manyetik kaldırma

kuvvetinin uzaklığa bağlı PM'ye yaklaşma ve uzaklaşma eğrileri verilmektedir. Şekil 5'den süperiletkenin MLF'ye duyarlı olduğu bölgenin, dramatik değişimin gözlemlendiği 0-25 mm aralığı olduğu görülür. Bu yüzden ölçümlerimizde 30 mm mesafenin üzerine çıkmadık. MLF eğrileri bir bütünlük içerisinde incelenirse, katkılanmanın maksimum ve minimum itici kuvvet değerini artırdığı görülür. Bu değer maksimumda 120 mN'a kadar, minimumda ise 90 mN'a kadar çıkmıştır. Maksimum MLF değeri en düşük 53 mN ile saf SnP numunesinde ölçülmüştür. Minimum MLF değeri de 5mN olarak SnP numunesinden elde edilmiştir. Dikkat edilirse minimum MLF'nin hiçbir numunede negatif değerlere ulaşmadığı görülmüştür. Bu da süperiletkenin PM üzerindeki itici etkisinin çekici kuvvet etkisine göre daha baskın olduğu anlamına gelir. Ayrıca süperiletken içerisindeki çekim olan çekici kuvvet etkisinin katkıyla azaldığı da söylenebilir. Çekici kuvvetin zayıflığı süperiletken içerisinde yeterli akı tuzaklama merkezlerinin oluşmadığı sonucunu doğurur. F_z -uzaklık eğrilerinde yaklaşma ve uzaklaşma eğrisi arasındaki aralığın akı tuzaklamasının bir ölçüsü olduğu ve buradan tüm numunelerin FC koşulunda histeretik davranış gösterdiği söylenir.

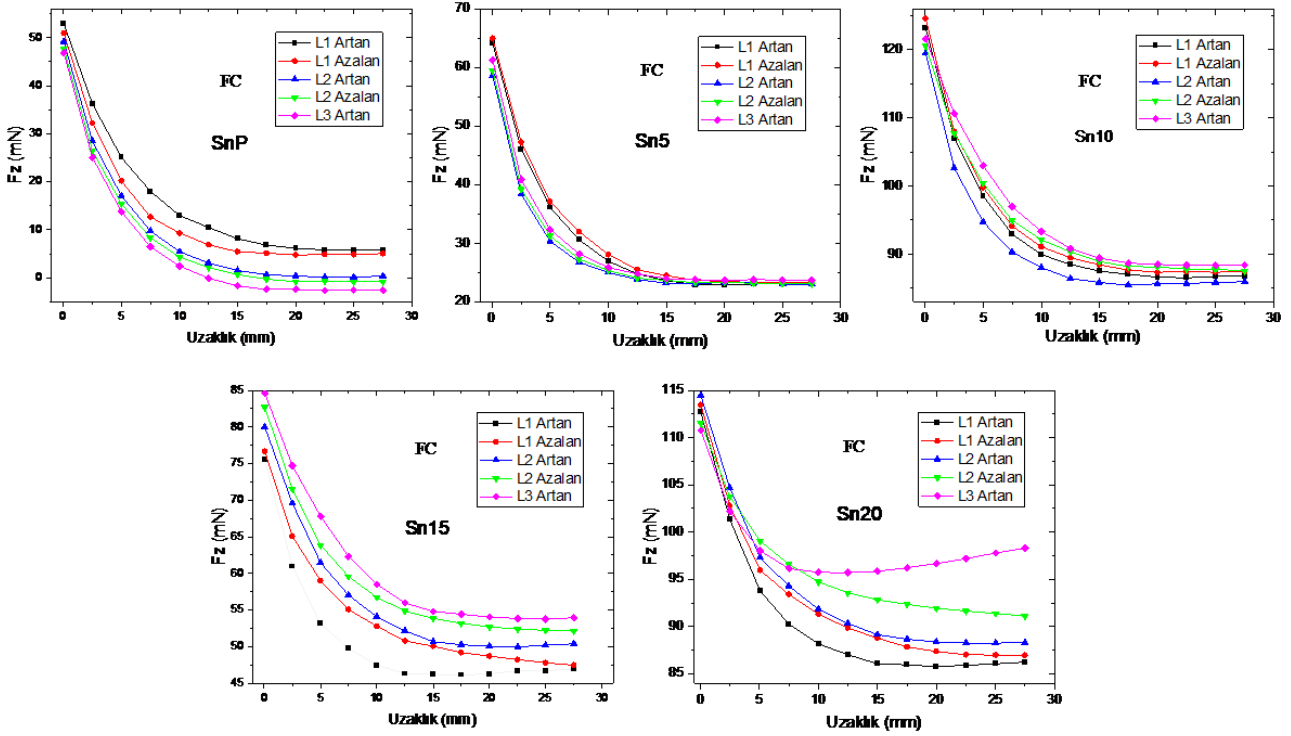


Şekil 5. Alan altında soğutma durumunda SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 süperiletkenlerine ait manyetik kaldırma kuvvetinin uzaklığa bağlı değişimi

Liu vd [62] eritme-büyütme yöntemini kullanarak farklı çap ve kalınlıklarda YBCO süperiletken üretmişlerdir. FC ve ZFC koşullarında 3 farklı PM kullanarak MLF ölçümleri almışlardır. FC koşulu altında Maksimum MLF değerlerini 87/51 ve 81/49 N olarak ölçmüşlerdir.

Literatürde, FC koşulunda HTS-PM arasındaki MLF'nin, düşük soğutma yüksekliğinde çekici kuvvet davranışı gösterdiği [26,63,64] verilmiştir. Ölçümlerde bu durum dikkate alınarak FC koşulu altında sistemin mümkün kıldığı minimum soğutma yüksekliği kullanıldı.

Savaşkan vd. [41] 18 mm çap ve 5 mm kalınlığındaki MgB₂ süper iletkeni için FC koşulunda 33 ve 37 K'de 0.64 Tesla PM etkisinde MLF ölçümleri almışlardır. FC



Şekil 6. FC koşulunda SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 süperiletkenlerine ait 3 loop (döngü) üzerinden alınan manyetik kaldırma kuvveti ölçümleri

koşulunda soğutma mesafesi 10, 20 ve 77 mm'dir. En yüksek MLF değerini 33 K sıcaklıkta ve 77 mm soğutma mesafesinde 28.5 N olarak rapor etmişlerdir.

Karaca [65], sol-jel yöntemiyle ürettiği nominal bileşimi $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10}$ olan Bi-2223 ve Bi-2212 süperiletkenlerinin ZFC koşulunda 77 K'de MLF ölçümlerini almıştır. En yüksek MLF değerinin 0.15 Tesla PM etkisinde 1.5×10^{-5} N olduğunu bildirmiştir.

Güner vd. [66] üsten tohumlama yöntemiyle Nd123 tohumu kullanarak 20 mm çapında ve 8 mm kalınlığında YBCO süperiletkeni ürettiler. ZFC ve FC koşullarında sıcaklığa bağlı MLF ölçümleri almışlardır. ZFC koşulunda en düşük ve en yüksek MLF değerlerinin 77 K'de 7.02 N ve 37 K'de 11.23 N, FC koşulunda ise en küçük MLF 37 K'de 4.33 N, en büyük MLF 77 K'de 2.74 N olduğunu belirtmişlerdir.

Abdioğlu vd. [67] 45 mm çapında ve 15 mm kalınlığında YBCO süperiletkeninden 0.50, 0.53 ve 0.55 T değerlerine sahip PM'lerin etkisi altında FC ve ZFC koşullarında MLF ölçümleri almışlardır. ZFC koşulunda en büyük MLF 420 N, en küçük MLF 240 N ve FC koşulunda en büyük MLF değerini 5 mm soğutma mesafesinde 105 N, 20 mm soğutma mesafesinde 325 N olarak bildirmişlerdir.

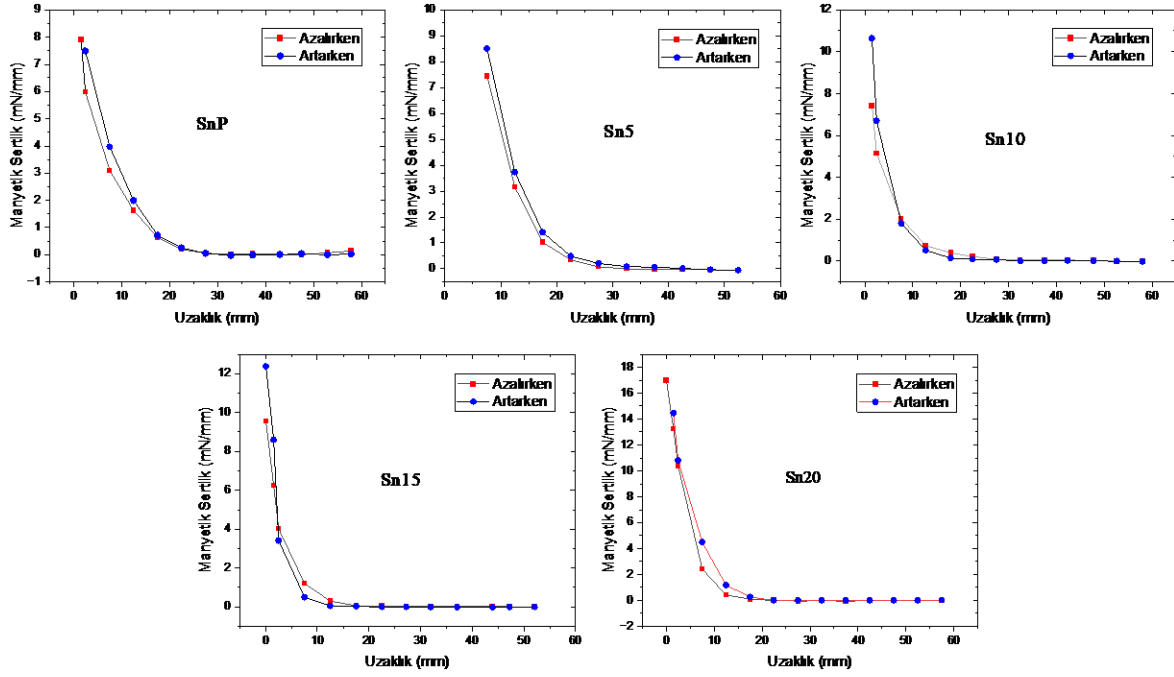
Şekil 6'da FC koşulunda SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 süperiletkenlerine ait 3 loop (L1-L2-L3 döngüsü) üzerinden alınan MLF ölçümleri verilmektedir. MLF eğrileri her bir HTS numunesi kendi içinde bağımsız düşünerek incelenirse, saf SnP numunesinin katkılı numunelerden farklı davranış sergilediği görülür. SnP' de looplar ilerledikçe minimum itme kuvvetinde bir azalma görülmektedir. Bu durum aslında HTS içerisindeki mücadelenin çekici kuvvet lehine kaydığı,

akı tuzaklama merkezlerinin artışının bir sonucudur. Bu kaymalar Bean'in Kritik Durum Modeli ile açıklanabilir. Katkılı numunelerde ise aksine looplar ilerledikçe minimum itme kuvvetinde artış görülmektedir. Bu da HTS içerisinde itici kuvvet lehine bir durumun ifadesidir. Minimum MLF değerinin en yüksek Sn20 numunesinde 98 mN olduğu görülmektedir. Sonuç olarak HTS bileşiklerine yapılan katkının artışı ilerleyen looplarda minimum MLF değerlerinin de itici yönde artışına sebep olmaktadır. Döngüsel çalışma (loop) bize, daha önce de ifade ettiğimiz gibi, katkılamanın HTS'ler içerisinde oluşan akı yakalama merkezlerini olumsuz yönde etkilediğini doğrular niteliktedir.

3.3 Manyetik sertlik hesaplamaları

Mekanik bir kütle yay sisteminde yayın elastik sertliği k sabit bir değere sahip iken HTS ile PM arasındaki manyetik etkileşimden kaynaklanan, HTS'nin manyetik sertlik değeri değişkenlik gösterir. Bu yüzden manyetik sertlik $k_{zz} = -\frac{\partial F_z}{\partial z}$

, $k_{xx} = -\frac{\partial F_x}{\partial x}$, $k_{zx} = -\frac{\partial F_z}{\partial x}$ şeklinde ifade edilir. Burada manyetik sertliğin birimi N/mm alınmıştır. Manyetik sertlik hesaplamaları, MLF'nin statik ve dinamik ölçümlerine dayanarak iki şekilde yapılmaktadır [52]. Bu çalışmada statik MLF ölçümleri aldığımızdan manyetik sertlik hesapları statik yapılmış oldu. Düşey manyetik sertlik değerleri, düşey yönlü (z yönlü) deneysel MLF eğrilerinin düşey yönde (z yönünde) mesafeye bağlı türevi alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen manyetik sertlik değerleri incelendiğinde, ZFC koşullarında düşey sertlik grafiğinde



Şekil 7. SnP, Sn5, Sn10, Sn15 ve Sn20 süperiletkenleri için manyetik sertliğin uzaklığa bağlı değişimi

yaklaşma eğrisi ile uzaklaşma eğrisi hiçbir zaman çakışmaz, histeretik davranış gösterir. İki eğri arasındaki bu küçük fark, HTS'de tuzaklanan akıdan kaynaklanmaktadır.

Şekil 7, saf SnP, katkılı Sn5, S10, Sn15 ve Sn20 numunelerin mesafeye bağlı sertlik eğrilerini göstermektedir. Şekil 7 incelendiğinde, HTS'lerin tamamında katkı artışıyla maksimum sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca, üretimi yapılan HTS'lerin tamamında, duyarlık gösterdiği manyetik sertlik bölgesinin (PM ye verilen tepkinin) 0-30 mm aralığında olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç Maglev uygulamalarında süperiletken seçiminde önemli bir kriterdir.

4 Sonuçlar

Önceki çalışmada üretimi yapılmış olan $Ba_2Ca_3Cu_{6-x}Sn_xO_y$ nominal kompozisyona sahip HTS seramiklerin, bu çalışmada ZFC ve FC şartlarında deneysel MLF ölçümleri ve ZFC de manyetik sertlik hesaplamaları yapıldı. ZFC de HTS' nin 30-1 mm aralığında duyarlı olduğu belirlendi. Maksimum MLF değeri, Sn20 örneğinde $F_z = 63$ mN olarak ölçüldü. ZFC' de kalay katkılamanın tüm örneklerde çekici kuvveti düşürdüğü ve itici kuvveti baskın hale getirdiği sonucuna varıldı. Katkı artışıyla MLF' ye ait yaklaşma-uzaklaşma eğrileri arasındaki bölgenin büyüklüğünde görülen azalmanın HTS numunesindeki akı çivileme merkezlerinin sayısındaki veya çapındaki azalmadan kaynaklı zayıf akı yakalaması olduğu çıkarımı yapıldı. Deneysel MLF eğrilerinin teorik fiti neticesinde $r^2 = 0.99$ uyumlulukta a, b parametreleri belirlendi. FC' de HTS' lerin MLF' ye duyarlı olduğu bölgenin 0.25 mm aralığı olduğu belirlendi. Kalay katkısının, HTS'nin itici kuvvet değerini maksimumda 120 mN' a ve minimumda 90 mN' a kadar artırdığı gözlemlendi. Maksimum MLF değeri en düşük 55 mN ile saf SnP numunesinde, minimum MLF değeri ise

5mN olarak SnP numunesinden elde edilmiştir. Çoğunlukla numunelerde minimum MLF'nin itici etkisi gözlemlendi, nadir de olsa çekici kuvvet etkisi de gözlemlendi ki bu süperiletkenin PM üzerindeki itici etkisinin çekici kuvvet etkisine göre daha baskın olduğu ile ifade edildi. Bu baskınlık, literatürde olduğu gibi süperiletken içerisinde yeterli akı tuzaklama merkezlerinin oluşmadığı sonucu çıkarıldı. Tüm numunelerin histeretik davranış gösterdiği sonucuna varıldı. 3 loop (L1-L2-L3 döngüsü) üzerinden alınan MLF ölçümlerinden yola çıkılarak saf SnP numunesinin katkılı numunelerden farklı davranış gösterdiği ortaya konuldu. SnP'de loopların ilerleyişiyle minimum itme kuvvetindeki azalmanın; HTS içerisindeki mücadelenin çekici kuvvet lehine kayışına ve akı tuzaklama merkezleri sayısında artışa neden olduğu tespit edildi. Bu kaymalar, Bean'in Kritik Durum Modeli ile açıklandı. Katkılı numunelerde oluşan tersi durum ise, HTS içerisinde itici kuvvet lehine bir oluşum göstergesi olduğu anlaşıldı. ZFC' de HTS'lerin tamamında katkı artışıyla maksimum sertlik hesaplamalarındaki değerlerin arttığı sonucuna ulaşıldı. HTS'lerin tamamında, numunelerin duyarlık gösterdiği manyetik sertlik bölgesinin 0-30 mm aralığı olduğu belirlendi. Maglev uygulamalarında süperiletkeni belirlemek için önemli bir kriter olan bu sonucun literatüre katkı sağlayacağı öngörülebilir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 15

Kaynaklar

- [1] H. K. Onnes, The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 12, 1. 1911

- [2] W. Meissner, and R. Ochsenfeld, Ein neuer Effect bei Eintritt der Supraleitfähigkeit Naturwissenschaften 21, 787, 1933.
- [3] K. Nagashima, H. Seino, N. Sakai and M. Murakami, Superconducting magnetic bearing for a flywheel energy storage system using superconducting coils and bulk superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 469, 1244-1249, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.05.245>.
- [4] Y. H. Han, B. J. Park, S. Y. Jung and S. C. Han, Study of superconductor bearings for a 35 kWh superconductor flywheel energy storage system. *Physica C: Superconductivity*, 483, 156-161, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2012.08.002>.
- [5] Y. Arai, H. Seino, K. Yoshizawa and K. Nagashima, Development of superconducting magnetic bearing with superconducting coil and bulk superconductor for flywheel energy storage system. *Physica C: Superconductivity*, 494, 250-254, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2013.04.039>.
- [6] J. C. Wei and T. J. Yang, Theoretical Calculation of Magnetic Force for Type-II Superconductor in a Levitated Magnetic field. *Chin. J. Phys*, 34, 1344-1351, 1996. <https://www.airitilibrary.com/Article/Detail?DocID=05779073-199612-201211270040-201211270040-1344-1351>.
- [7] M. Wang, X. Yang, X. Wang, X. Wang, M. Zhang and D. Hao, Comparison of $Y_2Ba_4CuBiO_y$ Nanoparticles with CeO_2 Doping on the Levitation Force of Single Domain YBCO Bulk Superconductor by TSiG Process. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 6, 90-98, (2018). <https://doi.org/10.4236/msce.2018.61010>.
- [8] R. L. Byer, R. F. Begley and G. R. Stewart, Superconducting, Magnetically Levitated Merry-Go-Round. *Am J Phys* 42, 111-125, 1974. <https://doi.org/10.1119/1.1987626>.
- [9] J. S. Wang, S. Y. Wang, Y. W. Zeng, H. Y. Huang, F. Luo, Z. Xu, Q. X. Tang, G. Lin, C. F. Zhang, Z. Y. Ren, G. Zhao, D. Zhu, S. O. Wang, H. Jiang, M. Zhu, C. Deng, P. Hu, C. Y. Li, F. Liu, J. Lian, X. Wang, L. Wang, X. Shen and X. Dong, The first man-loading high temperature superconducting Maglev test vehicle in the world. *Physica C*, 378-381, 809-814, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)01548-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)01548-4).
- [10] W. Yang, Y. X. Liu, Z. Chen, Y. Wen., Duan and M. Qiu, Levitation characteristics of a high-temperature superconducting maglev system for launching space vehicles. *Physica C: Superconductivity*, 455, 13-18, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.01.025>.
- [11] Z. G. Deng, J. Zheng, J. Zhang, J. S. Wang, S. Y. Wang, Y. Zhang and L. Liu, Studies on the levitation height decay of the high temperature superconducting Maglev vehicle. *Physica C: Superconductivity*, 463-465, 1293-1296, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.02.050>.
- [12] Z. Deng, J. Zheng, J. Li, G. Ma, Y. Lu, Y. Zhang, S. Wang and J. Wang, Superconducting bulk magnet for maglev vehicle: Stable levitation performance above permanent magnet guideway. *Materials Science and Engineering B*, 151, 117-121, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.03.011>.
- [13] Y. H. Han, J. R. Hull, S. C. Han, N. H. Jeong, T. H. Sung and No Kwangsoo, Design and characteristics of a superconductor bearing. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 15, 2249-2252, 2005. <https://doi.org/10.1109/TASC.2005.849623>.
- [14] A. Cansiz and I. Yildizer, The design considerations for a superconducting magnetic bearing system. *Cryogenics*. 63, 180-185, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.06.006>.
- [15] I. G. Chen, J. C. Hsu, G. Janm, C. C. Kuo, H. J. Liu and M. K. Wu, Magnetic Levitation Force of Single Grained YBCO Materials. *Chinese Journal of Physics*, 36(2), 420-4278, 1998. <https://doi.org/10.1002/chin.199843296>.
- [16] A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, "Introduction to Superconductivity", 2nd edition, *Pergamon Press Ltd.*, England, 1980.
- [17] A. Cansiz, Force, Stiffness and Hysteresis Losses in High Temperature Superconducting Bearings. PhD Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, 3, 1999. <https://books.google.com.tr/books?id=ceBNwAACAj>.
- [18] J. S. Choi, S. D. Park, B. H. Jun, Y. H. Han, N. H. Jeong, B. G. Kim, J. M. Sohn and C. J. Kim, Levitation force and trapped magnetic field of multi-grain YBCO bulk superconductors. *Physica C* 468, 1473-1476, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.200>.
- [19] B. Zheng, J. Zheng, D. He, Y. Ren and Z. Deng, Magnetic Characteristics of Permanent Magnet Guideways at Low Temperature and its Effect on the Levitation Force of Bulk YBaCuO Superconductors. *JALCOM*, 656, 77-81, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.116>.
- [20] Z. M. Zhao, J. M. Xu, X. Y. Yuan and C. P. Zhang, Levitation force of melt-textured YBCO superconductors under non-quasi-static situation. *Physica C*, 549, 154-159, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.03.011>.
- [21] C. P. Bean, Magnetization of Hard Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 8, 250-253, 1962. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.8.250>.
- [22] T. H. Johansen, Z. J. Yang, H. Bratsberg, G. Helgesen and A. T. Skjeltorp, Lateral force on a magnet placed above a planar $YBa_2Cu_3O_x$ superconductor. *Appl. Phys. Lett.*, 58, 179-181, 1991. <https://doi.org/10.1063/1.104965>.
- [23] X-Y Zhang, Y-H Zhou and J. Zhou, Three-dimensional measurements of forces between magnet and superconductor in a levitation system. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 467, 125-129, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.09.010>.
- [24] S. Wang, J. Wang, C. Deng, Y. Lu, Y. Zeng, H. Song, H. Huang, H. Jing, Y. Huang, J. Zheng, X. Wang and Y. Zhang, An Update High-Temperature Superconducting Maglev Measurement System. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 17, 2067-

- 2070, 2007. <https://doi.org/10.1109/TASC.2007.899257>.
- [25] S. L. Chen, W. M. Yang, J. W. Li, X. C. Yuan, J. Ma and M. Wang, A new 3D levitation force measuring device for REBCO bulk superconductors. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 496, 39-43, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2013.07.004>.
- [26] B. Savaskan, E. T. Koparan, S. Celik, K. Ozturk and E. Yanmaz, Investigation on the levitation force behaviour of malic acid added bulk MgB₂ superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 502, 63-69, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2014.04.032>.
- [27] R. Parthasarathy and V. Seshubai, Significant Correlations Between Levitation-Suspension Forces and Critical Current Densities in Bulk YBCO/Ag Composite Superconductors Fabricated by Infiltration and Growth Processing Technique. *J Supercond Nov Magn*, 29, 1439-1447, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3431-4>.
- [28] M. Abdioglu, U. K. Ozturk, S. B. Guner, M. Ozturk, H. Mollahasanoglu and E. Yanmaz, Enhancing magnetic levitation and guidance force and weight efficiency of high-temperature superconducting maglev systems by using sliced bulk YBCO. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 20, 3323-3823, 2023. <https://doi.org/10.1111/ijac.14463>.
- [29] R. J. Adler and W. W. Anderson, Force between a superconductor and a permanent magnet due to trapped flux. *J. Appl. Phys.*, 68, 695-700, 1990. <https://doi.org/10.1063/1.346800>.
- [30] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity. *Physical Review*, 108, 1175-1204, 1957. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>.
- [31] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Possible High Tc Superconductivity in the La-Ba-CuO System. *Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter*, 64, 189-193, 1986. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01303701>.
- [32] P. Benzi, E. Bottizzo and N. Rizzi, Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors. *J. Cryst. Growth* 269: 625-629, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.082>.
- [33] I-G Chen, J-C Hsu, G. Janm, C-C Kuo, H-J Liu, M. K. Wu., Magnetic Levitation Force of Single Grained YBCO Materials. *Chin. J. Phys.*, 36, 420-427, (1998). [Magnetic Levitation Force of Single Grained YBCO Materials | Airiti Library 華藝線上圖書館](https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.200).
- [34] F. P. Dahl, Kamerlingh Onnes and the Discovery of Superconductivity: The Leyden Years. 1911–1919, University of California Press, Historical Studies in the Physical Sciences, 15 1–37, 1984. <https://doi.org/10.2307/27757541>.
- [35] I. B. Bobylev, E. G. Gerasimov, N. A. Zyuzeva, Improvement of critical parameters of YBa₂Cu₃O_{6.9} by low temperature treatment in the presence of water vapors. *Cryogenics*, 72, 36–43, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2015.08.003>.
- [36] K. Brodt, H. Fuess, E. F. Paulus, W. Assmus and J. Kowalewski, Untwinned single crystals of the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Acta Crystallographica C*, 46, 354-358, 1990. <https://doi.org/10.1107/S0108270189006803>.
- [37] G. Calestani and C. Rizzoli, Crystal structure of the YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductor by single-crystal X-ray diffraction. *Nature*, 328, 606-607, 1987. <https://doi.org/10.1038/328606a0>.
- [38] V. Calzona, M. R. Cimberle, C. Ferdeghini, M. Putti and A. S. Siri, AC Susceptibility and Magnetization of High-Tc Superconductors: Critical State Model for the intergranular Region. *Physica C*, 157, 425-430, 1989. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(89\)90266-9](https://doi.org/10.1016/0921-4534(89)90266-9).
- [39] P. Z. Chang, F. C. Moon, J. R. Hull and T. M. Mulcahy, Levitation force and magnetic stiffness in bulk high-temperature superconductors. *J. Appl. Phys.*, 67, 4358-4360, 1990. <https://doi.org/10.1063/1.344927>.
- [40] J. S. Choi, S. D. Park, B. H. Jun, Y. H. Han, N. H. Jeong, B. G. Kim, J. M. Sohn and C. J. Kim, Levitation force and trapped magnetic field of multi-grain YBCO bulk superconductors. *Physica C*, 468, 1473–1476, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.200>.
- [41] B. Savaskan, M. Abdioglu and K. Ozturk, Determination of magnetic levitation force properties of bulk MgB₂ for different permanent magnetic guideways in different cooling heights. *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 155167, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155167>.
- [42] F. C. Moon, M. M. Yanoviak and R. Ware, Hysteretic levitation forces in superconducting ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1534-1536, 1988. <https://doi.org/10.1063/1.99700>.
- [43] F. C. Moon, K. C. Weng and P. Z. Chang, Dynamic magnetic forces in superconducting ceramics. *J. Appl. Phys.*, 66, 5643-5645, 1989. <https://doi.org/10.1063/1.343677>.
- [44] N. D. Valle, A. Sanchez, E. Pardo, C. Navau and D. X. Chen, Enhanced stability by field cooling in superconducting levitation with translational symmetry. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 112507, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2785169>.
- [45] Y. Yang and X. J. Zheng, Method for solution of the interaction between superconductor and permanent magnet. *J. Appl. Phys.*, 101, 113922, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2745082>.
- [46] A. Sanchez, N. Del-Valle, C. Navau and D. X. Chen, Critical-current density analysis of force and stability in maglev systems. *J. Appl. Phys.*, 105, 023906, 2009. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3054922>.
- [47] Y. Y. Lu, B. J. Lu and S. Y. Wang, The Relationship of Magnetic Stiffness Between Single and Multiple YBCO Superconductors over Permanent Magnet Guideway. *J. Low Temp. Phys.*, 164, 279-286, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10909-011-0379-4>.
- [48] O. Ozogul, Calculation of Levitation Force Using a Critical-State Model. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 25, 221-225, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1281-7>.

- [49] Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff and A. Shaulov, Magnetic relaxation in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 68, 911-949, 1996. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.68.911>.
- [50] Ş. Ünlüer, İ. Karaca and N. Şimşek, Refinement of the Low-temperature phase with nano SnO doping in Ba-Ca-Cu-O ceramics. *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129408, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129408>
- [51] İ. Karaca, N. Şimşek, S. Özen and M. T. Güler, Infiltration effects on (RE) 123 superconductors. *Chinese Journal of Physics*, 59, 556-566, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.03.016>.
- [52] F. C. Moon, *Superconducting Levitation: Applications to Bearings and Magnetic Transportation*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [53] M. Murakami, *Melt Processed High-Temperature Superconductors*. World Scientific, Singapore, 1992. [9789814335898_fmatter \(worldscientific.com\)](https://doi.org/10.1002/9789814335898_fmatter).
- [54] J. Baumann, M. Lojka, A. Dennis, Y. Shi, J. H. Durrell, T. Hlášek and D. A. Cardwell, Statistical evaluation of the mechanical and flux trapping properties of standard and thin-wall EuBCO(Ag) bulk superconductors. *Journal of the American Ceramic Society*, 107, 2609-2617, 2023. <https://doi.org/10.1111/jace.19601>
- [55] W. M. Yang, L. Zhou, Y. Feng, P. X. Zhang, J. R. Wang, C. P. Zhang, Z. M. Yu, X. D. Tang and W. Wei, The effect of magnet configurations on the levitation force of melt processed YBCO bulk superconductors. *Physica C*, 354, 5-12, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(01\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)00014-4).
- [56] K. Nagashima, T. Otani and M. Murakami, Magnetic interaction between permanent magnets and bulk superconductors. *Physica C*, 328, 137-144, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(99\)00567-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(99)00567-5).
- [57] W. M. Yang, L. Zhou, Y. Feng, P. X. Zhang, R. de Andrade, Jr R. de Andrade, The characterization of levitation force and attractive force of single-domain YBCO bulk under different field cooling process. *Physica C*, 398, 141-146, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)01276-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)01276-0).
- [58] M. Murakami, Novel application of high T_c bulk superconductors. *Appl. Supercond.*, 1, 1157-1173, 1993. [https://doi.org/10.1016/0964-1807\(93\)90424-Z](https://doi.org/10.1016/0964-1807(93)90424-Z).
- [59] L. Shlyk, G. Krabbes and G. Fuchs, Trapped field and levitation force in melt-textured YBCO doped with Ni and Li. *Physica C*, 390, 325-329, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(03\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(03)00737-8).
- [60] Y-N Wang, W-M Yang, P-T Yang, C-Y Zhang, J-L Chen, L-J Zhang and L. Chen, Influence of trapped field on the levitation force of SmBCO bulk superconductor. *Physica C Sup. and its App.*, 542, 28-33, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2017.09.004>.
- [61] F. C. Moon, *Superconducting Levitation*, 2nd edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [62] W. Liu, S. Y. Wang, H. Jing, J. Zheng, M. Jiang and J. S. Wang, Levitation performance of YBCO bulk in different applied magnetic fields. *Physica C*, 468, 974-977, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.04.013>.
- [63] E. Perini, G. Giunchi, M. Geri and A. Morandi, Experimental and numerical investigation of the levitation force between bulk permanent magnet and MgB₂ disk. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 19, 2124 - 2128, 2009. <https://doi.org/10.1109/TASC.2009.2019141>.
- [64] O. Erdem, M. Abdioglu, S. B. Guner, S. Celik and T. Kucukomeroglu, Improvement in levitation force performance of bulk MgB₂ superconductors through coronene powder adding. *J. Alloy. Comp.*, 727, 1213-1220, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.242>.
- [65] İ. Karaca, Characterization of a Cylindrical Superconductor Disk Prepared by the Wet Technique with Microstructure Analysis and Levitation Force Measurements Using a Permanent Magnet. *Chinese Journal of Physics*, 47, 5, 690-696, 2009. <http://PSROC.phys.ntu.edu.tw/cjp>.
- [66] S. B. Guner, S. Celik and M. Tomakin, The Investigation of Magnetic Levitation Performances of Single Grain YBCO at Different Temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 705, 247-252, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.134>.
- [67] M. Abdioglu, K. Ozturk, H. Gedikli, M. Ekici and A. Cansiz, Levitation and guidance force efficiencies of bulk YBCO for different permanent magnetic guideways. *Journal of Alloys and Compounds*, 630, 260-265, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.044>.





Nanoakışkanların elektriksel iletkenlik ve stabilitelerinin yapay sinir ağları ile modellenmesi: Kütleli oran ve sıcaklığa bağlı korelasyon türetilmesi

Modeling electrical conductivity and stability of nanofluids using artificial neural network: Derivation of correlation dependent on mass ratio and temperature

Ömer Genç^{1,*} 

¹ Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 51240, Niğde Türkiye

¹ Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, 51240, Niğde, Türkiye

Öz

Hazırlanma sürelerinin uzun olması ve termodinamik özelliklerinin belirlenmesinin zahmetli olması nanoakışkan çalışmalarını yapay zekâ destekli modelleme çalışmalarına yönlendirmiştir. Bununla birlikte yapılan modelleme çalışmaları ağırlıklı olarak ısı iletkenlik ve viskozite üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, nanoakışkan çalışmalarında genellikle ihmal edilen stabilite ve elektriksel iletkenlik göz önüne alınarak, %0.1-%3 kütleli oran ve 20°C-70°C sıcaklık aralığındaki MgO/EG nanoakışkanların pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyelini tahmin etmek için bir yapay sinir ağları modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen modelin MSE ve R² değeri sırasıyla 0.011118 ve 0.99987 iken, pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için ortalama mutlak MoD değerleri ise sırasıyla %0.11, %0.78 ve %0.74 olarak belirlenmiştir. Bahsi geçen bu performans parametreleri geliştirilen ağı yüksek performanslı olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca model verileri kullanılarak literatürde ilk defa bu üç özellik için de geçerli, katsayıları birbirinden farklı ortak bir korelasyon ortaya konulmuştur. Yeni korelasyonun pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için ortalama mutlak MoD değerleri sırasıyla %0.35, %2.08 ve %1.54'tür. Deneysel veriler ile mutlak % hata değerlerini ortaya çıkaran bu değerler yeni korelasyonun yüksek doğrulukta tahmin yeteneğini ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Nanoakışkan, Stabilite, Zeta potansiyeli, Elektriksel iletkenlik, Yapay sinir ağları

1 Giriş

Isı transfer uygulamalarında soğutucu akışkanlardan beklenen temel özellik yüksek termal iletkenlik ve düşük viskozitedir. Soğutucu akışkan olarak genellikle su kullanıldığı göz önüne alındığında bu iki özellik üzerinde herhangi bir değişikliğin çok da mümkün olmadığı ortadadır. Daha yüksek termal iletkenlik veya daha düşük viskozite için soğutucu akışkanın tamamen değiştirilmesi gerekmektedir. 90'lı yıllarda Choi [1] tarafından gündeme getirilen nanoakışkanlar, temel akışkan (genellikle su) içerisine nano boyutta partiküller eklenmesi ile elde edilen ve termal iletkenliği ve viskozitesi genellikle temel akışkana göre

Abstract

The lengthy preparation times and the laborious process of determining their thermophysical properties have directed nanofluid studies towards artificial intelligence-supported modeling efforts. Moreover, these modeling studies have primarily focused on thermal conductivity and viscosity. In this study, considering the often neglected aspects of stability and electrical conductivity in nanofluid research, an artificial neural network model was developed to predict the pH, electrical conductivity, and zeta potential of MgO/EG nanofluids within a mass ratio range of 0.1%-3% and a temperature range of 20°C-70°C. The MSE and R² values of the developed model are 0.011118 and 0.99987, respectively, while the mean absolute percentage deviations (MAPD) for pH, electrical conductivity, and zeta potential are determined to be 0.11%, 0.78%, and 0.74%, respectively. These performance parameters revealed that the developed network is high-performance. Additionally, for the first time in the literature, a common correlation with different coefficients for these three properties was established using the model data. The new correlation has mean absolute percentage deviations of 0.35%, 2.08%, and 1.54% for pH, electrical conductivity, and zeta potential, respectively. These values, which reveal the absolute % error values with experimental data, reveal the high accuracy prediction ability of the new correlation.

Keywords: Nanofluid, Stability, Zeta potential, Electrical conductivity, Artificial neural networks

yüksek yeni bir akışkan olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanoakışkanların temel akışkana göre daha yüksek termal iletkenlik [2-5] ve viskoziteye [6-8] sahip olduğu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Nanoakışkanların temel akışkana göre yüksek termal iletkenlik göstermeleri istenen bir durum iken yüksek viskoziteye sahip olmaları pompalama gücünde artışa sebep olacağından arzu edilen bir durum değildir. Literatürde mevcut olan nanoakışkan çalışmalarının büyük bir kısmı bu iki temel özelliğin belirlenmesi, optimizasyonu veya modellenmesi üzerinedir [9-13].

Herhangi bir nanoakışkanın bir ısı transfer uygulamasında uzun süreli kullanılabilmesi için

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: omergenç@ohu.edu.tr (Ö. Genç)

Geliş / Received: 14.05.2024 Kabul / Accepted: 10.06.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1483840

nanoakışkan stabilitesinin uygun bir değerinde olması zorunludur. Stabil olmayan bir nanoakışkanın yüksek termal iletkenliğe ve/veya düşük viskoziteye sahip olması uygulamada kullanımı açısından hiçbir anlam ifade etmemektedir [14]. Stabilite en basit olarak, temel akışkan içerisine eklenen nano boyuttaki partiküllerin akışkan içerisinde homojen dağılımını ifade eden bir özellik olarak açıklanabilir. Literatürde nanoakışkanların stabiliteyi yüzey aktif madde kullanımı [15-17] ve/veya nanoakışkanın pH değişimi [18-20] ile ayarlanabilmekte, sedimentasyon [21-23] ve/veya zeta potansiyel [24-26] ölçümleri ile de belirlenebilmektedir. Singh ve ark. [27], yüzey aktif madde olarak PVP kullanarak etanol bazlı bir Ag-nanoakışkan hazırlamışlar ve stabilitesini sedimentasyon yöntemi incelemişlerdir. Söz konusu nanoakışkanın 1 ay boyunca çökme belirtisi göstermediğini belirlemişlerdir. Lee [28], Al₂O₃ ile farklı pH değerlerine sahip nanoakışkanlar üzerinde çalışmıştır. Deneyler, nanoakışkanların pH değeri 1.7 olduğunda, çökelti halindeki partikül boyutunun %18 azaldığını, pH değeri 7.66 olduğunda ise çökelti halindeki partikül boyutunun %51 arttığını göstermiştir. Daha fazla partikülün pH 7.66 değerinde bir araya gelmesine elektriksel itme kuvvetindeki azalmanın sebep olduğunu bildirmişlerdir. Nanoakışkanın pH değeri ile zeta potansiyel değeri dolayısıyla stabilitesi birbiriyle ilişkilidir. pH değerinin zeta potansiyel değeri (stabilite) üzerindeki etkisi birçok araştırmacı tarafından da rapor edilmiştir [29-31].

Nanoakışkan çalışmalarında son yıllara kadar göz ardı edilen özellik ise elektriksel iletkenliktir. Elektronik cihazların soğutulması, batarya soğutma ve PEM yakıt pili soğutma gibi uygulamalarda nanoakışkan kullanımında nanoakışkanın elektriksel iletkenliğinin de göz önüne alınması sistem verimi açısından kaçınılmazdır. Ganguly ve ark. [32], partikül oranı ve sıcaklığın alümina bazlı nanoakışkanların elektriksel iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Partikül oranı ile elektriksel iletkenliğin lineer olarak arttığını fakat sıcaklık ile neredeyse hiçbir değişiklik olmadığını bildirmişlerdir. Luis ve Biswas [33] ise benzer şekilde TiO₂ nanoakışkanların partikül oranı ile elektriksel iletkenliğin lineer olarak arttığını ve yüksek iyon konsantrasyonları için anlamlı bir etkinin olmadığını gözlemlenmişlerdir. Örneğin; PEM yakıt pillerinde kullanılacak olan bir nanoakışkanın soğutma performansının yanı sıra elektriksel iletkenliğinin de dikkate alınması şarttır. Çünkü soğutucu olarak kullanılacak nanoakışkanların sürekli olarak PEM yakıt hücresinde taşınacak olan elektrik iyonlarına maruz kalması soğutucu akışkanın elektrolizine neden olabilmektedir. Birçok araştırmacı, PEM yakıt pilleri için kullanılacak soğutma sıvılarının maksimum elektriksel iletkenliğinin 5 S/cm olması gerektiğini önermiştir [34-36].

Nanoakışkan çalışmalarında termal iletkenlik, viskozite, özgül ısı, yoğunluk, stabilite, elektriksel iletkenlik gibi göz önüne alınması gereken çok sayıda parametre olması ve deneysel çalışmaların uzun zaman gerektirmesi araştırmacıları teorik çalışmalara yönlendirmektedir. Literatürde nanoakışkanların termodinamik özelliklerinin (termal iletkenlik, viskozite, özgül ısı ve yoğunluk) tahmini için birçok matematiksel model önerilmiştir. Fakat stabilite ve elektriksel iletkenlik ile ilgili sınırlı sayıda model

mevcuttur. Modelleme çalışmalarında günümüzde popüler olan yaklaşım yapay sinir ağları (YSA) ile modelleme yaklaşımıdır. Yapay sinir ağları aynı anda çok sayıda girdi ve çıktı arasında sahip olduğu gelişmiş algoritmalar sayesinde oldukça yakın tahminler ortaya koyabilen bir modelleme yöntemidir. Nanoakışkanlar ile ilgili de çok sayıda YSA modelleme çalışması mevcuttur. Papari ve ark. [10], tek duvarlı karbon nanotüplerin ve çok duvarlı karbon nanotüplerin yağ, su ve etilen glikol içinde kullanılması ile elde edilen farklı nanoakışkanların termal iletkenliklerini tahmin etmek için yapay sinir ağı yöntemini kullanmışlardır. Tahmin edilen veriler ile deneysel veriler arasındaki iyi bir uyum olduğu gözlemlenmiştir. Hojjat ve ark. [11] ise Al₂O₃, TiO₂ ve CuO nanoparçacıklarının kütlece %0.5 karboksimetil selüloz (CMC) sulu çözeltisindeki termal iletkenliğini üç katmanlı ileri beslemeli bir yapay sinir ağı kullanarak modellemişlerdir. Nanoparçacık hacim oranı ve sıcaklığa bağlı termal iletkenlik tahmini için yapay sinir ağı modelleri önermişlerdir. Önerilen modellerin deneysel veriler ile iyi bir uyum içinde olduğunu bildirmişlerdir. Longo ve ark. [37] sıcaklık, nanopartikül hacim oranı, nanopartikül çapı ve nanopartikül termal iletkenliğini girdi parametreleri olarak ele alıp Al₂O₃-su ve TiO₂-su nanoakışkanların termal iletkenliğini tahmin etmek için iki farklı yapay sinir ağı modeli sunmuşlardır. Her iki model de tahmin edilen verilerin deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte 4 girişli modelin daha iyi performans gösterdiğini rapor etmişlerdir. Esfe ve ark. [38] deneysel verileri yapay sinir ağları ile modelleyerek MgO/EG (Etilen Glikol) nanoakışkanların termal iletkenliğini modellemişlerdir. MgO/EG nanoakışkanların termal iletkenliğini tahmin etmek için beslemeli çok katmanlı algılayıcı bir yapay sinir ağı kullanmışlardır. Giriş parametreleri olarak hacim oranı, parçacık boyutu ve sıcaklığı dikkate almışlar ve tahmin edilen sonuçların deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi nanoakışkanların termodinamik özelliklerinin modellenmesi ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen stabilite ve elektriksel iletkenlik ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, MgO/EG nanoakışkanın farklı kütle oran ve sıcaklık için pH, zeta potansiyeli ve elektriksel iletkenliği yapay sinir ağları ile modellenmiştir. MSE (en küçük kareler yöntemi) ve R² performans parametreleri göz önüne alınarak çok katmanlı ağ modeli için en uygun nöron sayıları belirlenmiştir. Ek olarak, model verileri kullanılarak MgO/EG nanoakışkanların pH, zeta potansiyeli ve elektriksel iletkenliği için kütle oran ve sıcaklığa bağlı yeni bir korelasyon önerilmiştir.

2 Verilerin toplanması

Çalışmada kullanılan veriler Adio ve ark. [39] tarafından yapılmış olan deneysel çalışmadan alınmıştır. 5 farklı kütle oranında (%0.1, %0.5, %1, %2, %3) hazırlanan 20 nm boyutundaki MgO partikülleri kullanılarak üretilen MgO/EG nanoakışkanların 11 farklı sıcaklık değeri (20-70°C) için pH ve elektriksel iletkenlikleri ölçülen bu çalışmada zeta potansiyel değerleri sadece 4 farklı pH için ölçülmüştür. 11

farklı sıcaklık değerine karşılık gelen zeta potansiyel verilerini elde edebilmek için öncelikle eğri uydurma yöntemi ile R^2 'si 0.9843 olan ve **Denklem 1**'de verilen eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik kullanılarak arzu edilen pH'lara karşılık gelen zeta potansiyelleri hesaplanmıştır. **Tablo 1**'de farklı kütle oran ve sıcaklığa karşılık gelen pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel verileri listelenmiştir.

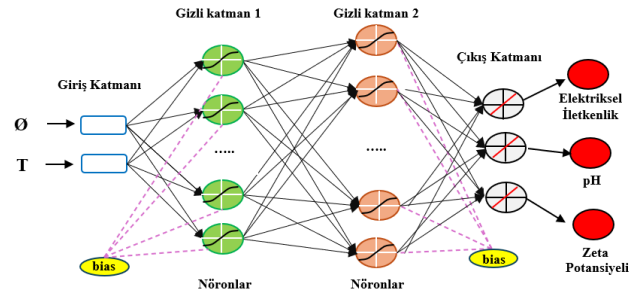
Tablo 1. YSA model çalışmasında kullanılan veriler

Kütle oran (%)	Sıcaklık (°C)	pH	Elektriksel iletkenlik (µs/cm)	Zeta potansiyeli (mV)
0.1	20	9.71	2.77	34.29
0.1	25	9.65	3.00	35.61
0.1	30	9.55	3.17	37.64
0.1	35	9.42	3.45	40.28
0.1	40	9.31	3.78	42.51
0.1	45	9.23	4.28	44.05
0.1	50	9.18	4.84	45.16
0.1	55	9.14	5.73	45.83
0.1	60	9.10	6.80	46.73
0.1	65	9.07	8.03	47.39
0.1	70	9.03	8.92	48.06
0.5	20	10.22	6.24	24.08
0.5	25	10.13	6.69	25.85
0.5	30	9.98	7.08	28.96
0.5	35	9.87	7.47	31.19
0.5	40	9.76	7.98	33.42
0.5	45	9.60	8.59	36.52
0.5	50	9.50	9.20	38.51
0.5	55	9.38	9.82	40.95
0.5	60	9.25	10.66	43.63
0.5	65	9.16	11.22	45.41
0.5	70	9.09	11.94	46.94
1	20	10.38	8.26	20.77
1	25	10.29	8.70	22.54
1	30	10.15	9.43	25.40
1	35	10.04	9.76	27.63
1	40	9.91	10.27	30.32
1	45	9.78	11.10	32.96
1	50	9.70	11.66	34.53
1	55	9.53	12.06	38.05
1	60	9.39	12.62	40.74
1	65	9.28	13.12	42.97
1	70	9.18	13.56	45.16
2	20	10.44	11.10	19.65
2	25	10.29	11.72	22.54
2	30	10.17	12.34	24.98
2	35	10.02	13.01	28.08
2	40	9.88	13.56	30.98
2	45	9.75	14.01	33.63
2	50	9.60	14.40	36.52
2	55	9.46	14.35	39.41
2	60	9.32	14.40	42.27
2	65	9.19	14.63	44.95
2	70	9.12	14.91	46.28
3	20	10.93	13.12	9.65
3	25	10.80	14.01	12.33
3	30	10.71	14.96	14.11
3	35	10.57	15.58	16.97
3	40	10.39	16.47	20.52
3	45	10.24	17.20	23.62
3	50	10.12	17.64	26.10
3	55	9.92	17.87	30.07
3	60	9.81	18.10	32.30
3	65	9.67	17.99	35.20
3	70	9.54	17.37	37.84

$$Zeta\ potansiyeli = 230.79973 - 20.2313 * pH \quad (1)$$

3 Yapay sinir ağları modeli

Bu çalışmada, MgO/EG nanoakışkanı için literatürde mevcut olan [39], sıcaklık ve kütle oranına bağlı deneysel pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel verileri kullanılarak bir YSA modeli geliştirilmiştir. Yapay sinir ağları basitlikleri, verileri hızlı işlemeleri ve mühendislik görevlerini kolaylaştırmaları gibi avantajlarını kullanarak giriş ve çıkış değişkenleri arasında doğrusal olmayan fonksiyonların eşleştirilmesi için bir araç sağlarlar. Bir giriş, bir çıkış ve en az bir gizli katmandan oluşan çok katmanlı algılayıcı (MLP) mimari yapılar YSA'larda yaygın olarak kullanılan mimari yapı olarak öne çıkmaktadır. MLP mimarisine sahip ağlar, çok katmanlı yapıları nedeniyle yüksek öğrenme kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada MLP mimarisine sahip bir YSA modeli tercih edilmiştir. Geliştirilen ağın mimari yapısı Şekil 1'de verilmiştir. MgO kütle oranı ve sıcaklığı, çıkış katmanındaki pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyelini tahmin etmek için giriş parametreleri olarak tanımlanmıştır. MLP ağları tipik olarak nöronlar olarak bilinen ve modelin tahmin kapasitesini önemli ölçüde etkileyen hesaplama birimlerinden oluşan gizli katmanlar içerir. Gizli katmanların ve nöronların sayısı modelin tahmin doğruluğunun belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar. Modelin performansı değerlendirilerek en uygun konfigürasyonlar belirlenir. Elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli tahmini için geliştirilen ağda iki gizli katman tercih edilmiş ve her iki gizli katmanda da 10 ila 15 arasında değişen çeşitli nöron kombinasyonları test edilmiştir. Ağ eğitimi için en düşük ortalama karesel hatayı (MSE) ve en yüksek R^2 değerini veren kombinasyon gizli katmanlardaki nöron sayılarının belirlenmesinde kullanılmıştır.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan ağın şematik yapısı

YSA modelleme çalışmalarında eğitim, test ve doğrulama amaçlı yeterli miktarda verinin, doğru oranlarda uygun şekilde gruplandırılmış olması esastır. Bu çalışmada MgO/EG nanoakışkanın pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyelini %0.1-3 kütle oran aralığında ve 20-70 °C sıcaklık aralığında tahmin etmek için toplam 55 deneysel veri noktası kullanılmıştır. Literatürdeki YSA çalışmaları incelendiğinde eğitim için %70, test için %15 ve doğrulama verileri için %15 dağılım oranının yüksek performans sağladığı görülmektedir [24, 40]. Bu nedenle bu çalışmada veri gruplaması için bu oranlar tercih edilmiştir. Eğitim için Levenberg-Marquardt (LM) algoritması kullanılırken, gizli katman ve çıkış katmanları için sırasıyla Tan-Sig (**Denklem**

2) ve Purelin (Denklem 3) transfer fonksiyonları kullanılmıştır.

$$\text{TanSig}(x) = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad (2)$$

$$\text{purelin}(x) = x \quad (3)$$

Geliştirilen YSA modelinin performansı literatürde yaygın olarak kullanılan performans kriterleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel ve YSA modeli arasındaki hata oranını veren sapma marjı (MoD), performans göstergesi olarak seçilen belirleme katsayısı (R^2) ve ortalama karesel hata (MSE) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}(i)} - X_{\text{ANN}(i)})^2 \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}(i)} - X_{\text{ANN}(i)})^2}{\sum_{i=1}^N (X_{\text{exp}(i)})^2} \quad (5)$$

$$\text{MoD} (\%) = \left[\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{ANN}}}{X_{\text{exp}}} \right] \times 100 \quad (6)$$

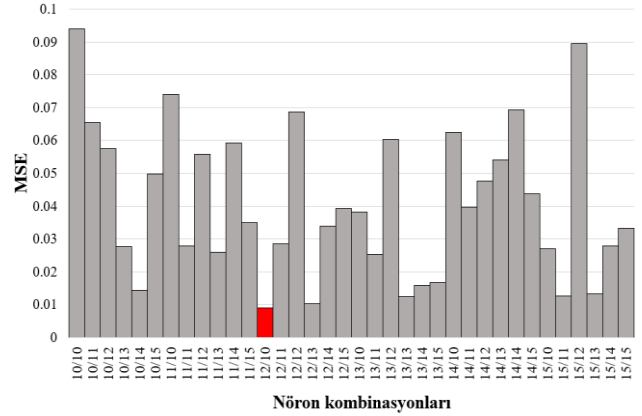
4 Bulgular ve tartışma

Nanoakışkanların termofiziksel özellikleri ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen elektriksel iletkenlikleri ve stabiliteleri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca bu özelliklerin tahmini için geliştirilen korelasyon sayıları da oldukça yetersizdir. Bu nedenle, bu çalışmada farklı kütle oranlarıdaki MgO/EG nanoakışkanların kütle oran ve sıcaklığa bağlı deneysel pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel ölçümleri kullanılarak yüksek performanslı bir YSA modeli geliştirilmiştir. Daha sonra model verileri kullanılarak bu özelliklerin tahmini için farklı katsayılarla sahip ortak bir korelasyon önerilmiştir.

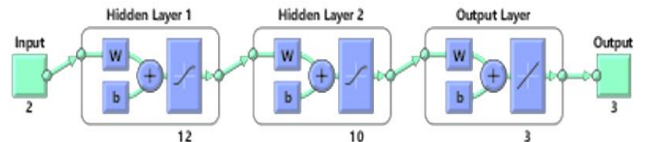
Çok katmanlı bir YSA modeli geliştirilirken dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri gizli katmanlardaki nöron sayılarının optimize edilmesidir. Bu nedenle öncelikle çalışılan 2 gizli katmanda da 10 ile 15 nöron sayısı arasındaki tüm kombinasyonlar denenmiştir. En uygun nöron kombinasyonunun belirlenmesinde ağın MSE değeri dikkate alınmıştır. Şekil 2’de çalışılan tüm nöron kombinasyonlarına ait MSE değerleri verilmiştir. Şekil 2’de kırmızı sütun olarak gösterilen ve birinci gizli katmanda 12, ikinci gizli katmanda 10 nöron sayısına sahip en iyi performansı veren ağın MSE değeri 0.011118 olarak belirlenmiştir. Bu nöron kombinasyonlarına sahip ağın yapısı da Şekil 3’te sunulmuştur.

En uygun YSA modelinin belirlenmesinde dikkate alınan diğer bir parametre ise R^2 değeridir. Yukarıda bahsedilen en düşük MSE değerine sahip 12/10 nöron sayılarına sahip ağın R^2 değeri 0.99987 olarak elde edilmiştir. R^2 değerinin 1’e olan yakınlığı ve düşük MSE değerleri YSA modelleme çalışmalarında ağın performansının yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada elde edilen MSE ve R^2 değerleri göz önüne alındığında ağın performansının yüksek olduğu

ortadadır. Fakat, diğer bir değerlendirme kriteri olan ve gerçek değerler ile modelin çıktı değerleri arasındaki yüzde hatayı veren MoD değerlerini de incelemek YSA çalışmalarında uygulanan genel bir yaklaşımdır. Şekil 4(a), (b) ve (c)’de sırasıyla pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için toplam 55 farklı veri noktası için MoD değerleri verilmiştir. pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için maksimum mutlak MoD değerleri sırasıyla %0.85, %3.52 ve %5.54 iken ortalama mutlak MoD değerleri ise yine sırasıyla %0.11, %0.78 ve %0.74 olarak belirlenmiştir. Özellikle ortalama mutlak MoD değerleri göz önüne alındığında mevcut ağın çıkış değerlerini başarılı bir şekilde tahmin yeteneği gösterdiği ortadadır.

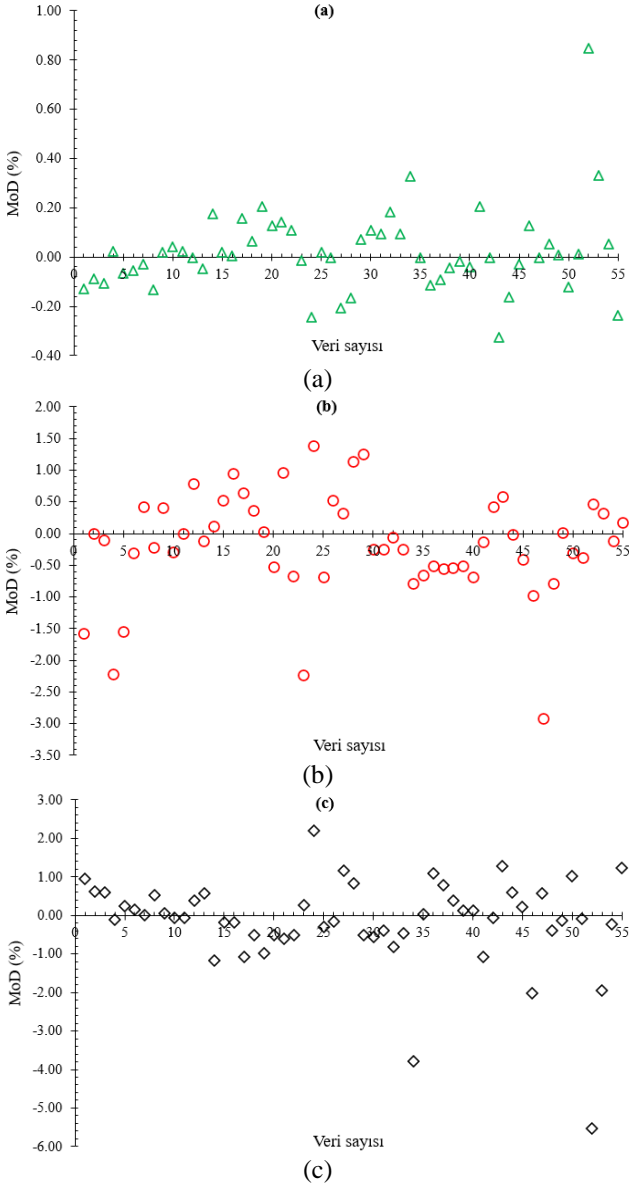


Şekil 2. Gizli katmandaki nöron sayısı kombinasyonlarına bağlı MSE değişimi



Şekil 3. En uygun ağ yapısı

Yapay sinir ağları, modelleme sonucu giriş ve çıkış parametreleri arasındaki ilişkiyi ortaya koyan bağıntılar ortaya koyabilmektedir. Fakat bu bağıntılar oldukça uzun ve karmaşık ifadelerden oluşmakta ve pratikte kullanımı neredeyse imkansız olmaktadır. Bu durum parametreler arasındaki bağıntıyı veren kullanışlı, basit korelasyonlar elde edebilmenin önemini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, yüksek tahmin becerisine sahip bir korelasyon ortaya koyabilmek için mevcut deneysel verilerin ara değerlerinin de düzgün bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, öncelikle Tablo 1’de verilen kütle oran ve sıcaklık verilerinin ara değerlerine karşılık gelen pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli verilerini tahmin edebilmek adına kütle oran değeri 0.1 artışla %0.1 ile %3 arasında sıcaklık ise 1°C artışla 20°C ile 70°C arasında artırılmıştır. Kütle oran için toplamda 5 olan veri sayısı 30’a, sıcaklık için ise toplamda 11 olan veri sayısı 51’e artırılmıştır. Bu iki toplam veri sayısının kombinasyonları sonucu toplamda 1530 farklı senaryo için çıkış verileri olan pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyelinin tahmin sonuçları geliştirilen ağdan istenmiştir.



Şekil 4. pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve zeta potansiyeli (c) için MoD değişimleri

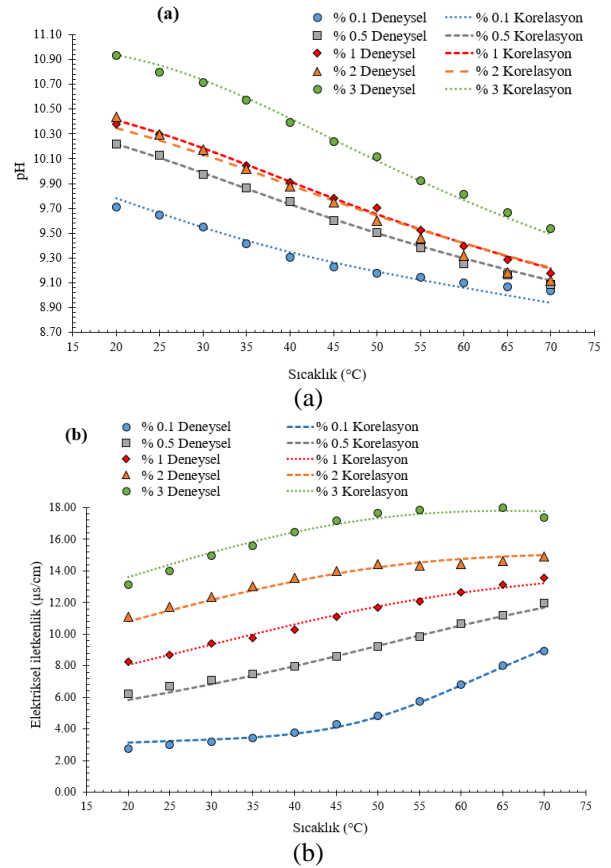
1530 farklı durum için çıkış verileri elde edildikten sonra eğri uydurma metodu ile hem pH hem elektriksel iletkenlik hem de zeta potansiyeli için geçerli, katsayıları birbirinden farklı fakat ortak bir korelasyon elde edilmiştir. Elde edilen korelasyon Denklem 7’de katsayılar ise Tablo 2’de sunulmuştur. Elde edilen denklemin pH için R² değeri 0.99232 iken, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için sırasıyla 0.99722 ve 0.99579 olarak belirlenmiştir. Elde edilen korelasyonun deneysel veriler ile uyumu Şekil 5(a-c)’de verilmiştir. Şekil 5(a)’da pH’ın hem deneysel hem de korelasyon verilerinin farklı kütle oranlarında sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Deneysel ve korelasyon verileri oldukça uyumlu olmakla beraber max mutlak MoD ve ortalama mutlak MoD değerleri sırasıyla %1.41 ve %0.35 olarak belirlenmiştir. Şekil 5(b)’de ise elektriksel iletkenlik değerlerinin deneysel ve korelasyon sonuçları sunulmuştur. Elektriksel iletkenlik için max mutlak MoD ve ortalama

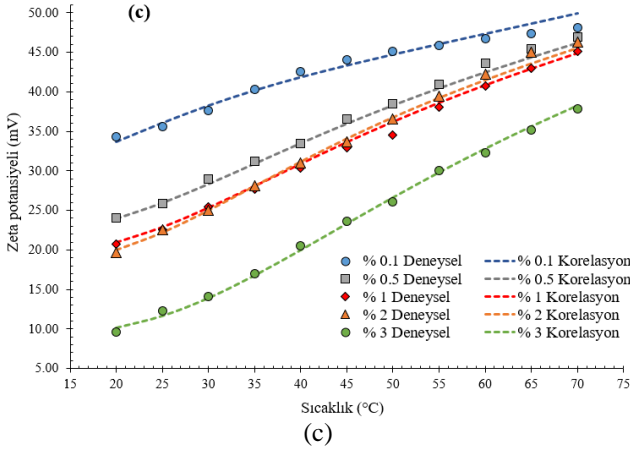
mutlak MoD değerleri sırasıyla %12.79 ve %2.08 olarak belirlenmiştir. Her ne kadar max sapma oranı yüksek olsa da ortalama sapma oranı oldukça düşüktür. Zeta potansiyel değerinin deneysel ve korelasyon uyumu ise Şekil 5(c)’de verilmiştir. Zeta potansiyelinin max mutlak MoD değeri %5.22 iken ortalama mutlak MoD değerleri %1.54’tür. Bu sapma oranları dikkate alındığında elde edilen korelasyonun %0.1-%3 kütle oran ve 20°C-70°C sıcaklık aralığındaki MgO/EG nanoakışkanların pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel verilerini tahminde oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

$$y = \frac{A_0 + A_1 * \phi + A_2 * T + A_3 * T^2 + B_0 * T^3}{1 + B_1 * \phi + B_2 * \phi^2 + B_3 * \phi^3 + C_0 * T + C_1 * T^2} \quad (7)$$

Tablo 2. pH, ısı iletkenlik ve zeta potansiyeli için sabitler

pH				
A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	B ₀
10.12337	0.45643	-0.27005	0.00516	-6.92E-06
B ₁	B ₂	B ₃	C ₀	C ₁
-0.07226	0.08072	-0.01736	-0.02443	4.70E-04
Elektriksel İletkenlik				
A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	B ₀
1.97865	5.3574	-0.02489	-0.00122	2.37E-05
B ₁	B ₂	B ₃	C ₀	C ₁
0.24509	0.06295	-0.02074	-0.0293	2.75E-04
Zeta Potansiyeli				
A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	B ₀
27.93936	-3.04127	-0.66068	0.01529	2.81E-04
B ₁	B ₂	B ₃	C ₀	C ₁
0.98729	-0.80036	0.18638	-0.04027	9.77E-04





Şekil 5. pH (a), elektriksel iletkenlik (b) ve zeta potansiyeli (c) için deneysel ve korelasyon sonuçlarının karşılaştırmaları

5 Sonuçlar

MgO/EG nanoakışkanların pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel gibi önemli fiziksel özelliklerini inceleyen bu çalışma, deneysel verilerin YSA kullanılarak modellenmesi ve sıcaklık ile kütle oranına bağlı korelasyon elde edilmesi üzerine odaklanmıştır. Yapay sinir ağları, karmaşık veri setlerinden anlamlı ilişkiler çıkarma konusunda güçlü bir araç olarak kullanılmıştır. Literatürde nanoakışkanların termofiziksel özelliklerini (ısı iletkenlik, viskozite, özgül ısı ve yoğunluk) sıcaklığa ve kütle oranına bağlı olarak tahmin eden birçok model bulunmaktadır. Bu çalışmada nanopartiküllerin temel akışkan içerisindeki homojen dağılımını ve nanoakışkanların uygulamada kullanım sürelerini belirleyen stabilite etkisi ve çoğu nanoakışkan çalışmalarında göz ardı edilen elektriksel iletkenlik etkisi öne çıkarılmıştır. Çalışma kapsamında %0.1-%3 kütle oran ve 20°C-70°C sıcaklık aralığındaki MgO/EG nanoakışkanların deneysel pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel verileri yapay sinir ağları ile modellenmiştir. Model sonuçları kullanılarak bu üç özellik için de geçerli, katsayıları birbirinden farklı ortak bir korelasyon ortaya koyulmuştur. Elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır:

- Çok katmanlı YSA modelinde 2 gizli katmanda 10 ile 15 nöron sayısı arasındaki tüm kombinasyonlar denenmiş ve en iyi sonucu ilk gizli katmanda 12, ikinci gizli katmanda 10 nöron sayısına sahip ağ vermiştir. Performansı en yüksek ağın MSE değeri 0.011118 iken R^2 değeri 0.99987 olarak belirlenmiştir.
- pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için maksimum mutlak MoD değerleri sırasıyla %0.85, %3.52 ve %5.54 iken ortalama mutlak MoD değerleri ise yine sırasıyla %0.11, %0.78 ve %0.74 olarak belirlenmiştir.
- %0.1-%3 kütle oran ve 20°C-70°C sıcaklık aralığındaki MgO/EG nanoakışkanların pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyel verilerini tahmin etmek için bu üç özellik için de geçerli, katsayıları birbirinden farklı ortak bir korelasyon ortaya koyulmuştur.

- Elde edilen korelasyonun pH için R^2 değeri 0.99232 iken, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için sırasıyla 0.99722 ve 0.99579 olarak belirlenmiştir.
- Yeni korelasyonun pH, elektriksel iletkenlik ve zeta potansiyeli için max mutlak MoD ve ortalama mutlak MoD değerleri sırasıyla %1.41-%0.35, %12.79-%2.08 ve %5.22-%1.54 olarak belirlenmiştir.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %5

Kaynaklar

- [1] S.U. Choi and J.A. Eastman, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 1995.
- [2] T.-K. Hong, H.-S. Yang and C. Choi, Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids, Journal of Applied Physics, 97, 064311, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1861145>
- [3] M. Abareishi, E.K. Goharshadi, S.M. Zebarjad, H.K. Fadafan and A. Youssefi, Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe₃O₄ nanofluids. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 3895-3901, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.016>
- [4] H. Zhu, C. Zhang, S. Liu, Y. Tang and Y. Yin, Effects of nanoparticle clustering and alignment on thermal conductivities of Fe₃O₄ aqueous nanofluids. Applied Physics Letters, 89, 023123, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2221905>
- [5] A. Karimi, S.S.S. Afghahi, H. Shariatmadar and M. Ashjaee, Experimental investigation on thermal conductivity of MFe₂O₄ (M= Fe and Co) magnetic nanofluids under influence of magnetic field. Thermochimica Acta, 598, 59-67, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.10.022>
- [6] L.S. Sundar, M.K. Singh and A.C. Sousa, Enhanced heat transfer and friction factor of MWCNT-Fe₃O₄/water hybrid nanofluids. International Communications in Heat and Mass Transfer, 52, 73-83, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.01.012>
- [7] Q. Li, Y. Xuan and J. Wang, Experimental investigations on transport properties of magnetic fluids. Experimental Thermal and Fluid Science, 30, 109-116, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2005.03.021>
- [8] L.S. Sundar, E.V. Ramana, M. Singh and A. De Sousa, Viscosity of low volume concentrations of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. Chemical physics letters, 554, 236-242, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.042>
- [9] M. Afrand, D. Toghraie and N. Sina, Experimental study on thermal conductivity of water-based Fe₃O₄ nanofluid: development of a new correlation and modeled by artificial neural network. International Communications in Heat and Mass Transfer, 75, 262-

- 269, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.04.023>
- [10] M.M. Papari, F. Yousefi, J. Moghadasi, H. Karimi and A. Campo, Modeling thermal conductivity augmentation of nanofluids using diffusion neural networks. *International journal of thermal sciences*, 50, 44-52, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2010.09.006>
- [11] M. Hojjat, S.G. Etemad, R. Bagheri and J. Thibault, Thermal conductivity of non-Newtonian nanofluids: experimental data and modeling using neural network. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 1017-1023, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.039>
- [12] A.Y. Bhat and A. Qayoum, Viscosity of CuO nanofluids: experimental investigation and modelling with FFBP-ANN. *Thermochimica Acta*, 714, 179267, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179267>
- [13] X. Yang, A. Boroomandpour, S. Wen, D. Toghraie and F. Soltani, Applying Artificial Neural Networks (ANNs) for prediction of the thermal characteristics of water/ethylene glycol-based mono, binary and ternary nanofluids containing MWCNTs, titania, and zinc oxide. *Powder Technology*, 388, 418-424, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.04.093>
- [14] F. Sahin and O. Genç, Experimentally determining the thermal properties of NiFe₂O₄ magnetic nanofluid under suitable stability conditions: Proposal the new correlation for thermophysical properties. *Powder Technology*, 427, 118706, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118706>
- [15] A. Ghadimi and I.H. Metselaar, The influence of surfactant and ultrasonic processing on improvement of stability, thermal conductivity and viscosity of titania nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 51, 1-9, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.exptthermflusci.2013.06.001>
- [16] P.K. Das, N. Islam, A.K. Santra and R. Ganguly, Experimental investigation of thermophysical properties of Al₂O₃-water nanofluid: Role of surfactants. *Journal of Molecular Liquids* 237, 304-312, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.099>
- [17] G. Xia, H. Jiang, R. Liu and Y. Zhai, Effects of surfactant on the stability and thermal conductivity of Al₂O₃/de-ionized water nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 84, 118-124, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.05.004>
- [18] S. Umar, F. Sulaiman, N. Abdullah and S.N. Mohamad, Investigation of the effect of pH adjustment on the stability of nanofluid. *AIP conference proceedings: AIP Publishing*, 2018.
<https://doi.org/10.1063/1.5066987>
- [19] H. Zhang, S. Qing, Y. Zhai, X. Zhang and A. Zhang, The changes induced by pH in TiO₂/water nanofluids: Stability, thermophysical properties and thermal performance. *Powder technology*, 377, 748-759, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.09.004>
- [20] K. Cacia, F. Ordoñez, C. Zapata, B. Herrera, E. Pabón and R. Buitrago-Sierra, Surfactant concentration and pH effects on the zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123960, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123960>
- [21] X. Wei and L. Wang, Synthesis and thermal conductivity of microfluidic copper nanofluids. *Particuology*, 8, 262-271, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.03.001>
- [22] X. Li, D. Zhu and X. Wang, Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 310, 456-463, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.067>
- [23] S.U. Ilyas, R. Pendyala and N. Marneni, Settling characteristics of alumina nanoparticles in ethanol-water mixtures. *Applied Mechanics and Materials*, 372, 143-148, 2013. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.372.143>
- [24] F. Sahin, O. Genç, M. Gökçek and A.B. Çolak, An experimental and new study on thermal conductivity and zeta potential of Fe₃O₄/water nanofluid: Machine learning modeling and proposing a new correlation. *Powder Technology*, 420, 118388, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118388>
- [25] K. Suganthi and K. Rajan, Temperature induced changes in ZnO-water nanofluid: zeta potential, size distribution and viscosity profiles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 7969-7980, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.08.032>
- [26] V. Singh, A. Kumar, M. Alam, A. Kumar, P. Kumar and V. Goyat, A study of morphology, UV measurements and zeta potential of zinc ferrite and Al₂O₃ nanofluids. *Materials Today: Proceedings*, 59, 1034-1039, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.371>
- [27] A.K. Singh and V.S. Raykar, Microwave synthesis of silver nanofluids with polyvinylpyrrolidone (PVP) and their transport properties. *Colloid and Polymer Science*, 286, 1667-1673, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1932-9>
- [28] K. Lee, Y. Hwang, S. Cheong, L. Kwon, S. Kim and J. Lee, Performance evaluation of nano-lubricants of fullerene nanoparticles in refrigeration mineral oil. *Current Applied Physics*, 9, e128-e131, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.054>
- [29] X.-j. Wang and D.-s. Zhu, Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids. *Chemical Physics Letters*, 470, 107-111, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.035>
- [30] N. Ali, J.A. Teixeira and A. Addali, A review on nanofluids: fabrication, stability, and thermophysical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
<https://doi.org/10.1155/2018/6978130>

- [31] P.I. Soares, C.A. Laia, A. Carvalho, L.C. Pereira, J.T. Coutinho, I.M. Ferreira, C.M. Novo and J.P. Borges, Iron oxide nanoparticles stabilized with a bilayer of oleic acid for magnetic hyperthermia and MRI applications. *Applied Surface Science*, 383, 240-247, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.181>
- [32] S. Ganguly, S. Sikdar and S. Basu, Experimental investigation of the effective electrical conductivity of aluminum oxide nanofluids. *Powder Technology*, 196, 326-330, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.08.010>
- [33] L.B. Modesto-Lopez and P. Biswas, Role of the effective electrical conductivity of nanosuspensions in the generation of TiO₂ agglomerates with electrospray. *Journal of Aerosol Science*, 41, 790-804, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.04.010>
- [34] I. Zakaria, W. Mohamed, W. Azmi, A. Mamat, R. Mamat and W. Daud, Thermo-electrical performance of PEM fuel cell using Al₂O₃ nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 119, 460-471, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.11.137>
- [35] I. Zakaria, W. Azmi, A. Mamat, R. Mamat, R. Saidur, S.A. Talib and W. Mohamed, Thermal analysis of Al₂O₃-water ethylene glycol mixture nanofluid for single PEM fuel cell cooling plate: an experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 5096-5112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.041>
- [36] I. Zakaria, W. Mohamed, N. Azid, M. Suhaimi and W. Azmi, Heat transfer and electrical discharge of hybrid nanofluid coolants in a fuel cell cooling channel application. *Applied Thermal Engineering*, 210, 118369, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118369>
- [37] G.A. Longo, C. Zilio, E. Ceseracciu and M. Reggiani, Application of artificial neural network (ANN) for the prediction of thermal conductivity of oxide-water nanofluids. *Nano Energy*, 1, 290-296, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118369>
- [38] M. Hemmat Esfe, S. Saedodin, M. Bahiraei, D. Toghraie, O. Mahian and S. Wongwises, Thermal conductivity modeling of MgO/EG nanofluids using experimental data and artificial neural network. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 287-294, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4002-1>
- [39] S.A. Adio, M. Sharifpur and J.P. Meyer, Factors affecting the pH and electrical conductivity of MgO-ethylene glycol nanofluids. *Bulletin of Materials Science*, 38, 1345-1357, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1020-y>
- [40] G.L. Fan, A.S. El-Shafay, S.A. Eftekhari, M. Hekmatifar, D. Toghraie, A.S. Mohammed and A. Khan, A well-trained artificial neural network (ANN) using the trainlm algorithm for predicting the rheological behavior of water - Ethylene glycol/WO - MWCNTs nanofluid. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 131, 105857, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105857>





İnternet erişiminde yüksek hızlı veri transferi için GPON fiber dönüşüm teknolojileri ve uygulamaları üzerine bir araştırma

A research on GPON fiber conversion technologies and applications for high speed data transfer in internet access

Harun Ünüvar¹ , Asuman Savaşçihabeş^{2,*} 

¹ Türksat Uydu Haberleşme Kablo TV ve İşletme A.Ş., Headend Uzmanı, Ankara, Türkiye

² Nuh Naci Yazgan University, Electrical and Electronics Engineering Department, Kayseri, Türkiye

Öz

Haberleşme, teknolojinin gelişmesi ve küreselleşme ile büyük bir evrim geçirmiştir. Kullanıcılar, bilgiye erişme, eğitim, iş, eğlence ve daha birçok alanda iletişim teknolojilerinden faydalanmaktadır. Bilgi ve iletişim teknolojilerindeki hızlı gelişmeler ve bilgiye erişimde artan kullanıcı talepleri, iletişim altyapılarının sürekli olarak güncellenmesini ve optimize edilmesini gerektirmektedir. Bu çalışmada, geleneksel iletişim altyapılarının yetersizliği ile ortaya çıkan veri iletim sorunları ile bakır kabloların sınırlamaları vurgulanmaktadır. Geleneksel Hybrid Fiber-Coaxial (HFC) ve Radio Frequency Over Glass (RFOG) şebekelerinden fiber optik şebekelerine geçişin avantajları açıklanmaktadır. Bu çalışma ile hem iletişim altyapısında kullanılan GPON (Gigabit Passive Optical Network) gibi yeni teknolojilerin amaçları ve avantajlarının sunulması ve geleneksel şebekelerden GPON şebekelere dönüşüm sürecinin kullanıcı açısından sonuçlarını ile konunun literatüre kazandırılması hedeflenmiştir; hem de GPON pasif optik ağların toplumlar için yüksek veri hızı sağlarken ekonomik ve teknolojik avantajlar sunma potansiyeli belirtilmiş, fiber optik ağlar ile yüksek bant genişliği, uzun iletim mesafeleri ve elektromanyetik girişimlere direnç gibi avantajların yanı sıra hızlı, güvenilir ve sürdürülebilir iletişim hizmetlerinin desteklendiği vurgulanmıştır.

Anahtar kelimeler: GPON, HFC, RFOG, Veri hızı, Fiber optik haberleşme.

1 Giriş

Bilgi ve iletişim teknolojilerindeki hızlı evrim, iletişim altyapılarının sürekli olarak güncellenmesini ve optimize edilmesini gerektirmektedir. Bu bağlamda, geniş bant erişimini sağlayan ağ altyapıları, artan taleplere ve teknolojik gelişmelere ayak uydurabilmek için sürekli olarak revize edilmelidir [1-4]. Bu çalışma, Geleneksel Hibrit Fiber Koaksiyel (Hybrid Fiber-Coaxial, HFC) ve Radyo Frekans Üzerinden Optik Fiber (Radio Frequency Over Glass, RFOG) şebekelerinden Gigabit Pasif Optik Ağlar (Gigabit

Abstract

Communication has undergone a massive transformation with the development of technology and globalization in the last years. Users benefit from communication technologies in accessing information, education, business, entertainment and many other areas. Rapid developments in information and communication technologies and increasing user demands for accessing information require nonstop updating and optimization of communication infrastructures. In this study, data transmission problems arising from the inadequacy of traditional communication infrastructures and the limitations of copper cables are emphasized. The advantages of switching from traditional Hybrid Fiber-Coaxial (HFC) and Radio Frequency Over Glass (RFOG) networks to fiber optic networks are explained. With this paper; it is aimed to present the purposes and advantages of new technologies such as GPON (Gigabit Passive Optical Network) used in the communication infrastructure and to introduce the subject to the literature with the results of the transformation process from traditional networks to GPON networks for the user; the potential of GPON and GPON passive optical networks to provide economic and technological advantages while providing high data rates for societies was stated, and it was emphasized that fiber optic networks support fast, reliable and sustainable communication services, as well as advantages such as high bandwidth, long transmission distances and resistance to electromagnetic interference.

Keywords: GPON, HFC, RFOG, Data rate, Fiber optical communication.

Passive Optical Network, GPON) şebekelerine geçişin kullanıcı tarafındaki avantajlarının incelenmesini amaçlamaktadır.

HFC şebekeler, kablo televizyon ağlarında geniş bant erişimini sağlamak için geliştirilen bir teknolojidir. Ancak, HFC şebekelerinin kapasite sınırlamaları ve mevcut taleplerin ötesindeki ihtiyaçlar, daha gelişmiş ve yüksek kapasiteli ağ altyapılarına geçişi zorunlu kılmıştır. Bu noktada, GPON teknolojisi, optik fiber altyapısını kullanarak yüksek hızlı internet erişimi sağlayan ve geleceğin geniş bant

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ahabeş@nny.edu.tr (A. Savaşçihabeş)

Geliş / Received: 28.11.2023 Kabul / Accepted: 11.06.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1397325

taleplerini karşılamaya yönelik çözümler sunan bir potansiyele sahiptir.

RFOG şebekeler, fiber optik ağ altyapısını kablo televizyon ağlarına entegre eden bir teknoloji olarak ön plana çıkmaktadır. RFOG, yüksek kapasiteli fiber altyapısının getirdiği avantajları, kablo televizyon şebekelerinin mevcut altyapısıyla birleştirerek, hızlı ve etkili bir dönüşümü mümkün kılmaktadır.

Günümüzde, iletişim teknolojilerindeki hızlı evrim, geniş bant erişimini sağlayan ağ altyapılarının sürekli olarak geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. İnternet kullanımının artması, yüksek çözünürlüklü medya tüketimi, uzaktan çalışma ve diğer dijital hizmetlerin yaygınlaşması, iletişim altyapılarının daha yüksek kapasite ve hızlara ihtiyaç duymasına neden olmuştur. Bu ihtiyaçları karşılamak ve geleceğin geniş bant taleplerini öngörmek adına, fiber optik teknolojileri önemli bir rol oynamaktadır.

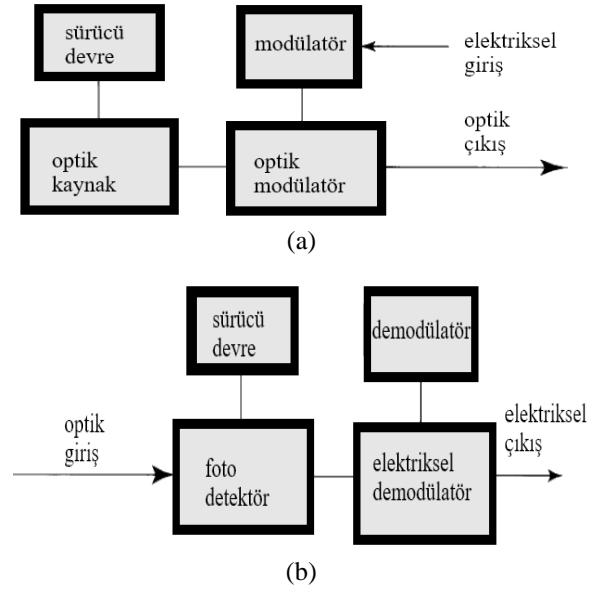
Bu bağlamda, Gigabit Passive Optical Network (GPON) şebekeleri, yüksek hızlı internet erişimini sağlamak ve geniş bant taleplerini karşılamak üzere tasarlanmış önemli bir iletişim altyapısıdır. GPON, optik fiber teknolojisinin sağladığı avantajları kullanarak geniş bant erişimi için etkili ve verimli bir çözüm sunmaktadır [5-6].

Bu çalışmada, HFC ve RFOG şebekelerinin GPON şebekelere dönüşümünü ele alarak, iletişim altyapılarında çağdaş bir evrimin nasıl sağlanabileceğini incelenmektedir. GPON teknolojisinin getirdiği avantajlar, bu dönüşümün potansiyel etkileri ve uygulama süreçleri bu çalışmanın merkezinde yer alacaktır. Bu dönüşüm projesi, iletişim endüstrisinde daha yüksek hızda, daha büyük kapasitede ve daha güçlü bir altyapıda geleceğin iletişim ihtiyaçlarına uygun çözümler sunma potansiyeline sahiptir.

2 Fiber optik iletişim ve HFC altyapısı

Fiber optik iletişimi oluşturan yapılardan gönderici bloğundaki optik verici, elektrik sinyalini optik forma dönüştürmek için kullanılmaktadır ve elde edilen optik sinyal ile taşıyıcı dalga modüle edilmektedir. Şekil.1(a)'da gösterilen optik vericide, tasarım maliyeti düşüktür ve optik sinyali optik fiberin giriş düzlemine maksimum verimlilikle odaklayan bir mikro lens kullanılır. Şekil.1(b)'de gösterilen optik alıcıda ise, optik fiberin çıkış ucunda alınan optik sinyal orijinal elektrik sinyaline dönüştürülmesi ile veri iletimi sağlanır. Burada optik alıcı yapısında yer alan kuplör, fotodetektör ve demodülatör ile optik sinyal iletilmektedir. Kuplör, alınan optik sinyali fotodetektöre odaklar ve demodülatör bloğunda FSK (frekans kaydırmalı anahtarlama) ve PSK (frekans kaydırmalı anahtarlama) modülasyonları üzerinden elektrik sinyalinin şiddetine bağlı olarak veriyi 1 veya 0 bitleri olarak tanımlayan bir karar devresi ile bu sistemin doğruluğu ölçülmektedir.

Optik fiber altyapısı üzerinden radyo frekansı sinyalleri taşımak için kullanılan bir teknolojiyi ifade eden RFOG ve HFC şebekeleri, iletişim operatörlerine geniş bant hizmetleri sunma konusunda önemli bir rol üstlenmiştir. Ancak, teknolojik ilerlemelerin etkisiyle, GPON gibi fiber optik temelli iletişim sistemleri, daha yüksek bant genişliği, düşük gecikme süreleri ve daha güvenilir bağlantılar sağlamak adına öne çıkmaktadır.



Şekil 1. Fiber optik iletişim blok şeması (a): Optik vericinin bileşenleri (b): Optik alıcı

GPON projelerine geçiş ile iletişim altyapısının daha etkin, verimli ve gelecekte kullanıcı taleplerine hazırlıklı hale getirme amacıyla yapılan iletişim altyapılarının dönüşüm süreci incelendiğinde, iletişim operatörlerinin müşterilere daha iyi hizmet sunma kapasitesini artırmak, ağ verimliliğini optimize etmek ve gelecekteki iletişim ihtiyaçlarına uyum sağlamak gibi avantajlar görülmektedir. Özellikle geniş bant bağlantılarının yaygınlaşması ve internetin temel bir iletişim aracı olarak benimsenmesiyle daha da hız kazanmıştır. Bu bağlamda, RFOG ve HFC projeleri, özellikle kablo TV ve geniş bant internet hizmetleri sağlayıcıları için önemli bir role sahiptir. Bu noktada, Gigabit Passive Optical Network gibi fiber optik çözümler, düşük gecikme süreleri, yüksek bant genişlikleri ve daha güvenilir bağlantılar sağlamaları nedeniyle öne çıkmaktadırlar. RFOG ve HFC tabanlı altyapılardan GPON tabanlı altyapılara geçişin teknik detaylarını, avantajlarını ve zorluklarını incelenirken öncelikle optik fiber altyapının tasarımı, cihazlar arası iletişim protokolleri, güç yönetimi ve ağ güvenliği gibi konular teknik bir bakış açısıyla ele alınmalıdır. Ayrıca, mevcut RFOG ve HFC altyapılarından GPON'a geçişin maliyet etkinliği, verimlilik artışı ve müşteri memnuniyeti üzerindeki etkilerinin incelenmesi için veri toplama ile başlayan ve etiket ve dokümantasyon ile tamamlanan sürecin özelliklerine yer vermek gerekmektedir. Bu süreç şunları kapsamaktadır [7-10]:

2.1 Veri toplama

Çalışmanın başlangıcında, mevcut HFC ve RFOG şebekelerinin performansını değerlendirmek için alan çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda, şebeke elemanlarından alınan teknik veriler, hız testleri ve altyapı değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir.

2.2 GPON altyapısının tasarımı

Dönüşüm projesinin temelini oluşturan GPON altyapısının tasarımı, mevcut şebeke topolojileri ve kullanıcı ihtiyaçları göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir. Fiber optik hatlar, optik splitters ve OLT (Optical Line Termination) ekipmanları belirlenmiş ve yerleştirilmiştir.

2.3 Donanım ve yazılım seçimi:

Dönüşüm projesinde kullanılan donanım ve yazılım bileşenleri titiz bir seçim sürecinden geçmiştir. GPON ekipmanları, standartlara uygunluğu ve performans kriterleri dikkate alınarak seçilmiş, yönetim yazılımları ve protokoller belirlenmiştir.

2.4 Uygulama ve test aşamaları

Dönüşüm süreci adım adım uygulanmıştır. Mevcut HFC ve RFOG şebekelerinden GPON'a geçiş sırasında yaşanabilecek kesintiler minimize edilmiş, yeni altyapının uyumluluğu test edilmiştir. Test aşamaları, hız, güvenilirlik ve kapasite üzerine odaklanmıştır.

2.5 Veri analizi ve karşılaştırma

Uygulama sonrasında toplanan veriler istatistiksel analiz yöntemleriyle değerlendirilmiş, HFC ve RFOG ile GPON şebekelerinin performansı karşılaştırılmıştır. Bu analiz, dönüşüm projesinin etkilerini açıklığa kavuşturmayı amaçlamaktadır.

2.6 Etiketleme ve dokümantasyon

Tüm altyapı değişiklikleri ve yapılan işlemler detaylı bir şekilde belgelenmiş ve ağ elemanları üzerinde uygun etiketleme yapılmıştır. Bu, gelecekteki bakım ve genişleme süreçlerini kolaylaştırmak amacıyla yapılmıştır. Bu bölümde belirtilen materyal ve metotlar, dönüşüm projesinin adımlarını ve bu adımların nasıl uygulandığını açıkça ortaya koymaktadır. Bu, çalışmanın bilimsel ve mühendislik standartlarına uygunluğunu sağlamak için önemlidir.

RFOG, fiber optik altyapı kullanarak yüksek bant genişliği sağlar. Böylece, daha fazla veri iletimi ve geniş bant hizmetlerinin desteklenmesini mümkün kılar. Fiber optik kabloların dış elektromanyetik girişimlere karşı dirençli olması RFOG sistemlerinin dış kaynaklı elektromanyetik girişimlere karşı korunaklı olmasını sağlar. Dolayısıyla Fiber optik iletim, elektromanyetik dalgalara karşı direnci nedeniyle dışarıdan müdahaleye karşı daha güvenli bir iletim sağlamış olur. Fiber optik altyapı, düşük sinyal kaybı ile verilerin uzun mesafeler boyunca iletilmesine olanak tanır. Ayrıca fiber optik kablolar, dış etkenlere karşı dayanıklıdır ve kopma, bükülme gibi durumlara karşı yüksek dirence sahiptirler. Fiber optik altyapı kurulumu maliyetlidir ve ilk şebeke kurulumunda RFOG sistemlerinin başlangıç

maliyetinin yüksek olmasına neden olabilir. Fiber optik kablo altyapısının bakımı, hasar gördüğünde onarımı zor ve maliyetli olabilir. RFOG sistemleri, optik altyapıda kullanılan cihazların bazıları için güç bağımlıdır. Kesinti durumlarında güç sağlanması gerekebilir. Mevcut olan bir fiber optik altyapının genişletilmesi ve yükseltilmesi bazen zor olabilir. RFOG sistemleri, koaksiyel kablo alternatiflerine göre daha karmaşık olabilir ve bu da kurulum ve yönetimde ek zorluklar getirebilir [11]. Ancak Bilgi Teknolojileri Ve İletişim Kurumu'nun verilerine göre 2018-2022 yılları arasında fiber abone sayısı %104 artarken fiber altyapı uzunluğundaki artış %45.7 olmuştur [12].

3 GPON fiber şebeke dönüşümü

HFC ve RFOG şebekelerden GPON şebekelere dönüşüm yapıldığında elde edilen sonuçlar ve bulgular, bir dönüşüm projesinin başarısını ve avantajlarını değerlendirmek için önemlidir. Bu tür bir dönüşümün ardından elde edilebilecek sonuçlara ve bulgulara dair potansiyel örnekler şunlardır:

3.1 Çoklu hizmet desteği:

GPON, ses, veri ve video gibi farklı hizmetleri destekleyebilir. Dönüşüm ile birlikte, daha geniş bir hizmet yelpazesi sunma kapasitesi artar.

3.2 Maliyet ve verimlilik artışı:

Dönüşüm projesi, uzun vadede işletme maliyetlerini düşürebilir. Optik fiberin sağladığı avantajlar, enerji verimliliği ve bakım kolaylığı gibi unsurları içerir.

3.3 Geleceğe uyumluluk:

GPON, yüksek bant genişliği ve ileri teknoloji desteğiyle gelecekteki geniş bant taleplerine uyumludur. Dönüşüm, altyapının gelecekteki teknolojik gelişmelere uyumlu hale getirilmesini sağlar.

3.4 Çevresel duyarlılık:

Optik fiberin kullanımı, daha az enerji tüketimi ve çevresel etki anlamında daha duyarlı bir altyapı sunabilir.

Bu avantajlara bakıldığında, GPON şebekelere geçişin potansiyel üstünlüğü vardır ancak, her dönüşüm projesi süreci ve sonuçlarının detaylı bir değerlendirmesi, projenin özel gereksinimlerine ve hedeflerine bağlı olarak yapılmalıdır. Bu hedefler arasında veri yükleme/indirme hızı, kapasite ve bant genişliği ile gecikme süreleri önem taşımaktadır. Sayısal hızlar açısından bakıldığında, HFC ve RFOG şebekelerde İndirme Hızı: 1 Gbps, Yükleme Hızı: 500 Mbps iken GPON şebekede İndirme Hızı: 2.5 Gbps ve Yükleme Hızı: 1 Gbps olmakta ve Dönüşüm, abonelere sunulan sayısal hızlarda belirgin bir artış getirerek indirme hızlarında %150'ye varan bir iyileşme sunmaktadır.

Tablo 1. HFC ve RFOG şebekelerin GPON şebekeye göre Ankara bölgesi performans karşılaştırması [11]

Şebeke Türü	İndirme Hızı	Yükleme Hızı	Band Genişliği	Kullanıcı başına düşen band genişliği	Elektromanyetik Girişim	Yaklaşık Gecikme Süresi	Performans
HFC	1 Gbps	500 Mbps	1 GHz	100 Mbps	Yüksek	20 ms	Orta Düzeyde
RFOG	1 Gbps	500 Mbps	1 GHz	100 Mbps	Yüksek	20 ms	Orta Düzeyde
GPON	2.5 Gbps	1 Gbps	2.5 GHz	1 Gbps	Orta Düzeyde	5 ms	Yüksek

Kapasite ve bant genişliği açısından bakıldığında HFC ve RFOG şebekede bant genişliği: 1 GHz olup kullanıcı başına düşen bant genişliği 100 Mbps seviyesindedir ve buna karşın GPON şebekelerde bant genişliği: 2.5 GHz olmakta ve kullanıcı başına düşen bant genişliği saniyede 1 Gb değerine ulaşmaktadır. Bu verilerden anlaşıldığı üzere GPON, daha geniş bant genişliği ile ağ kapasitesini artırarak kullanıcı başına düşen bant genişliğini önemli ölçüde yükseltmiştir.

Güvenilirlik açısından incelendiğinde elektromanyetik girişime karşın HFC ve RFOG yüksek güvenilir iken GPON elektromanyetik girişimlerden etkilenmektedir. Ancak daha yüksek doğrulukta veri iletimi sağlamaktadır. Optik fiber altyapısı, elektromanyetik girişime karşı direnç göstererek ağın güvenilirliğini önemli ölçüde artırır. Düşük gecikme süreleri ve yüksek performans açısından incelendiğinde ise HFC ve RFOG şebekelerin gecikme süresi 20 ms ve performansı orta düzeyde iken, GPON şebeke 5 ms gecikme süresi ile daha avantajlı iletişim sunmaktadır. Dolayısıyla, iletişim alt yapısında optik fiberin kullanımı, düşük gecikme süreleri ve yüksek performanslı iletişim sağlayarak interaktif uygulamalarda önemli bir gelişme sağlamaktadır. **Tablo.1.**'de performans parametreleri üzerinden şebekelerin karşılaştırılması sunulmuş olup bu parametreler, Ankara Bölgesi için HFC ve RFOG şebekelerinden GPON şebekelerine dönüşümün teknik sonuçlarını belirtmek üzere yaklaşık sayısal veri örnekleri ile açıklamaktadır[11].

4 RFOG ve GPON performans analizleri

Telekomünikasyon altyapılarında yaşanan hızlı teknolojik değişim, geniş bant hizmetlerinin artan talebi ve daha yüksek hızlı internet ihtiyacı, iletişim altyapılarının sürekli olarak güncellenmesini gerektirmektedir. Bu kapsamda, Radyo Frekans Üzerinden Optik Fiber (RFOG) ve Hibrit Fiber Koaksiyel (HFC) projeleri, kablo TV ve geniş bant internet hizmetlerini müşterilere ulaştırmada önemli bir rol oynamıştır. Ancak, Gigabit Passive Optical Network (GPON) gibi fiber optik tabanlı sistemlerin ortaya çıkması, iletişim altyapısında bir evrimi beraberinde getirmiştir.

Bu çalışmada, RFOG ve HFC projelerinden GPON projelerine geçişin teknik detaylarını incelemekte, bu dönüşümün avantajlarını ve zorluklarını değerlendirilmektedir.

Çalışmanın yöntem bölümü, RFOG ve HFC altyapılarından GPON altyapısına geçişin teknik detaylarını ele alacaktır. Bu çerçevede, fiber optik altyapı tasarımı, cihazlar arası iletişim protokolleri, güç yönetimi, enerji verimliliği, ağ güvenliği ve hizmet kalitesi gibi anahtar konular detaylı bir şekilde incelenecek ve bu geçişin teknik parametreleri belirlenecektir.

Çalışma sonuçları, RFOG ve HFC altyapılarından GPON altyapısına geçişin önemli teknik sonuçlarını içermektedir:

4.1 Fiber optik altyapı tasarımı ve entegrasyonu:

GPON altyapısının, RFOG ve HFC sistemlerine göre daha yüksek bant genişliği ve daha düşük gecikme süreleri sağladığı belirlenmiştir.

Tasarlanan fiber optik altyapı, daha fazla kullanıcıya hizmet sağlamak ve gelecekteki geniş bant taleplerine cevap verebilmek adına optimize edilmiştir.

4.2 Cihazlar arası iletişim protokolleri:

GPON protokollerine uygun cihazlar arası iletişimin başarıyla sağlandığı ve bu sayede daha etkili bir veri iletim performansı elde edildiği tespit edilmiştir.

4.3 Güç yönetimi ve enerji verimliliği:

RFOG ve HFC'den GPON'a geçişin enerji verimliliği açısından olumlu bir etki yarattığı ve daha düşük enerji tüketimiyle daha yüksek hızlar elde edildiği belirlenmiştir.

Ağ Güvenliği ve Hizmet Kalitesi:

GPON altyapısına geçişin, ağ güvenliği protokollerinde ve hizmet kalitesinde iyileştirmeler sağladığı ve daha güvenilir bir iletişim ağı oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Gigabit Passive Optical Network (GPON) şebekelere yapılan dönüşüm projeleri, iletişim altyapılarının evriminde kritik bir rol oynamaktadır. Bu çalışma, özelinde Hybrid Fiber-Coaxial (HFC) ve Radio Frequency Over Glass (RFOG) şebekelerinden GPON şebekelerine geçişin sayısal hızlar ve kapasite genişliği üzerindeki etkilerini incelemektedir. Bu analiz, teknik bir örnekleme metodolojisi üzerine kurulmuştur ve aşağıda önemli bulgular özetlenmiştir.

4.4 Örnekleme metodolojisi:

Bu çalışma, HFC ve RFOG'dan GPON'a geçiş etkilerini değerlendirmek için özel bir örnekleme metodolojisi kullanmıştır. Randomize Kontrollü Deneme (RCT) yöntemi, farklı bölgelerdeki benzer özelliklere sahip kullanıcı grupları üzerinde uygulanmış ve sonuçlar istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Bu, dönüşümün net etkilerini belirlemek için güvenilir bir yaklaşım sağlamıştır.

4.5 Temel sonuçlar ve etkiler:

GPON şebekelerine dönüşüm, indirme ve yükleme hızlarında belirgin bir artış sağlamıştır. Bu, kullanıcı deneyiminde önemli bir iyileşmeye neden olmuştur.

GPON'un geniş bant kapasitesi, bant genişliği taleplerini karşılamada daha etkili bir çözüm sunarak ağ performansını optimize etmiştir.

Örnekleme metodolojisi, dönüşümün sayısal hızlar ve kapasite genişliği üzerindeki etkilerini güvenilir bir şekilde belirlemiştir. Bu çalışma, HFC ve RFOG'dan GPON'a geçişin teknik olarak ölçülebilir avantajlar sağladığını ve bu dönüşümün iletişim altyapılarındaki etkinliği artırdığını göstermektedir.

Bu sonuçlar, HFC ve RFOG şebekelerden GPON şebekelere yapılan dönüşümün olumlu etkilerini vurgular. Kullanıcı memnuniyeti, hizmet çeşitliliği ve altyapı verimliliğinde kaydedilen gelişmeler, bu dönüşümün başarılı olduğunu göstermektedir.

4.6 Hız ve kapasite artışı:

GPON şebekeleri, daha yüksek hızlar ve daha geniş bant genişliği sunarak internet erişiminde önemli bir artış sağladı. Aboneler, daha hızlı ve güçlü bir bağlantı deneyimi yaşamaktadır.

GPON, HFC ve RFOG'a kıyasla daha yüksek indirme ve yükleme hızları sunar. Örneğin, HFC'de sağlanan 1 Gbps hızlar GPON'da 2.5 Gbps veya daha fazlasına çıkabilir.

4.7 Simetrik ve asimetrik iletim:

GPON, simetrik ve asimetrik veri iletimi sağlama esnekliğine sahiptir. Bu, kullanıcı ihtiyaçlarına daha iyi uyum sağlar. Örneğin, simetrik hızlar genellikle iş kullanıcıları için önemlidir.

4.8 Düşük gecikme süreleri:

Optik fiberin kullanımı, düşük gecikme süreleri sağlar. Bu, interaktif uygulamalarda ve gerçek zamanlı hizmetlerde daha iyi performans anlamına gelir.

4.9 Fiber optik veri iletiminde güvenilirlik:

Fiber optik altyapı, elektromanyetik girişimden etkilenmeme özelliğiyle daha güvenilir bir veri iletimi sağlar. Bu da kesintisiz bir iletişim altyapısı oluşturur.

4.10 Daha yüksek frekans aralığı:

GPON, daha yüksek frekans aralıklarında çalışabilir, bu da daha fazla veri transferi anlamına gelir. Bu özellik, gelecekteki geniş bant taleplerine cevap verebilme yeteneğini artırır.

4.11 Daha etkili bandwidth yönetimi:

GPON, daha etkili bir bant genişliği yönetimi sağlar. Bandwidth paylaşımı ve ağ trafiği kontrolü, kullanıcı deneyimini optimize etmek için daha iyi şekilde yönetilebilir.

Optik fiber altyapısının kullanımı, ağın güvenilirliğini artırdı. Kesintisiz iletişim ve daha düşük arıza oranları, kullanıcı memnuniyetini olumlu yönde etkiledi.

4.12 Maliyet etkinliği:

GPON şebekelere dönüşüm, uzun vadede maliyet etkinliği sağlamıştır. Daha az bakım gereksinimi ve enerji tasarrufu, işletme maliyetlerini düşürmüştür.

Bu sonuçlar, HFC ve RFOG şebekelerden GPON şebekelere yapılan dönüşümün olumlu etkilerini vurgular. Kullanıcı memnuniyeti, hizmet çeşitliliği ve altyapı verimliliğinde kaydedilen gelişmeler, bu dönüşümün başarılı olduğunu göstermektedir.

Performans metriği olarak bit-hata-oranı incelenmekte ve BER değeri şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$BER = \frac{\text{Hatalı Bit Sayısı}}{\sum \text{Bit Sayısı}} \quad (1)$$

BER genellikle bir dijital iletişim sistemindeki bitlerin hatalı dağılımını ölçen bir metrik olarak [Denklem \(1\)](#) ile hesaplanır. Buradaki bit sayıları bir iletişim sisteminin bakım değerlendirme amacıyla kullanılan ölçüm sonuçlarından elde edilir. $BER = 1 \times 10^{-6}$ ve daha düşük BER değerleri daha iyi bir iletişim performansını göstermektedir [\[9\]](#).

Sinyal-gürültü-oranı (SNR) ve BER ilişkisi incelendiğinde, SNR, bir iletişim kanalındaki sinyal gücündeki gürültünün mevcudiyetini ifade eder. BER-SNR bağıntısı aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$BER = Q^{-1}(2 \cdot P_e) \quad (2)$$

Burada Q^{-1} , Q fonksiyonunun tersidir ve P_e hatayı temsil eder.

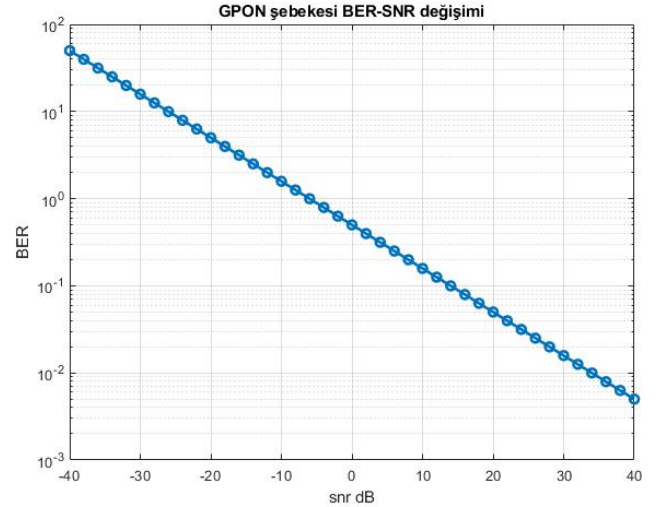
[Tablo.2.](#)'de GPON mimarisinde kullanılan optik ayırıcıların bölme kayıpları gösterilmektedir. Bölücü kaybı dBm cinsinden aşağıdaki formül ile hesaplanır [\[10\]](#):

$$\text{Bölücü Kaybı (dB)} = 10 \log\left(\frac{1}{N}\right) = 10 \log(N) \quad (3)$$

Tablo 2. Optik bölücülerin bölme kayıpları [\[9\]](#)

Bölme Oranı	Kayıp (dBm)
1:2	3
1:4	6
1:8	9
1:16	12
1:32	15
1:64	18

Buna göre ilgili parametreler kullanılarak sinyal kayıpları hesaplanır ve aboneye sunulması gereken hizmet kalitesi artırılabilir.



Şekil 2. GPON şebekesi BER-SNR değişimi

[Şekil 2.](#)'de GPON şebekesinin [Denklem \(3\)](#)'te verilen bölücü kaybı kullanılarak $[-40:40]$ dB bandında işaret gürültü oranı için [Denklem \(1\)](#)'deki oranla bit hata oranları hesaplanarak Matlab© de hesaplatılmıştır. Buna göre istemin 30dB SNR oranında hata oranı 10^{-2} seviyesinde elde edilmiştir. 40dB güç seviyesinin üzerinde hatanın daha da minimize edilmediği görülmüştür.

5 GPON dönüşümü üzerine bir örnek uygulama

RFOG ve GPON farklı optik ağ teknolojileridir. RFOG şebekesi, radyo frekans sinyallerini optik fiberle taşıyan bir teknolojiyken, GPON, pasif optik bir ağ teknolojisidir ve genellikle geniş bant internet, telefon ve televizyon hizmetlerini abonelere ulaştırmak için kullanılır. Bir projenin

RFOG'dan GPON'a dönüştürülmesi, genellikle aşağıdaki adımları içerir:

- İhtiyaç Analizi ve Planlama
- Altyapı Değerlendirmesi
- Ekipman Seçimi
- Konfigürasyon ve Yapılandırma
- Test ve Doğrulama
- Abonelerin Geçişi
- Eğitim ve Dokümantasyon
- Sorun Giderme ve Destek

Bu aşamalar tamamlandıktan sonra yani GPON altyapısının devreye alınmasından sonra sürekli olarak ağın performansı ve güvenilirliği izlenmeli, olası sorunlara karşı hızlı bir şekilde müdahale edilmelidir. Ana dağıtım merkezinden son kullanıcıya ulaşana dek farklı fiber kablo tabaka renklendirme Şekil.3'teki renk dağılımı ile kullanılmaktadır. Yukarıda verilen dönüşümdeki adımlar, RFOG'dan GPON'a geçişin genel bir çerçevesini oluşturur. Ancak, projenin özelliklerine ve gereksinimlerine bağlı olarak daha fazla detay eklenmesi gerekebilir.

—	12 FO/Y
—	24 FO/Y
—	48 FO/Y
—	72 FO/Y
—	96 FO/Y
—	144 FO/Y
—	216 FO/Y
—	288 FO/Y
—	432 FO/Y

Şekil 3. GPON Fiber kablo tabaka renklendirme

Şekil 4.'te KMZ(Keyhole Markup Language) sanal çiziminde Ankara bölgesinde bir GPON şebeke alt yapısı temsil edilmektedir. Çizilen ana dağıtım fiber kablolarının adı kısmına başlangıç bitiş noktaları olacak şekilde, açıklama kısmına kablo cinsi yazılarak tasarım gösterilmiştir ve renklendirme ise Şekil 4 ve Şekil 5' te belirtilmiştir. Ana dağıtım Fiber kablo çizimleri saha dolaplarına kadar yapılabilmektedir ancak saha dolaplarından binalara giden fiber optik kabloların çizilmesine gerek duyulmamaktadır. Saha dolaplarında kullanılacak sembol örnek çizimde gösterilmiştir. Kullanılan saha tiplerine göre dolgu renkleri değişmektedir:

- HFC Saha için Beyaz Alan Dolgu Rengi
- RFOG Saha için Sarı Alan Dolgu Rengi
- GPON Saha için Yeşil Alan Dolgu Rengi

kullanılmıştır.

Şekil.5'te HFC ve RFOG şebekeden GPON şebekeye nasıl dönüşüm yapılacağı konusunda örnek Google Earth üzerinden alınan bir senaryo sunulmuştur. Şekil.6'da ise kullanılan kablo metrajı, kablo kesiti, kablo ek miktarları, kablo ek sayıları ve ek noktaları gösterilmektedir. Ayrıca yukarıda verilen örnek senaryo için kablo ek noktalarının ve başlangıç bitiş değerlerinin konumu da görselde yer almaktadır. Şekil.6'da ise verilen senaryo için kullanılan sembolik ikonlar açıklanmıştır.

Fiber Dönüşüm projeleri oldukça maliyetli projelerdir. Mevcut projeler yeniden gözden geçirilerek kablo kesiti değiştirilir. Kablo çekim esnasında kullanılmış olan hatlarda tıkanma ve göçük meydana gelmiş olabilir. Bu ve benzeri düzeltmeler zaman almaktadır.

Fiber dönüşüm projeleri gerçekleştiğinde son kullanıcıların, kullanmış oldukları bazı cihazlar değişebilmektedir. Dönüşümün gerçekleştiği anda sinyal kesintilerin olmaması için sahada bulunan ekiplerin sayılarının artması ve yeni proje hakkında bilgilendirilmesinin yapılması gerekmektedir. Son kullanıcılardan alınan randevu sonucu, son kontroller yapılarak işlem tamamlanmaktadır [13].

Fiber altyapı, katma değerli hızlı internet erişimi sağlayarak kullanıcı deneyimini artırır [14].

6 Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, kablolu iletişim için birçok ülkede kullanılan üç farklı internet veri paylaşım şebekesi olan HFC, RFOG ve GPON şebekeler incelenmiştir. İlk iki şebekede yaşanan kapasite sınırlamaları ve son kullanıcıların artan internet talepleri ve geniş bant hizmetlerinin yaygınlaşmasıyla birlikte, GPON tabanlı altyapıya geçişin avantajlı olduğu tespit edilmiştir.

GPON şebekelerde veri paketi iletişimi açısından veri hızı ve gecikme süreleri HFC ve RFOG şebekeler ile karşılaştırılarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre HFC ve RFOG şebekelerden GPON şebekelere geçişin, sayısal hızlarda belirgin bir artışı ve kapasite iyileştirmesini desteklediği anlaşılmıştır. Bu dönüşüm ile birlikte, kablolu iletimde GPON teknolojisi daha hızlı ve güvenilir bir internet erişimi sunmakla beraber daha geniş bir hizmet yelpazesine sahip olma yeteneği ile kullanıcı memnuniyetini artıracak bir çözüm olarak görülmektedir.

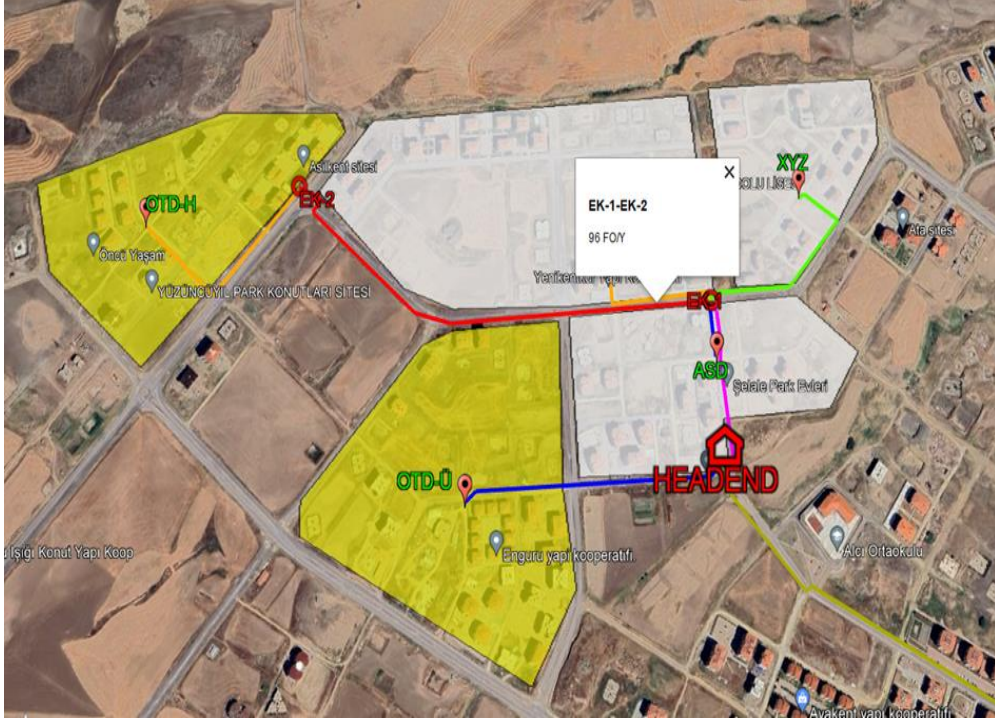
Sonuç olarak, GPON teknolojisinin, gelecekteki geniş bant taleplerine uyumlu bir altyapı oluşturacak şekilde, hem maliyet açısından bakır şebekeye oranla daha avantajlı olması hem de fiber altyapısının sürdürülebilir olması nedeniyle internet servis sağlayıcılar açısından rekabet üstünlüğü sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 4. Sanal KMZ örneği ve metrik değerler özet görseli [15]



Şekil 5. Sanal KMZ örneği isimlendirme görseli [15]



Şekil 6. Sanal KMZ kablo çizimi ek isimlendirme ve kablo başlangıç-bitiş görseli [15]



Şekil 7. Genel sembolik ikonlar[15]

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] BTK TR, Elektronik Haberleşme Hizmet Şebeke ve Altyapılarının Tanım Kapsam ve Süreleri. <https://www.btk.gov.tr/uploads/pages/yetkilendirme-icin-basvuru-adimlari/tanim-kapsam-sureler.pdf>, Accessed 27 Haziran 2024.
- [2] Ö. C. Turna, Gelecek nesil pasif optik erişim ağlarının analizi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2012.
- [3] J. Zheng, Efficient bandwidth allocation algorithm for ethernet passive optical networks. IEE Proceedings Communications, 153 (3), 464-468, 2006. https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/ip-com_20050358.
- [4] J. Zheng, H. T. Mouftah, A survey of dynamic bandwidth allocation algorithms for ethernet passive optical networks. Optical Switching and Networking, 6 (3), 151-162, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.osn.2009.03.003>.
- [5] N. Daldal, Enerji hatları üzerinden haberleşmede iletişim frekansı etkisinin ysa ile analizi ve bir haberleşme sisteminin geliştirilmesi. Doktora Tezi,

- Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2013.
- [6] C. Heren, Effects of messenger molecule degradation in molecular communication via diffusion. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2012.
- [7] E. Kayhan, Dalgaboyu bölmeli çoğullama yöntemini kullanan bir gigabit pasif optik ağ sisteminin modellenmesi ve performans analizi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2015.
- [8] E. N. Orhan, Hücresel haberleşme sistemlerinde iha haberleşme kanal modellerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2022.
- [9] Y. S. Abbas, Dalgaboyu bölmeli çoğullama yönteminin kullanıldığı pasif optik ağlarda dört dalga karışımı olayının etkilerinin analizi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2016.
- [10] M. Al-Quzwini, Design and implementation of a fiber to the home FTTH access network based on GPON. International Journal of Computer Applications, 92 (6), 30-42, 2014. <https://doi.org/10.5120/16015-5050>.
- [11] Türksat, Tarifeler bağlantı ve veri hızları. <https://www.turksatkablo.com.tr/>, Accessed 27 June 2023.
- [12] BTK TR, Yıllık Sektörel Bülten. <https://www.btk.gov.tr/uploads/pages/yillik-pazar-verileri-bulteni/2023-yili-yillik-bu-lten-15-05-23.pdf> Accessed 10 Ocak 2024.
- [13] S. Hocaoğlu, M. Yücel, FTTH ağlarda performans analizi. Bilişim Teknolojileri Dergisi, 10 (1), 79-88, 2022. <https://doi.org/10.17671/btd.92794>.
- [14] I. Cale, A. Salihovic, M. Ivekovic, Gigabit passive optical network–GPON. Proceedings of the 29th International Conference on Information Technology Interfaces, pp. 679-684, Cavtat, Croatia, 2007.
- [15] H. Ünüvar, Yüksek veri hızı erişiminde kablolu iletişim tekniklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Nuh Naci Yazgan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2024.





MR GRL boyasının Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri kullanarak giderimi

Removal of MR GRL dye using Fenton and Photo-Fenton methods

Sayiter Yıldız^{1,*} , Gamze Topal Canbaz² 

¹ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

² Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, MR GRL boyasının giderim verimleri Fenton, foto-Fenton prosesleri gibi farklı Fenton reaksiyonları ile incelenmiştir. Giderimin en uygun koşullarını belirlemek için H₂O₂ ve Fe⁺² miktarı, reaksiyon süresi, pH ve boya konsantrasyonu gibi değişkenler incelendi. UV ışık olarak UV-A, UV-B ve UV-C olmak üzere üç farklı ışık kaynağı kullanıldı. Çalışma için en uygun şartlar, 50 mg/L Fe⁺², 150 mg/L H₂O₂, t 30 dakika, pH 3 ve boya konsantrasyonu 100 mg/L olarak gerçekleşti. Çalışmada elde edilen giderim verimleri Fenton ve foto-Fenton (UV-A, UV-B ve UV-C) prosesleri için sırasıyla %94.2, %95.4, %96.2 ve %97.3 olarak gerçekleşti. Bu çalışma özellikle MR GRL boya gideriminde farklı UV lambaların etkisinin ortaya konulması açısından önemlidir. Çalışma, Fenton proseslerinin MR GRL'nin uzaklaştırılması için yüksek verimde ve güvenilir bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: MR GRL, Boya giderimi, İleri oksidasyon yöntemleri, UV

1 Giriş

Tekstil atıksuları genellikle çevre ve insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuz etkiler oluşturan çeşitli kimyasal türleri taşır [1]. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık su deşarj miktarı da dikkate alındığında, tüm endüstriyel sektörler arasında en kirletici olarak değerlendirilmektedir [2]. Atık sularda ilk tanımlanan kirletici madde renktir. Suda çok az miktardaki bir boyanın varlığı bile oldukça görünür ve istenmeyen bir durumdur [3]. Tekstil endüstrisinde temel boyalar, asit boyalar, azo boyalar ve dispers boyalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Maxilon Red GRL (MR GRL) bir azo boyadır ve azo grubu boyalar endüstriyel atık sularda bulunan en problemlili boyalardan biridir [4].

Maxilon boyalar, farklı aromatik radikaller içeren bir katyonik boyalar sınıfıdır. Bu sınıf boyaların suyu kirletmesi ciddi çevresel endişe yaratmaktadır ve bu durum ışığın nüfuzunu engelleyerek sucul flora üzerindeki fotosentetik faaliyetleri etkiler [5]. Son zamanlarda, maxilon boyaları içeren atık suyun arıtılması, olumsuz çevresel etkileri nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu tür atık suların deşarjından önce arıtılması için çeşitli yöntemler önerilmiş ve kullanılmıştır. Bunlar arasında pıhtılaştırma, flotasyon, kimyasal oksidasyon, çözücü ekstraksiyon, filtrasyon ve ters

Abstract

In this study, the removal efficiencies of MR GRL dye were investigated using different Fenton reactions such as Fenton and photo-Fenton processes. Various variables such as the amount of H₂O₂ and Fe⁺², reaction time, pH, and dye concentration were examined to determine the most suitable conditions for removal. Three different light sources, namely UV-A, UV-B, and UV-C, were used as UV radiation. The optimum conditions for the study were determined to be 50 mg/L Fe⁺², 150 mg/L H₂O₂, t 30 minutes, pH 3, and dye concentration of 100 mg/L. The removal efficiencies obtained in the study for Fenton and photo-Fenton (UV-A, UV-B, and UV-C) processes were 94.2%, 95.4%, 96.2%, and 97.3%, respectively. This study is particularly important for demonstrating the effect of different UV lamps on the removal of MR GRL dye. The study has shown that Fenton processes can be used as a highly efficient and reliable method for the removal of MR GRL.

Keywords: MR GRL, Dye removal, Advanced oxidation methods, UV

ozmoz gibi geleneksel yöntemler bulunmaktadır [6]. Ancak, bu yöntemler genellikle atık çamur üretir ve boyaları tamamen uzaklaştırmaz [7].

İleri oksidasyon süreçleri (İOP), geleneksel su arıtma süreçlerinin yeterince verimli olmadığı durumlarda kalıcı kirleticilerin kirlenmiş sudan uzaklaştırılması için umut verici bir seçenek olarak tanımlanmıştır. İOP'ler, kirleticilerin kimyasal yapısında derin değişiklikler üretebilen fiziko-kimyasal süreçlere dayanır ve başta hidroksil radikalleri (OH•) olmak üzere yüksek oranda oksitleyici ajanların yerinde üretilmesini ve kullanılmasını içeren süreçler olarak tanımlanır [8]. OH•, CO₂, su ve sülfürik, hidroklorik ve nitrik asitler gibi mineral asitlere tam bir mineralizasyon elde etmek için sudaki organik kirleticilere saldırmasını sağlayan doğal özelliklere sahiptir [9], [10].

Fenton prosesi OH• üretmek için H₂O₂ ve demir tuzları kullanır. Fenton yönteminin ana avantajı, bol bulunan ve toksik olmayan bir element olan demirin, kolay işlenen ve çevre dostu bir madde olan hidrojen peroksit ile birlikte kullanılmasıdır [11]. Proses, ultraviyole (UV) radyasyon, görünür ışık veya bunların bir kombinasyonunu kullandığında foto-Fenton prosesi olarak adlandırılır [12].

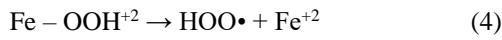
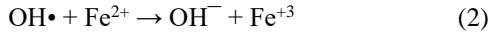
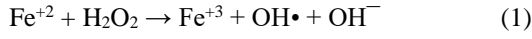
* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: sayiteryildiz@gmail.com (S. Yıldız)

Geliş / Recieved: 23.02.2024 Kabul / Accepted: 11.06.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1442065

Foto-Fenton süreci $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$ ile meydana gelen fotokimyasal bir işlemdir [13].

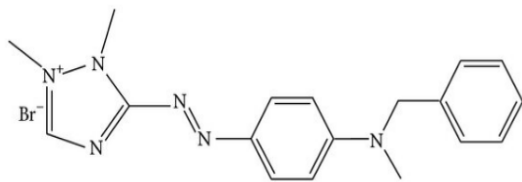
Fe^{+2} , H_2O_2 ile reaksiyona girerek organik bileşiklerin oksidasyonunu sağlayacak olan $OH\cdot$ oluşumunu sağlar. Fenton işlemi Denklem 1-4 reaksiyonlarını içerir. Yapılan çalışmalarda Ultraviyole ışık (photofenton) ile desteklenmiş Fenton reaksiyonlarının organik kirleticilerin bozunmasını arttırdığı belirlenmiştir [14].



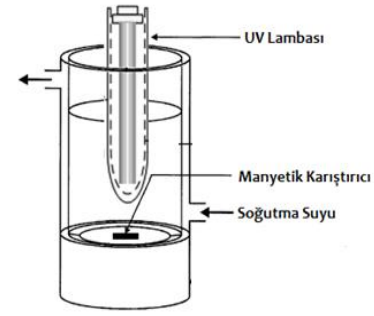
Bu çalışmanın amacı MR GRL boyasının Fenton ve foto-Fenton süreçleri ile giderimini araştırmak ve çalışma koşullarının boya giderim verimine etkisini değerlendirmektir. Sunulan çalışmada Fe^{+2} , H_2O_2 , pH, denge süresi, başlangıç kirletici derişimi gibi parametrelere ek olarak farklı UV ışık türlerinin (UV-A, UV-B, UV-C) etkisi de incelenmiştir. Deneyler üç kez tekrarlanmıştır. Sunulan veriler deneylerde elde edilen ortalama değerler olup, hesaplanan standart sapmalar şekillerde gösterilmiştir. Çalışma, Fenton ve foto-Fenton süreçlerinin MR GRL'nin uzaklaştırılması için yüksek verimde ve güvenilir bir yöntem olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

2 Materyal ve yöntem

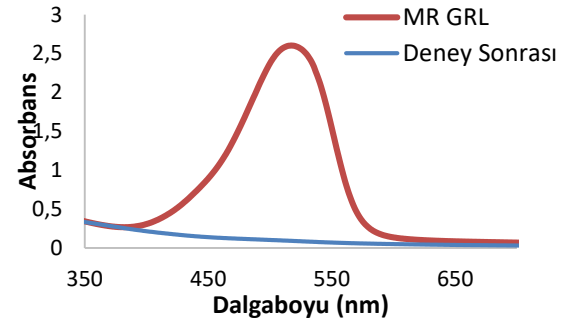
Çalışmada giderilen MR GRL boyasının kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Çalışmada, Fenton reaktifi olarak $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (P 99%) ve H_2O_2 (P 35%) stok çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltinin pH'sı, 0.1 N NaOH ve 0.1 N H_2SO_4 ilave edilerek ayarlanmıştır. Daha sonra sırasıyla Fe^{+2} ve H_2O_2 dozlaması gerçekleştirilmiştir. H_2O_2 dozlanmasından sonra, reaksiyon süresinin başladığı kabul edilmiştir. UV ışığı olarak farklı dalga boylarında UV-A (365 nm), UV-B (302 nm), UV-C (256 nm) ışık kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan reaktörün şematik görünüşü Şekil 2'de verilmiştir. Bu araştırmada uygulanan tüm kimyasallar analitik standarttaydı. Boya çözeltisinin renk noktası, UV-Görünür Tarama Spektrofotometresi (Merck Spectroquant Pharo 300) kullanılarak belirlenmiştir. MR GRL'nin UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 3'te gösterilmektedir. Azo boyalar, UV-Vis spektroskopisi ile basit ve hızlı şekilde analiz edilebilir [15].



Şekil 1. Maxilon Red GRL kimyasal yapısı



Şekil 2. Foto-Fenton reaktörünün şematik görünüşü



Şekil 3. MR GRL'nin UV-vis absorpsiyon spektrumları

MR GRL giderme verimi Denklem 5'ye göre hesaplandı [16].

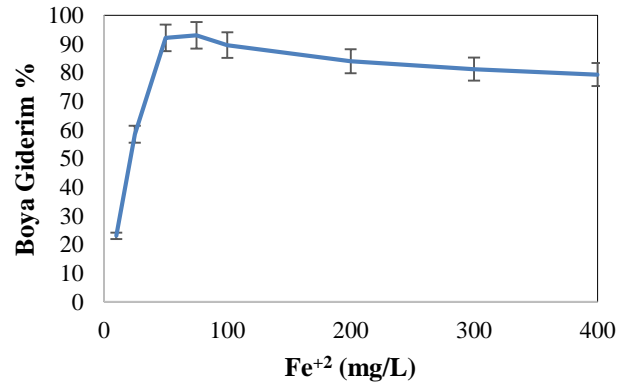
$$\text{Giderme Verimi} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (5)$$

Burada; C_0 , MR GRL başlangıç konsantrasyonudur (mg/L) ve C , t (dakika) reaksiyon zamanındaki boya konsantrasyonudur (mg/L).

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Fe^{+2} miktarının etkisi

Fe^{+2} 'nin boya giderim verimi üzerine etkisini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 mg/L) Fe^{+2} kullanılmıştır. Diğer koşullar; boya konsantrasyonu 100 mg/L, H_2O_2 150 mg/L, süre (t) 30 dk. ve pH 3 olarak belirlenmiştir (Şekil 4).



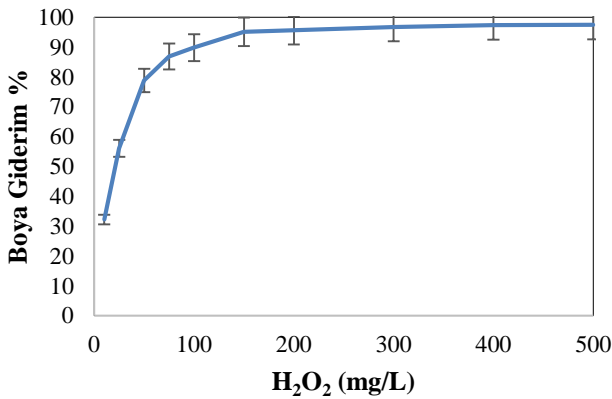
Şekil 4. Fe^{+2} miktarının giderim verimi üzerine etkisi

Fenton sürecinde, Fe^{+2} 'nin tüketilme hızı gerçekleşen reaksiyonlar ile yeniden üretilme hızından daha yüksektir [17]. Giderim için gerekli olan $OH\cdot$ 'nin sürekli üretimini sağlamak için ortamda yeterli miktarda Fe^{+2} olması gerekir [18]. Bunun yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda Fe^{+2} 'nin $OH\cdot$ 'yi süpürme (scavenging) etkisi (Denklem 2) nedeniyle Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça giderim verimliliği azalır [19]. Birçok araştırmacı, çok daha yüksek bir Fe^{+2} konsantrasyonunun kullanılmasının, Fe^{+2} 'nin oksidasyonu sırasında $OH\cdot$ radikalini hidroksil iyonlarına dönüştürerek kendi kendine temizlenmesine yol açabileceğini bildirmiştir [20].

Bu çalışmada MR GRL giderim verimi 10 mg/L Fe^{+2} 'de %23 olarak belirlendi. Fe^{+2} miktarının artmasıyla giderim verimi de arttı. 25 mg/L Fe^{+2} 'de giderim verimi %58.4, 50 mg/L Fe^{+2} 'de %92.1 ve 75 mg/L Fe^{+2} 'de %93 olarak gerçekleşmiştir. Daha sonra artan Fe^{+2} miktarına rağmen giderim veriminde azalma görüldü. Giderim verimi 100 mg/L Fe^{+2} 'de %89.5, 300 mg/L Fe^{+2} 'de %81.2 ve 400 mg/L Fe^{+2} 'de %79.3 olarak gerçekleşmiştir. Su ve ark. [21], H_2O_2/Fe^{+2} oranının boya giderimini önemli ölçüde etkilediğini bildirmiştir. Dehghani ve ark. [22] ve Belayachi-Haddad ve ark. [23] yapmış oldukları çalışmalarda, Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça boya giderim veriminin azaldığını kaydetmiştir.

3.2 H_2O_2 miktarının etkisi

H_2O_2 miktarı Fenton reaksiyonunun verimini etkileyen önemli bir faktördür. H_2O_2 miktarının reaksiyon için gerekli olan Fe^{+2} iyonuyla uyumlu olması gerekir. H_2O_2 , Fe^{+2} iyonlarını Fe^{+3} iyonlarına oksitleyerek hidroksil radikallerinin oluşumunu başlatır [24]. Çalışmada, MR GRL giderimi için farklı H_2O_2 konsantrasyonları (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500 mg/L) kullanılarak yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Çalışma Fe^{+2} 50 mg/L, boya konsantrasyonu 100 mg/L, t 30 dk. ve pH 3 sabit koşullarında gerçekleşmiştir.



Şekil 5. H_2O_2 miktarının giderim verimi üzerine etkisi

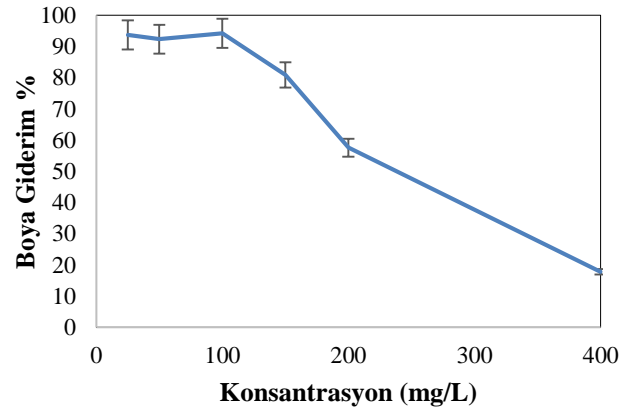
Şekil 5'te görüldüğü gibi H_2O_2 'nin belirli bir miktara kadar artırılması boya giderim verimliliğini arttırmıştır. MR GRL giderim verimlilikleri şu şekilde hesaplandı: 10 mg/L H_2O_2 için %32.2, 50 mg/L H_2O_2 için %78.7, 100 mg/L H_2O_2 için %89.8, 150 mg/L H_2O_2 için %95, 300 mg/L H_2O_2 için

%96.7 ve 500 mg/L H_2O_2 için %97.4. Genel olarak boyanın giderimi, optimum konsantrasyona ulaşıncaya kadar H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça artar [25]. Ancak daha fazla H_2O_2 miktarı, reaksiyonu durdurarak $OH\cdot$ salınmasına neden olabilir. H_2O_2 'nin fazla kullanılması durumunda hidroksil radikallerinin oluşumu artmaz, bunun yerine H_2O_2 , hidroksil radikalleri oluşturmak yerine organik bileşikleri oksitleyebilir. Bu sebeple en uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi önemlidir.

Tian [26], daha yüksek dozda H_2O_2 'nin boyanın daha fazla uzaklaştırılmasına yol açtığını ancak bu etkinin belirli bir konsantrasyonda sabit kaldığını bulmuştur. Benzer şekilde Pérez-Moya [27], daha yüksek H_2O_2 dozajlarının foto-Fenton sürecinde giderim oranlarının artmasına yol açtığını gözlemlemiştir. Xu [28], H_2O_2 'nin Fe^{+2} 'ye oranının Fenton işleminin verimliliğini etkilediğini, daha yüksek oranların boyaların daha iyi bozunmasına yol açtığını bulmuşlardır. Bu çalışmalar toplu olarak H_2O_2 miktarının Fenton reaksiyonlarında önemli rolünü göstermektedir.

3.3 Boya konsantrasyonunun etkisi

Uygulama açısından, giderim veriminin boyanın başlangıç konsantrasyonuna bağımlılığını incelemek önemlidir. Fenton prosesi ile boyanın giderim verimliliği, sabit 50 mg/L Fe^{+2} , 150 mg/L H_2O_2 , t 30 min ve pH 3'te boya konsantrasyonunun (25, 50, 100, 150, 200, 400 mg/L) değiştirilmesi ile araştırılmıştır (Şekil 6).



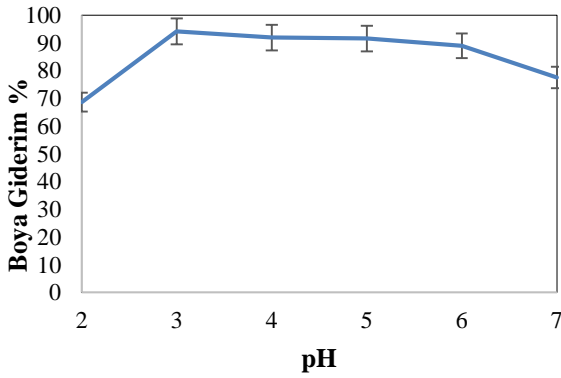
Şekil 6. MR GRL konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisi

Şekil 6'da görüldüğü gibi boya konsantrasyonu arttıkça giderim verimi azaldı. 25, 50, 100, 150, 200, 400 mg/L boya konsantrasyonları için giderim verimleri sırasıyla %93.7, %92.3, %94.2, %80.8, %57.5 ve %17.8 olarak gerçekleşmiştir. Mekatel ve diğ. [29], aktifleştirilmiş kil kullanarak 25 mg/L konsantrasyonda MR GRL boyasının %97'lik adsorpsiyon oranına ulaşmış ve Koyuncu [30], silika kullanarak farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında %47.7 ile %96 arasında değişen bir giderim verimliliği bildirmiştir. Soares ve diğ. [31] çalışmasında, yüksek boya konsantrasyonlarında giderim veriminin daha düşük olduğunu bulmuştur. Benzer şekilde Nandi ve Patel [32], boyanın giderim etkinliğinin, başlangıç boya

konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını gözlemlemiştir. Shen ve diğ. [33], elektrolit konsantrasyonunun renk giderimi üzerindeki etkisinin voltajın etkisine benzer olduğunu ve daha yüksek boya konsantrasyonlarının giderim için daha yüksek enerji girdisi gerektirebileceğini öne sürmüştür. Talarposhti ve diğ. [34] çalışmasında iki fazlı anaerobik dolgulu yataklı reaktörde içeri giren boya konsantrasyonu arttıkça renk giderme verimliliğinin düştüğünü bildirmiştir. Bu çalışmalar toplu olarak boyanın giderim verimliliğinin boya konsantrasyonundan etkilendiğini, daha yüksek konsantrasyonların potansiyel olarak daha düşük giderim oranlarına yol açtığını ileri sürmektedir.

3.4 pH'nın etkisi

MR GRL'nin giderim verimliliği üzerinde pH'nın etkisini belirlemek için pH 2-7 aralığında incelenmiştir (Şekil 7). Diğer parametreler, 50 mg/L Fe²⁺, 150 mg/L H₂O₂, t 30 dakika ve boya konsantrasyonu 100 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. pH'nın giderim verimi üzerine etkisi

Bu çalışmada en yüksek giderim % 94.2 ile pH 3 de elde edildi. Giderim verimleri pH 2'de %68.6, pH 4'de %91.9, pH 5'de %91.6, pH 6 da % 89.1 ve pH 7'de %77.6 olarak gerçekleşmiştir. pH 3'ün üzerinde giderim verimindeki bir miktar azalma, pH 3'ün üzerindeyken çökelti Fe(OH)₃ olduğundan OH• radikali üretimindeki azalmadan kaynaklanmaktadır (Denklem 6). Bu çökelmeyi takiben Fe³⁺'den Fe²⁺ üretimi durur ve daha sonra OH• radikali üretimi azalır [35]. Ayrıca pH arttıkça H₂O₂'nin kendi kendine bozunma hızı da artar.

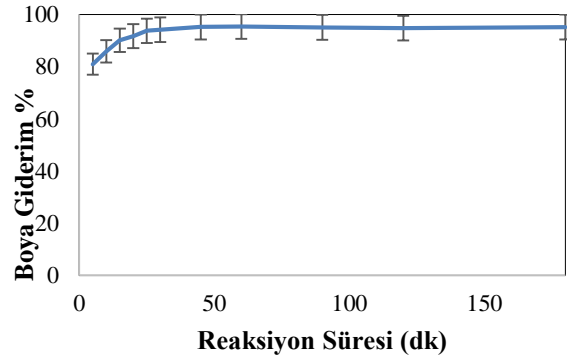


Boya giderimi için optimum pH, boya türüne ve giderim prosesine bağlı olarak değişebilir. Foto-Fenton oksidasyon prosesi için Kang ve diğ. [36], OH• oluşumu ve renk giderimi için optimum pH'ın 3 ile 5 arasında olduğunu bulmuştur. Benzer şekilde Aleboyeh ve diğ. [37], UV/ H₂O₂ işleminde en yüksek renk giderme oranlarını 3.5 ila 5.5 pH'ta gözlemledi. Özdemir ve diğ. [38] ve Kumar diğ. [39] ise sırasıyla sentetik tekstil atıksularının ve halı boyama atıksularının renk giderimi için optimum pH'ın 3 olduğunu

bildirmiştir. Ayrıca Hsueh ve diğ. [40] çalışmasında, azo boyalarının renk gideriminde Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar için optimum pH'ın 2.5-3.0 civarında olduğunu belirtmiştir.

3.5 Reaksiyon süresi

Reaksiyon süresinin MR GRL'nin giderim verimliliği üzerindeki etkisi 50 mg/L Fe²⁺, 150 mg/L H₂O₂, pH 3, boya konsantrasyonu 100 mg/L ve farklı sürelerde (5, 10, 15, 20, 25, 30,45, 60, 90, 120, 180 dk.) incelenmiştir. Sonuçlara göre, en fazla boya giderim işlemi ilk 30 dakikada gerçekleşti ve bu dakikadan itibaren önemli bir değişim göstermedi (Şekil 8).

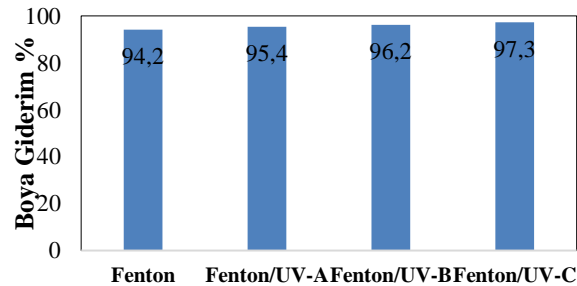


Şekil 8. Reaksiyon süresinin giderim verimi üzerine etkisi

MR GRL giderim verimi reaksiyonun 5. dakikasında %80 iken 20. dakikada %91.7 ve 30. dakikada %94.2 olarak elde edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyen süresinde verimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Giderim verimi 60. dakikada %95.4 ve 120. ve 180. dakikalarda ise sırasıyla %94.8, %95.2 olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyonun başlangıcında Denklem (1) hızla gerçekleşti. Reaksiyon sonucu oluşan OH• MR GRL gideriminde kullanılmıştır. İlerleyen süre de sisteme ilave bir Fenton reaktifi eklenmediğinden bozunma yavaşlamıştır [41].

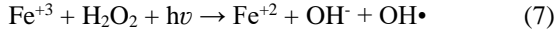
3.6 Foto-Fenton

MR GRL'nin, foto-Fenton, ile giderimi bu çalışmanın ilk aşamasında belirlenen H₂O₂ (150 mg/L), Fe²⁺ (50 mg L⁻¹), boya konsantrasyonu 100 mg/L, t 30 dk. ve pH 3 sabit değerlerinde gerçekleştirildi. Çalışmada 3 farklı UV ışık kullanıldı ve sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. UV ışık türlerinin giderim verimi üzerine etkisi

Foto-Fenton prosesinde gerçekleşen fotoliz işleminde organik bileşiklerin bozunması, gerekli olan foton enerjisini ($h\nu$) sağlayan UV varlığında oluşan $\text{OH}\cdot$ gibi reaktif türler tarafından gerçekleşir [42]. Denklem 7 foto-Fenton sürecini göstermektedir. Şekil 9'da görüldüğü gibi çalışmada foto-Fenton sürecinde gerçekleşen giderim verimleri UV-A ışıkta %95.44, UV-B ışıkta %96.2 ve UV-C ışıkta %97.3 olarak hesaplandı. Foto-Fenton sürecinde klasik Fenton işlemine göre üretilen fazladan $\text{OH}\cdot$ giderim veriminin artmasına sebep olmuştur.



Boya gideriminde UV ışık kullanımının verimliliği önemli ölçüde arttırdığı çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Ananthashankar ve Ghaly [43], $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanılarak Reaktif Kırmızı 120 boyasının giderim verimliliğinin %99.96 olduğunu belirtmiştir. Bagha ve Amini [44] çalışmasında, Reaktif Mavi 19 boya giderimi için O_3 ve UV/O_3 proseslerinin arıtma verimini karşılaştırdı ve UV işleminin verimi artırdığı sonucuna vardı. Bahadori ve diğ. [45], UV kullanımının yüksek boya konsantrasyonları için, boya giderme verimliliğini daha da artırabileceğini buldu. Yapılan birçok çalışma UV ışık kullanımının, özellikle diğer işlemler veya katalizörlerle birlikte kullanıldığında, boya giderme verimliliğini önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir. UV ışığı, H_2O_2 ve Fe^{+2} 'nin reaksiyon hızını artırarak fotokatalitik etki oluşturur. Bu etki, kirleticilerin parçalanmasını hızlandırır ve böylece boya giderim verimini artırır [16]. Ayrıca UV ışığı, hidrojen peroksitin çözünmesini ve serbest radikal oluşumunu artırır. Bu serbest radikaller, organik bileşiklerle reaksiyona girerek onları parçalar ve giderim verimini artırır [19].

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, MR GRL boyanın giderimi, farklı deneysel koşullar altında Fenton ve UV-A, UV-B ve UV-C ışık kaynaklarının kullanıldığı foto-Fenton süreçleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın optimum koşullarını belirlemek için pH, başlangıç konsantrasyonu, H_2O_2 dozu, Fe^{+2} dozu ve reaksiyon süresi gibi ana değişkenler kullanılmış. Fenton oksidasyonu için en uygun koşullar 150 mg/L H_2O_2 , 50 mg/L Fe^{+2} , 100 mg/L boya konsantrasyonu, pH 3 ve t 30 dk. olarak belirlenmiştir. Fenton çalışmasında boya giderim verimi % 94.2 olarak gerçekleşti. UV-A, UV-B ve UV-C ışıklarının kullanıldığı işlemlerde gerçekleşen giderim verimleri sırasıyla % 95.4, % 96.2 ve %97.3 olarak elde edilmiştir. Daha önce fenton, fotofenton gibi ileri oksidasyon yöntemleri ile MR GRL boya giderimi çalışması yapılmamıştır. Çalışma Fenton ve Fenton benzeri süreçler MR GRL boyasının giderimi için çok umut verici süreçler olduğunu ortaya koydu. Bu durum benzer yöntem kullanarak yapılacak farklı boya giderim çalışmaları içinde umut vericidir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 10

Kaynaklar

- [1] M.P. da Silva, A.C.A. de Souza, L.E. de Lima Ferreira, L.M.P. Neto, B.F. Nascimento, C.M.B. de Araújo,... & M.G. Ghisland., Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using amino- Fe_3O_4 -functionalized raphene oxide as nanocatalyst. *Environmental Advances*, 4, 100064, 2021. doi: 10.1016/j.envadv.2021.100064.
- [2] K. P. Singh, D. Mohan, S. Sinha, G. S. Tondon, and D. Gosh, Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(9), 1965–1976, 2003. doi: 10.1021/ie020800d.
- [3] I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, and R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58 (3), 217–227, 1996. doi: 10.1016/S0960-8524(96)00113-7.
- [4] İ. Şentürk and M. R. Yıldız, Removal of Maxilon Red GRL dye in continuous system adsorption column using waste pine sawdust. *International Advanced Researches and Engineering Journal*, 4(2), 154–160, 2020. doi: 10.35860/iaiej.689639.
- [5] K.O. Iwuzor, I.P. Oyekunle, E.C. Emenike, S.M. Okoye-Anigbogu, E.M. Ibitogbe, O. Elemile,... & A.G. Adeniy, An overview of equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the sequestration of Maxilon dyes. *Cleaner Materials*, 6, 100148, 2022. doi: 10.1016/j.clema.2022.100148.
- [6] O. Ogunlalu, I. P. Oyekunle, K. O. Iwuzor, A. D. Aderibigbe, and E. C. Emenike, Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4,100188, 2021. doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100188.
- [7] E. C. Emenike, A. G. Adeniyi, P. E. Omuku, K. C. Okwu, and K. O. Iwuzor, Recent advances in nano-adsorbents for the sequestration of copper from water. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 2022. doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102715.
- [8] J. M. Chacó, M. T. Leal, M. Sánchez, and E. R. Bandala, Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 69(3), 144–150, 2006. doi: 10.1016/j.dyepig.2005.01.020.
- [9] S. Contreras, M. Rodríguez, E. Chamarro, and S. Esplugas, UV- and UV/ Fe(III) -enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 142(1),79–83, 2001. doi: 10.1016/S1010-6030(01)00460-9.
- [10] G. Goutailler, J. C. Valette, C. Guillard, O. Païssé, and R. Faure, Photocatalysed degradation of cyromazine in aqueous titanium dioxide suspensions: Comparison with photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141(1), 79–84, 2001. doi:

- 10.1016/S1010-6030(01)00425-7.
- [11] I. Arslan, I. Akmeahmet Balcioglu, and T. Tuhkanen, Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere*, 9(15), 2767–2783, 1999. doi: [10.1016/S0045-6535\(99\)00211-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00211-8).
- [12] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, and C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1–15, 2002. doi: [10.1016/S0926-3373\(01\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00315-0).
- [13] C. C. Amorim, M. M. D. Leão, R. F. P. M. Moreira, J. D. Fabris, and A. B. Henriques, Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, 224(1), 59–66, 2013. doi: [10.1016/j.cej.2013.01.053](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.053).
- [14] S. Yildiz, S. Kaya, G. Topal Canbaz, and M. M. Maslov, Elucidating the mechanisms of AV17 and BB41 dye degradation through combined computational and applied analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1308, 138054, 2024. doi: [10.1016/j.molstruc.2024.138054](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138054).
- [15] A. Maroudas, P. K. Pandis, A. Chatzopoulou, L. R. Davellas, G. Sourkouni, and C. Argiris, Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 71, 2021. doi: [10.1016/j.ultsonch.2020.105367](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105367).
- [16] S. Yildiz, G. T. Canbaz, S. Kaya, and M. M. Maslov, Experimental and density functional theoretical analyses on degradation of acid orange 7 via UV irradiation and ultrasound enhanced by fenton process. *Journal of Molecular Structure*, 1277, 2023. doi: [10.1016/j.molstruc.2022.134833](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134833).
- [17] H. Zhang, D. Zhang, and J. Zhou, Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 106–111, 2006. doi: [10.1016/j.jhazmat.2005.11.025](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.025).
- [18] K. C. Namkung, A. E. Burgess, D. H. Bremner, and H. Staines, Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: A continuous system study including sonication effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(3), 171–176, 2008. doi: [10.1016/j.ultsonch.2007.02.009](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.02.009).
- [19] S. Yildiz, G. T. Canbaz, S. Kaya, and M. M. Maslov, Density Functional Theory Computations and Experimental Analyses to Highlight the Degradation of Reactive Black 5 Dye. *Chemical Engineering & Technology*, 46(10), 2133–2140, 2023. doi: [10.1002/ceat.202300120](https://doi.org/10.1002/ceat.202300120).
- [20] F. Çiner, Application of Fenton reagent and adsorption as advanced treatment processes for removal of Maxilon Red GRL. *Global Nest Journal*, 20(1), 1–6, 2018. doi: [10.30955/gnj.002332](https://doi.org/10.30955/gnj.002332).
- [21] C. C. Su, M. Pukdee-Asa, C. Ratanatamskul, and M. C. Lu, Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, 278(1-3), 211–218, 2011. doi: [10.1016/j.desal.2011.05.022](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.022).
- [22] M. Dehghani, B. Ahmadi, Y. Zonnoon, E. Nourozi, and N. Shamsedini, Decolorization of Direct Red 81 in aqueous solutions by Fenton oxidation process: Effect of system parameters. *Iranian Journal of Health, Safety & Environment*, 6(3), 1297–1302, 2018.
- [23] A. Belayachi-Haddad, N. Bendorouche, H. Belayachi, B. Bestani, and C. Haddad, Removal of N-2RBL Nylosan red dye from aqueous solution by Fenton using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 256, 273–281, 2022. doi: [10.5004/dwt.2022.28382](https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28382).
- [24] S. Yildiz and A. Olabi, Effect of Fe²⁺ and Fe⁰ Applied Photo-Fenton Processes on Sludge Disintegration. *Chemical Engineering & Technology*, 44(1), 95–103, 2021. doi: [10.1002/ceat.202000269](https://doi.org/10.1002/ceat.202000269).
- [25] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, and N. S. Tabrizi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 112(1-3), 191–196, 2005. doi: [10.1016/j.cej.2005.07.008](https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.07.008).
- [26] H. Tian and Y. Liu, Study on the treatment of dye wastewater using fenton reagent. *Advanced Materials Research*, 3204–3207 2012. doi: [10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3204](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3204).
- [27] F. Audino, J. Sanz, E. Parrellada, M. Graells, and M. Pérez-Moya, Influence of Fenton Reagent Ratios and of Hydrogen Peroxide Dosage on the Photo-Fenton Process Efficiency. 15th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017.
- [28] H. Xu, T. Yu, J. Wang, and M. Li, Effect of H₂O₂/Fe²⁺ concentration ratios on fenton oxidation of reactive red 6B with on-line detective technology. *Nature Environment Pollution Technology*, 14(1), 71–76, 2015.
- [29] M. Elhadj, D. Nadjib, A. Samira, N. Djamel, and T. Mohamed, Removal of Maxilon red dye by adsorption and photocatalysis: Optimum conditions, equilibrium, and kinetic studies. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(1), 93–110, 2021. doi: [10.30492/ijcce.2019.37245](https://doi.org/10.30492/ijcce.2019.37245).
- [30] M. Koyuncu, Removal of maxilon red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica. *Oriental Journal of Chemistry*, 25(1), 35–40, 2009.
- [31] O. S. G. P. Soares, J. J. M. Órfão, D. Portela, A. Vieira, and M. F. R. Pereira, Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1664–1673, 2006. doi: [10.1016/j.jhazmat.2006.05.006](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.006).
- [32] B. K. Nandi and S. Patel, Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 2961–2968, 2017. doi: [10.1016/j.arabj.2013.11.032](https://doi.org/10.1016/j.arabj.2013.11.032).
- [33] Z. M. Shen, D. Wu, J. Yang, T. Yuan, W. H. Wang, and J. P. Jia, Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater. *Journal of Hazardous*

- Materials, 131(1-3), 90–97, 2006. doi: [10.1016/j.jhazmat.2005.09.010](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.010).
- [34] A. M. Talarposhti, T. Donnelly, and G. K. Anderson, Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, 35(2), 425–432, 2001. doi: [10.1016/S0043-1354\(00\)00280-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00280-3).
- [35] C. Bouasla, M. E. H. Samar, and F. Ismail, Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*, 254(1-3), 35–41, 2010. doi: [10.1016/j.desal.2009.12.017](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.017).
- [36] S. F. Kang, C. H. Liao, and S. T. Po, Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41(8), 1287–1294, 2000. doi: [10.1016/S0045-6535\(99\)00524-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00524-X).
- [37] A. Aleboyeh, Y. Moussa, and H. Aleboyeh, The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*, 66(2), 129–134, 2005. doi: [10.1016/j.dyepig.2004.09.008](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.008).
- [38] C. Özdemir, M. K. Öden, S. Şahinkaya, and E. Kalipçi, Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process. *Clean - Soil, Air, Water*, 39(1), 60–67, 2011. doi: [10.1002/clen.201000263](https://doi.org/10.1002/clen.201000263).
- [39] P. Kumar, T. T. Teng, S. Chand, and K. L. Wasewar, Fenton oxidation of carpet dyeing wastewater for removal of cod and color. *Desalination and Water Treatment*, 28(1-3), 260–264, 2011. doi: [10.5004/dwt.2011.2234](https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2234).
- [40] C. L. Hsueh, Y. H. Huang, C. C. Wang, and C. Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*, 58(10), 1409–1414, 2005. doi: [10.1016/j.chemosphere.2004.09.091](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.091).
- [41] S. Yildiz, G. Topal Canbaz, S. Kaya, and M. M. Maslov, A Combined Study on Degradation Mechanism of Reactive Orange 16 through Fenton-like Process: Experimental Studies and Density Functional Theoretical Findings. *ChemistrySelect*, 7(48), e202202292, 2022. doi: [10.1002/slct.202202292](https://doi.org/10.1002/slct.202202292).
- [42] S. Yildiz, H. Mihçioğur, and A. Olabi, Experimental study of oxytetracycline degradation using Fenton-like processes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20(10), 11049–11060, 2023. doi: [10.1007/s13762-023-05099-x](https://doi.org/10.1007/s13762-023-05099-x).
- [43] R. Ananthashankar and A. Ghaly, Effectiveness of photocatalytic decolourization of reactive red 120 dye in textile effluent using UV/H₂O₂. *American Journal of Environmental Sciences*, 9(4), 322–333, 2013. doi: [10.3844/ajessp.2013.322.333](https://doi.org/10.3844/ajessp.2013.322.333).
- [44] A. R. Tehrani-Bagha and F. L. Amini, Decolorization of a Reactive Dye by UV-Enhanced Ozonation. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 3(1), 1–8, 2010.
- [45] E. Bahadori, M. Rapf, A. Di Michele, and I. Rossetti, Photochemical vs. photocatalytic azo-dye removal in a pilot free-surface reactor: Is the catalyst effective?. *Separation and Purification Technology*, 237, 2020. doi: [10.1016/j.seppur.2019.116320](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116320).





Effect of natural perlite on mechanical properties of light-weight aggregate composites by alkali-silica reaction

Ham perlitin hafif agregalı kompozitlerin alkali-silika reaksiyonu ile mekanik özellikleri üzerine etkisi

H. Alperen Bulut^{1,*} 

¹ Erzinçan Binali Yıldırım University, Department of Civil Engineering, 24002, Erzinçan Türkiye

Abstract

This study was performed in order to examine the behavior of natural perlite aggregate composites against durability problems caused by alkali silica reaction (ASR). Mortars containing 5%, 10%, 25%, 50%, 75% and 100% natural perlite were subjected to the ASR test. Mechanical tests were also performed on mortar samples. In addition, scanning electron microscope (SEM) analyzes were also applied. The expansion value of the 25% natural perlite substituted mortar with the highest ASR expansion increased by 145% as compared with the control mortar. When the natural perlite ratio increased from 25% to 100%, the expansion values decreased dramatically. 5% natural perlite substituted mortar had the highest compressive and flexural strengths. The SEM analysis results were obtained to be consistent with the ASR expansion results. Experimental results proved that mortars produced from 100% natural perlite can be used effectively to reduce the durability problems caused by ASR.

Keywords: Perlite, Alkali-silica reaction (ASR), Compressive strength, Flexural strength, Scanning electron microscopy (SEM)

1 Introduction

Concrete is the most prevalent building material in the world and consists of materials such as aggregate, water and cement; within gravel and sand are typically used as coarse and fine aggregate, respectively [1]. Cement is the most prevalent construction material; however, it exploit significant natural resources for the generation, such as water, limestone, and gypsum is noted an expensive material [2,3]. Along with causing exhaustion of natural resources, deforestation, and overburning of fossil fuel, the cement producing sector is one of the prime sources of CO₂ emission. The global cement sector promotes about 7% of greenhouse gas emissions to the earth's atmosphere, as specified in literature [4,5]. Additionally, aggregate resources are the prevailingly overstrained natural resources in the world. In 2018 alone, the global construction industry used \$360 billion of natural aggregates [6]. In addition, gravel and sand mining is considered a harm practice as it endangers natural ecosystems and water bodies [7,8]. Therefore, reducing the amount of cement and natural

Öz

Bu çalışma, ham perlit agregalı kompozitlerin alkali silika reaksiyonunun (ASR) neden olduğu dayanıklılık sorunlarına karşı davranışlarını incelemek amacıyla yapılmıştır. %5, %10, %25, %50, %75 ve %100 ham perlit içeren harçlar ASR deneyine tabi tutulmuştur. Harçlar üzerinde mekanik deneyler de yapılmıştır. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri de uygulanmıştır. En yüksek ASR genişmesine sahip %25 ham perlit katkılı harcın genişleme değeri kontrol harcına göre %145 oranında artış göstermiştir. Ham perlit oranı %25'ten %100'e yükseldiğinde genişleme değerleri ciddi oranda azalmıştır. %5 ham perlit katkılı harç, en yüksek basınç ve eğilme dayanımına sahip olmuştur. SEM analiz sonuçlarının ASR genişleme sonuçlarıyla tutarlı olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlar, %100 ham perlitte üretilen harçların, ASR'nin neden olduğu dayanıklılık sorunlarını azaltmak için etkin bir şekilde kullanılabileceğini kanıtlamıştır.

Anahtar kelimeler: Perlit, Alkali-silika reaksiyonu (ASR), Basınç dayanımı, Eğilme dayanımı, Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

aggregate in concrete is critical not only economically but also to save our ecosystem by reducing the environmental dangers associated with the production of concrete constituents [9].

Waste and recycled waste materials are increasingly used in concrete to come through save energy and environmental problems [10]. Enhancements in the properties of concrete and the benefits it provides to the environment owing to the use of waste materials encourage further research on green concrete production. Many alternatives and waste materials such as demolition and construction waste [11], fly ash [12], marble waste [13], natural pozzolan, ground granulated blast furnace slag, silica fume [14], açai fibers [15], glass powder waste [16], cement kiln powder, nano-silica, electric arc furnace powder [17], wind turbine blade waste [18] are included in production to improve the properties of mortar or concrete, to conserve energy and to reduce greenhouse gas emissions.

The idea of "Lightweight Concrete", which emerged as a result of the combination of all these factors, has become

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: habulut@erzincan.edu.tr (H. A. Bulut)

Geliş / Recieved: 11.03.2024 Kabul / Accepted: 11.06.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1451305

crucial in the building industry, where aggregate and cement can be changed with other suitable materials without sacrificing the outstanding properties of concrete. Some advantages assert from using lightweight concrete are: (i) the use of low cost raw materials; (ii) the preservation of natural resources; (iii) economic benefits beside traditional concrete [19,20]. Despite its use dating back 2000 years, Lightweight Concrete is a versatile material that has attracted great interest and industrial demand in a wide variety of construction projects in recent years [21]. There was an increase in research in the development of lightweight concrete due to its remarkable benefits, such as its outstanding heat and sound insulation properties, to conserve energy and reduce greenhouse gas emissions, which are believed to be the main cause of global warming [22]. Due to its many advantages such as its good thermal insulation and low density, lightweight concrete was widely examined as both a structural and non-structural material [23]. Lightweight aggregate concrete is a special sub-type of structural concrete [24]. It is important to select and use the appropriate lightweight aggregate to produce lightweight concrete with the requested fresh density and sufficient mechanical properties [25]. Adding lightweight aggregates to conventional concrete due to their low specific gravity can also reduce some concrete problems such as aggregate separation [26].

Lightweight aggregates, which occur naturally or obtained as a by-product from industrial processing, can be used to substitute normal aggregates in concrete [27]. Lightweight aggregates are generally categorized as natural and artificial types. Commonly used natural lightweight aggregates are diatomite, tuff, pumice and volcanic slags [28]. Artificial lightweight aggregates are colliery waste, sintered ground fuel ash, blast furnace slag, and sintered slate [29]. There are also processed natural materials such as vermiculite, expanded clay, shale and perlite that can be used as lightweight aggregates in concrete production [30]. Lightweight aggregates are used as both coarse and fine aggregates in concrete [31]. In most cases, they are used to reduce the overall density of a concrete or mortar mix, hence dead loads, as well as the load associated with transporting large prestressed concrete members [32].

Perlite [33,34], an amorphous volcanic glass with about 70% SiO₂ content, is produced by crushing the raw material (perlite ore) and subjecting it to heat treatment [35]. In its natural state, perlite has a comparatively high water content in crystalline form, which evaporates when quickly heated at 900-1200 °C [36]. When subjected to these temperature values, its volume can be increased up to 20 times by converting chemically bound water into steam [37,38]. Numerous micropores in perlite provide lightness properties as well as heat and sound insulation [39]. Perlite is an inorganic material and can maintain its properties at high temperatures. In addition, perlite is insoluble in water and does not rot [40]. Turkey, China, USA and Greece are the most important perlite producers and constitute 95% of the worldwide production (the production amount for 2016 is 4.6 million tons) [41]. Perlites are used as aggregates in concrete,

cement mortars, and especially in fire-resistant plaster production [42-46].

In previous studies, where perlite was used as an aggregate in concrete production, it was stated that the workability of the mixtures decreased with the increase in the perlite ratio [26]. Yim Wan et al. [47] reported that the use of perlite in concrete as a 100% substitute for natural fine aggregates reduces slump by 21.3%. This was dedicated to the high water absorption capacity of perlite. It was stated that perlite strengthens the adherence in cementitious composites by leading to a better ITZ [48]. Barnat-Hunek et al. [49] suggested that perlite added to concrete can show satisfactory frost resistance at lower concentrations. It was stated that lightweight cementitious composites produced by incorporating perlite microspheres are generally developed with good mechanical properties and acceptable shrinkage [25]. Tajra et al. [50] stated that the drying shrinkage of concrete increased when fine perlite aggregate was used in increasing proportions. In consequence of the use of perlite aggregate in the production of foam concrete by 3D printing method, it was emphasized that the properties of lightweight concrete were significantly improved [51]. Hamidi et al. [52] produced lightweight geopolymer concrete using perlite aggregate, and according to the results obtained, it was stated that severe segregation was observed for mixtures containing 25% or more perlite.

It is widely known that cement-based materials experience very serious durability problems owing to Alkali-silica reaction (ASR) throughout their service life [53]. The chemical reaction that takes place between alkali (K⁺ and Na⁺) and hydroxyl (OH⁻) ions in the concrete pores and reactive aggregates in the presence of high relative humidity is known as ASR [54-57]. The gel product formed as a result of this reaction negatively affects the durability properties of the structures by causing expansion and cracking in cementitious composites [58].

When the effect of aggregates on ASR is examined, it is evaluated as a result of studies that, although it is practically difficult, the use of non-reactive aggregates in concrete/mortar production is successful in preventing ASR [59,60]. In addition, it has been stated that some non-alkaline reactive aggregates contribute to the alkalinity of concrete in the pore solution [57]. Although fly ash [61], slag [62], and non-reactive aggregates [63] are used to prevent ASR, it has also been emphasized that mineral additives with high calcium content may have the opposite effect [57,59]. Finally, as a result of the study conducted by Offei et al. [60], it was stated that the expansions caused by ASR could be reduced by using hydrophobic aggregates.

In the literature review, no research was found on ASR expansion and its effects in composites with natural perlite aggregates. This study was carried out to investigate the resistance of natural perlite, which is widely used as a lightweight aggregate, against ASR. In accordance with this purpose, the alkali silica reaction of the mortars containing 5%, 10%, 25%, 50%, 75% and 100% natural perlite and mechanical tests were performed. Comparisons were made with control mortars that did not contain perlite aggregates. In addition, evaluations were made by applying SEM

analyzes in order to examine the reflections of the behavior of natural perlite mortars against ASR on the internal structure. It is thought that this original research, which was carried out on mortars with natural perlite aggregates, will be a reference in choosing the efficient aggregate ratio and type against the ASR. Finally, the potential for ASR in the ratios in which natural perlites with high silica content are used was taken into account in the study in terms of originality.

2 Experimental methods

2.1 Materials

Portland cement (CEM I 42.5 R type) was used in mortar production. Table 1 contains technical information about cement. River sand (the specific gravity of 2.63 g/cm³) with high ASR potential, obtained from the Murgul/TR region, was used in control mortars. In order to evaluate the reactivity potential of river sand with high ASR potential, mineralogical content was provided for this sand. This content is included in Table 2. As can be seen in Table 2, river sand contains a high level of reactive silica that can lead to an alkali silica reaction.

Table 1. Technical information of cement

CEM I 42.5 R	
Chemical Compositions (%)	
SiO ₂	19.49
Al ₂ O ₃	4.68
Fe ₂ O ₃	3.34
CaO	63.56
MgO	2.51
SO ₃	2.96
Na ₂ O	0.37
K ₂ O	0.74
Cl	0.01
Loss on ignition	2.88
Insoluble residue	0.74
Physical Properties	
Specific surface (cm ² /g)	3443
Specific gravity	3.12
Volume expansion (mm)	1.0
Residue on a 32 micron sieve	7.44
Beginning and end of setting	2hrs-38min, 3hrs-32min
Compressive strength (MPa)	
2nd day	27.5
28th day	54.9

Table 2. Mineralogical properties of river sand

River Sand	
Mineralogical Compositions (%)	
SiO ₂	68.74
Al ₂ O ₃	2.39
Fe ₂ O ₃	1.13
CaO	16.15
MgO	0.63
TiO ₂	0.10
Na ₂ O	0.88
K ₂ O	0.67
MnO	0.025
P ₂ O ₅	0.065

Natural perlites were obtained from Erzincan/TR. Chemical properties of natural perlite (the specific gravity of

1.96 g/cm³) are given in Table 3. As seen in Table 3, the high silica content of natural perlite indicates that it is a situation that should be examined for potential ASR danger.

Table 3. Chemical properties of natural perlite

Natural Perlite	
Chemical Compositions (%)	
SiO ₂	73.79
Al ₂ O ₃	12.90
Fe ₂ O ₃	1.02
CaO	0.76
MgO	0.04
TiO ₂	0.033
Na ₂ O	3.93
K ₂ O	4.21
FeO	0.38
MnO	0.070
P ₂ O ₅	0.009

SEM image displaying the microstructure of natural perlite is given in Figure 1. As seen in Figure 1, the structure of natural perlite is very thin and consists of a small number of air and many capillary spaces with filigree lamellar widths [64].

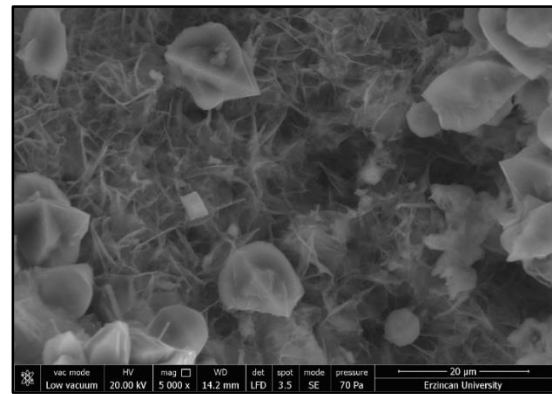


Figure 1. Structure of the natural perlite; SEM magnification x5.000

2.2 Parameters, coding and mortar mix design

The parameters selected within the scope of the study are the use of natural perlite in different proportions. Mortars with seven different mixtures were produced by substituting natural perlite aggregate with river sand at 5%, 10%, 25%, 50%, 75% and 100% by volume. Control mortars did not contain natural perlite. In order to properly ensure the workability of the samples produced using natural perlite, which is known to have high water absorption capacity, a polycarboxylate ether-based high-performance new generation superplasticizer (SP) chemical additive material was used in the study. Since the workability was negatively affected as the perlite ratio increased in the prepared mixtures, the usage ratio of chemical additives also differed slightly. In the coding, the shortening of natural perlite is shown with the first letters, natural perlite ratios are shown with numbers after the letters (without using the % sign). For example, NP25 represents the mixture containing 25% natural perlite. Control mortars are indicated by C. The

mortar mix design prepared according to the TS EN 196-1 [65] standard for the study is presented in Table 4.

Table 4. Mortar mix design (cm³)

Code	Natural Perlite (mm,%)					River Sand (0.125mm-4mm)	Cement	Water	SP (%)
	(4-2) (10%)	(2-1) (25%)	(1-0.5) (25%)	(0.5-0.25) (25%)	(0.25-0.125) (15%)				
C						990	440.00	206.80	0.6
NP5	3.65	9.12	9.12	9.12	5.47	940.50	440.00	206.80	0.65
NP10	7.29	18.24	18.24	18.24	10.94	891	440.00	206.80	0.72
NP25	18.24	45.59	45.59	45.59	27.36	742.50	440.00	206.80	0.8
NP50	36.47	91.18	91.18	91.18	54.71	495.00	440.00	206.80	0.85
NP75	54.71	136.78	136.78	136.78	82.07	247.50	440.00	206.80	0.89
NP100	72.95	182.37	182.37	182.37	109.42		440.00	206.80	0.93

2.3 Casting, curing and testing of specimens

ASR tests were applied on mortars designed according to ASTM C 1260 [66] standard. Mortars were designed as a result of weighing the sand and natural perlites separated into different grain classes, sieved from the sieves specified in the standard, in the stated amounts. Samples of 25x25x285 mm were produced for the ASR test. For mechanical tests, 40x40x100 mm samples were produced according to the TS EN 196-1 [65] standard. The mortar samples kept in the moulds were removed from their moulds after 1 day. The samples prepared for the ASR experiment were kept in 80°C water for 1 day and their first lengths were measured (L₀). Then, the same samples were kept in 1 mol NaOH solution at 80 °C and their lengths were measured at the end of the 3rd, 7th, 14th, 21st and 28th days, and the length changes were computed as %. Mechanical tests were carried out on the mortar samples, which were removed from the mould 1 day after production and kept in the curing pool for 28 days, according to TS EN 196-1 [65] standard. In the ASR tests, a total of 21 samples were produced, 3 for each series. In addition, 21 samples were produced, 3 for each series, to determine the compressive and flexural strength of the mortars. Results were created by averaging the values obtained from the samples. Scanning electron microscope (SEM) analysis was performed on the mortar samples with a QUANTA FEG 450 brand device in order to examine the changes in the internal structure as a result of the ASR experiment.

3 Results and discussion

3.1 Alkali-silica reaction (ASR)

As a result of the ASR test, the time-dependent expansions of the mortars with different natural perlite ratios and the control mortar are given in Figure 2. Accordingly, with the use of natural perlite, different and interesting results were obtained in the expansion values of the mortars depending on the ratio and day time.

When the early age (3rd and 7th days) graphs were examined, the expansions increased as the natural perlite ratio increased in comparison of the control mortar. This situation occurred in the opposite way in mortars with natural perlite ratio of 75% and 100%, and the values decreased compared to the control mortar. For example, at the end of the 3rd day, the expansion (NP100) of the mortar produced

from 100% natural perlite was 60% less than the control mortar (C).

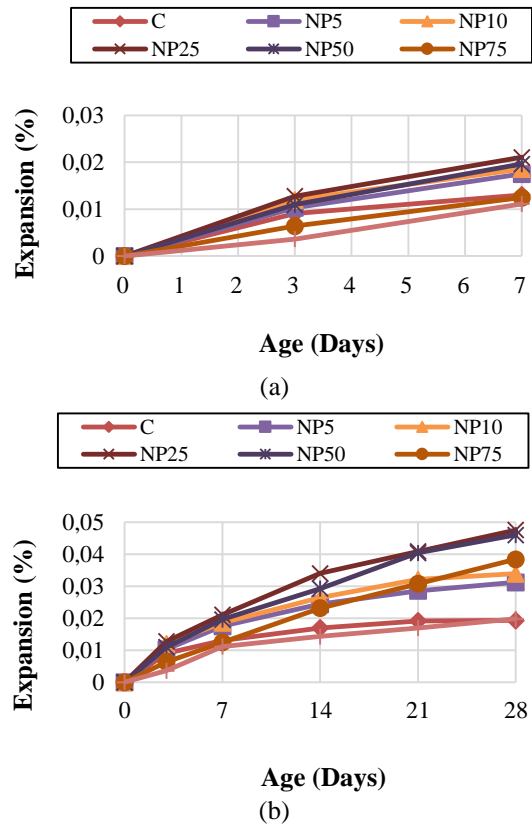


Figure 2. ASR expansion results of mortars, (a): Early ages results (1,3 and 7), (b): All ages results

When the 14-day expansion results were evaluated, especially the 25% and 50% natural perlite substituted mortar had the highest expansion values. This situation continued until the 28th day. For example, the expansion value (0.048%) of the 25% natural perlite substituted mortar on the 28th day increased by 145% compared to the control mortar (0.019%). The highest expansion values among all groups were monitored in the 25% natural perlite substituted mortar. When the natural perlite ratio increased from 25% to 100%, the expansion values for all days decreased dramatically. In fact, the expansion value (0.019%) of the 100% natural perlite substituted mortar at the end of the 28th day was 58% less than the 25% natural perlite substituted mortar (0.048%). In a few studies on alkali-silica reaction of mortars produced using natural perlite, it was reported that lightweight aggregates such as perlite with glassy phase and higher silica content can actively participate in pozzolanic reactions leading to ASR [34,67]. No visual crack was observed in the natural perlite substituted mortar bar due to the accommodation of the reaction products in the voids in the perlite aggregate. Consistency was obtained by observing this phenomenon in the SEM analysis results, where the inner part of the perlite aggregate was partially dissolved and cracked, and also deposited with reaction products (calcium-alkali-silica gel and various crystalline products) with increased Ca and alkali content. Similar behavior was reported in other studies [68,69]. However, considering the

need to conduct studies on behavior at higher sample ages, it is thought that more advanced evaluations can be made on this subject. The expansions of the control mortar and the natural perlite substituted mortars remained within the limits set by ASTM C1260 [66]. This result confirmed that the use of perlite in mortars reduces the risk of ASR [53]. This study proved that the expansions that will occur as a result of alkali silica reaction can be significantly reduced with the use of natural perlite in mortars at high ratios (75% for early age, 100% for all ages). Considering the many studies using complementary cementitious materials (e.g. fly ash) to reduce the expansion problems caused by ASR [70,71], the importance and specificity of achieving this result, especially with the use of perlite aggregate at high ratios, will be better understood.

3.2 Compressive strength

The compressive strengths-expansion results of the mortars are shown in Figure 3. Natural perlites caused a decrease in the compressive strength of the mortars. The only exception to this situation was the 5% natural perlite substituted mortar (NP5) and the highest compressive strength was reached among all groups (this value is 12.94 MPa). The lowest compressive strength was obtained with 6.84 MPa in the mortar (NP100) produced from 100% natural perlite. Significant strength losses occurred compared to the control mortar, especially with the use of 25% of natural perlite. For example, the decrease in compressive strength of 75% natural perlite substituted mortar compared to the control mortar is 32%. In studies on the compressive strength of composites produced with lightweight aggregates such as natural perlite, it was observed that the strengths decreased compared to the control mortar [67,72,73]. As observed in this study, the losses in compressive strength were experienced more with the increase of the perlite substitution ratio [47,74,75]. It is thought that perlite, with its porous internal structure, significantly reduces the compressive strength together with its low density value [26,64].

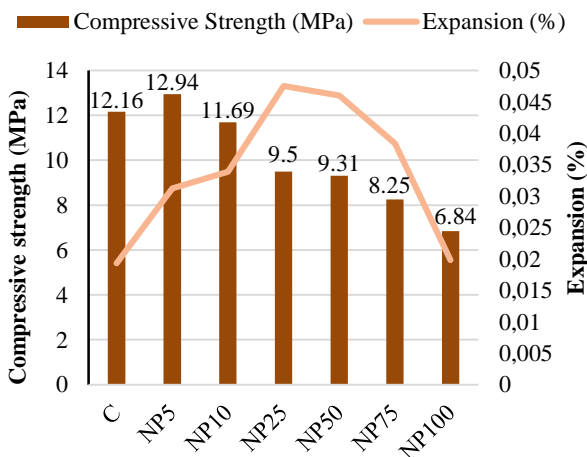


Figure 3. Compressive strengths-expansion results

3.3 Flexural strength

The flexural strength-expansion results are given in Figure 4.

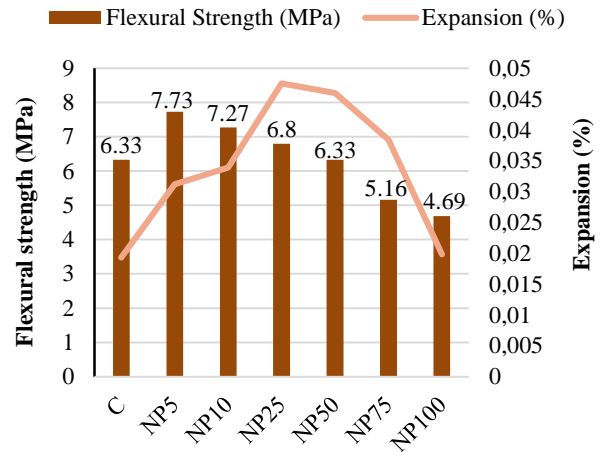


Figure 4. Relationship between flexural strength and expansion results

Just as in the compressive strength results, flexural strength results decreased as a result of increasing use of natural perlite, except for the 5% natural perlite substituted mortar. The highest flexural strength was obtained with 7.73 MPa in the 5% natural perlite substituted mortar (NP5), and the lowest flexural strength was obtained with 4.69 MPa in the mortar produced from 100% natural perlite (NP100). Although the strength results decreased with the use of natural perlite, there was no dramatic difference between the groups. It was also reported in studies that lightweight aggregate composites such as perlite had detrimental effects on flexural strength [76,77]. With the increasing use of perlite in mortars, flexural strength values decreased as observed in this study [72,78,79].

3.4 Relationship between compressive and flexural strength

When the compressive strength-flexural strength graph of the mortars with different natural perlite ratios and the control mortar given in Figure 5 is examined, it is seen that the flexural strength values increase as the compressive strength values increase.

The fact that the R^2 value (0.9088) of the equation of this graph being very close to 1 is an indication that the compressive strength-flexural strength relationship of natural perlite substituted mortars is linear. With this study, it was revealed that the flexural strengths of natural perlite substituted mortars with high compressive strength would also be higher. When the natural perlite substituted mortars are evaluated within themselves, it can be easily seen on the graph that both the compressive strength and flexural strength values decrease with the increase in the natural perlite ratio. The mortar with the highest compressive and flexural strength values is the samples containing 5% natural perlite. The ratio of 5% in terms of natural perlite can be

expressed as the ideal ratio in terms of the compressive strength-flexural strength relationship of mortars.

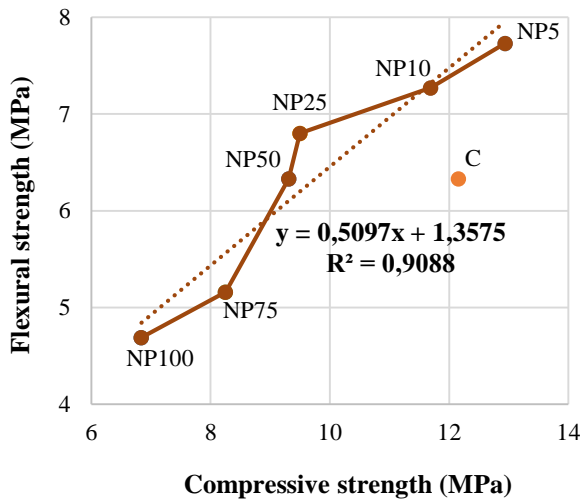


Figure 5. Relationship between compressive-flexural strength values

3.5 Scanning electron microscopy (SEM) analysis

At the end of the 28th day, the microstructure of the mortar bars subjected to the ASR test was investigated by SEM analysis. Along with the control mortar, SEM images of the mortars with the highest ASR expansion (25% and 50% natural perlite substituted) and the mortar with the lowest ASR expansion (100% natural perlite substituted mortar) were also given in Figures 6-9. Figure 6 includes control mortar, Figure 7; 25% natural perlite substituted mortar, Figure 8; 50% natural perlite substituted mortar and Figure 9; SEM images of 100% natural perlite substituted mortar. In Figure 6, the formation of ASR gel with the hydration products in the control mortar can be clearly seen.

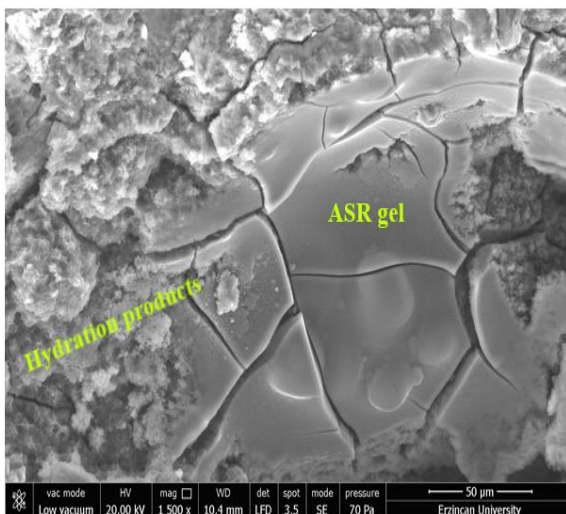


Figure 6. Structure of the control mortar; SEM magnification x1.500

In Figure 7 of the SEM image representing the 25% natural perlite substituted mortar, map-shaped cracks were evident with the density of the ASR gel compared to the control mortar.

In Figure 8, it is seen that ASR gel formations are obtained in more than one place in the internal structure of 50% natural perlite substituted mortar.

As can be clearly seen in Figure 9, no evidence of gel formation in the internal structure was obtained as a result of the ASR experiment with the use of 100% natural perlite in mortars. Only crack formations were observed around the perlite and in itself.

In parallel with the results obtained from this study, gel formations and map-shaped cracks resulting from ASR have been observed both experimentally through SEM analyzes and in practice in studies in the literature [80-86].

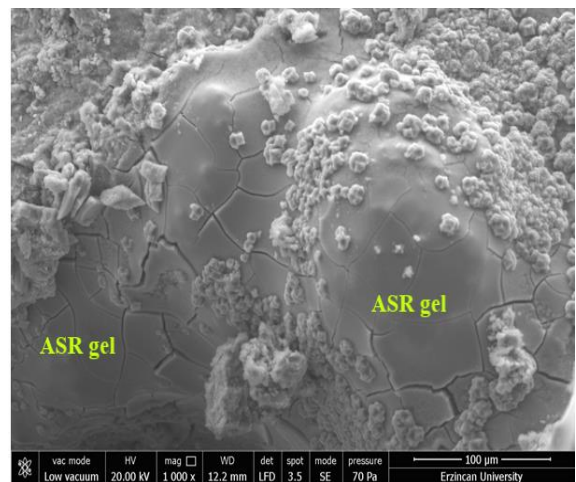


Figure 7. Structure of the 25% natural perlite substituted mortar; SEM magnification x1.000

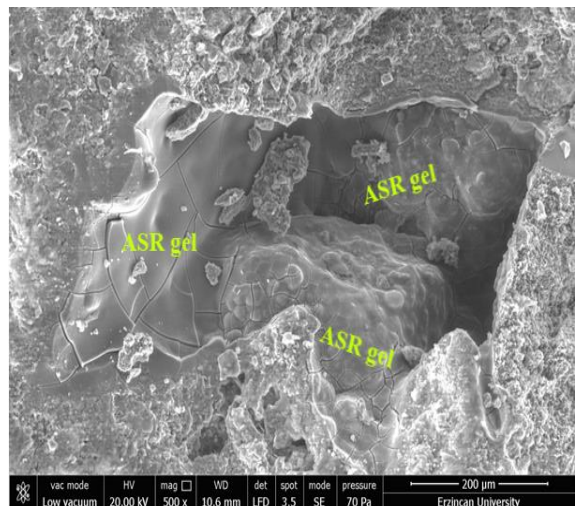


Figure 8. Structure of the 50% natural perlite substituted mortar; SEM magnification x500

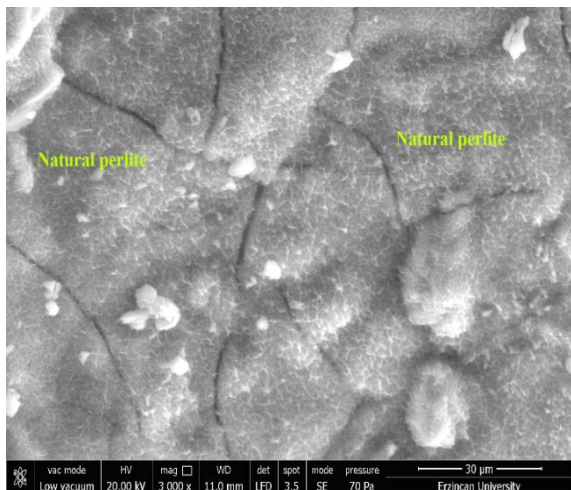


Figure 9. Structure of the 100% natural perlite substituted mortar; SEM magnification x3.000

When the results of SEM analysis were evaluated in general; parallel to the ASR expansion results, although the density was less in the control mortar, ASR gel formations and cracks in the internal structure were clearly observed as a result of the use of 25% to 50% natural perlite in the mortars. In addition, the SEM analysis images of the 100% natural perlite substituted mortar, wherein ASR expansion value was almost non-existent, were also found to confirm this result.

4 Conclusion

The main results obtained from the experiments carried out in this study are evaluated below:

1. The mortar with the highest ASR expansion was 25% natural perlite substituted mortar. It was revealed that with the increase of natural perlite usage ratio to 75% and 100%, the expansions due to ASR could be reduced dramatically.

2. Although expansions were observed as a result of ASR in all mortar groups, it was determined that these values remained between the limit values and were not harmful. This result showed that natural perlite substituted mortars could be used effectively against the problems caused by alkali silica reaction.

3. 5% natural perlite substituted mortar had the highest compressive and flexural strength among all groups. In this study, it was determined that the use of 5% natural perlite in mortars was the ideal ratio in terms of mechanical properties. Compressive and flexural strengths decreased with the increase of natural perlite replacement ratio.

4. The compressive strength-flexural strength relationship of the mortars produced using natural perlite was found to be linear and significant with the R^2 value (0.9088) being very close to 1. It was revealed that the higher the compressive strength of the natural perlite added mortars, the higher the flexural strengths can be obtained.

5. SEM analysis results were found to be consistent with the ASR expansion results. Especially in the internal structure of the 25% and 50% natural perlite

substituted mortars, map-shaped cracks were clearly observed with the formation of an intense ASR gel. No structure of gel formation was observed in the SEM image of 100% natural perlite substituted mortar, which had the lowest ASR expansion among all mortar groups.

6. Experimental findings have proven that mortars produced from 100% natural perlite can be used effectively to reduce durability problems caused by alkali silica reaction. It was proved by the results of this study that natural perlite would take place as a reference in the selection of aggregate type and ratio to be used against ASR.

Conflict of interest

The author declares that there is no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): 12%

References

- [1] M. F. Junaid, Z. Rehman, M. Kuruc, I. Medved', D. Bačinskas, J. Čurpek, M. Čekon, N. Ijaz and W. S. Ansari, Lightweight concrete from a perspective of sustainable reuse of waste byproducts. *Construction and Building Materials*, 319, 126061, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126061>.
- [2] L. Li, W. Liu, Q. You, M. Chen and Q. Zeng, Waste ceramic powder as a pozzolanic supplementary filler of cement for developing sustainable building materials. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120853, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120853>.
- [3] R. Zulcão, J. L. Calmon, T. A. Rebello and D. R. Vieira, Life cycle assessment of the ornamental stone processing waste use in cement-based building materials. *Construction and Building Materials*, 257, 119523, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119523>.
- [4] E. Ekinici, Y. Kazancoglu and S. K. Mangla, Using system dynamics to assess the environmental management of cement industry in streaming data context. *Science of The Total Environment*, 715, 136948, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136948>.
- [5] J. O. Ighalo and A. G. Adeniyi, A perspective on environmental sustainability in the cement industry. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2, 161-164, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42768-020-00043-y>.
- [6] K. Ostrowski, D. Stefaniuk, L. Sadowski, K. Krzywiński, M. Gicala and M. Różańska, Potential use of granite waste sourced from rock processing for the application as coarse aggregate in high-performance self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 238, 117794, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117794>.
- [7] E. R. Castillo, N. Almesfer, O. Saggi and J. M. Ingham, Light-weight concrete with artificial aggregate manufactured from plastic waste. *Construction and Building Materials*, 265, 120199, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120199>.
- [8] P. Sikora, T. Rucinska, D. Stephan, S. Chung and M. A. Elrahman, Evaluating the effects of nanosilica on the material properties of lightweight and ultra-lightweight

- concrete using image-based approaches. *Construction and Building Materials*, 264, 120241, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120241>.
- [9] W. Zhai, J. Ding, X. An and Z. Wang, An optimization model of sand and gravel mining quantity considering healthy ecosystem in Yangtze River, China. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118385, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118385>.
- [10] R. A. Assaggaf, M. R. Ali, S. U. Al-Dulaijan and M. Maslehuddin, Properties of concrete with untreated and treated crumb rubber – A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 11, 1753-1798, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.019>.
- [11] A. R. G. Azevedo, D. Cecchin, D. F. Carmo, F. C. Silva, C. M. O. Campos, T. G. Shtrucka, M. T. Marvila and S. N. Monteiro, Analysis of the compactness and properties of the hardened state of mortars with recycling of construction and demolition waste (CDW). *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (3), 5942-5952, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.122>.
- [12] K. A. A. Al-Sodani, M. M. Al-Zahrani, M. Maslehuddin, O. S. B. Al-Amoudi and S. U. Al-Dulaijan, Chloride diffusion models for Type I and fly ash cement concrete exposed to field and laboratory conditions. *Marine Structures*, 76, 102900, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2020.102900>.
- [13] M. T. Marvila, J. Alexandre, A. R. G. Azevedo and E. B. Zanelato, Evaluation of the use of marble waste in hydrated lime cement mortar based. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21, 1250-1261, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00878-6>.
- [14] M. U. Khan, M. Nasir, O. S. B. Al-Amoudi and M. Maslehuddin, Influence of in-situ casting temperature and curing regime on the properties of blended cement concretes under hot climatic conditions. *Construction and Building Materials*, 272, 121865, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121865>.
- [15] M. T. Marvila, A. R. G. Azevedo, D. Cecchin, J. M. Costa, G. C. Xavier, D. F. Carmo, S. N. Monteiro, Durability of coating mortars containing açai fibers. *Case Studies in Construction Materials*, 13, e00406, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00406>.
- [16] A. R. G. Azevedo, J. Alexandre, E. B. Zanelato and M. T. Marvila, Influence of incorporation of glass waste on the rheological properties of adhesive mortar. *Construction and Building Materials*, 148, 359-368, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.208>.
- [17] A. AlKhatib, M. Maslehuddin and S. U. Al-Dulaijan, Development of high performance concrete using industrial waste materials and nano-silica. *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (3), 6696-6711, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.067>.
- [18] P. S. Oliveira, M. L. P. Antunes, N. C. Cruz, E. C. Rangel, A. R. G. Azevedo and S. F. Durrant, Use of waste collected from wind turbine blade production as an eco-friendly ingredient in mortars for civil construction. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122948, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122948>.
- [19] F. K. Alqahtani, I. Zafar, Plastic-based sustainable synthetic aggregate in Green Lightweight concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 292, 123321, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123321>.
- [20] B. Strnadell, M. Ma, X. He, H. Tan, Y. Wang, Y. Su, T. Zheng and R. Zhao, A comparative study on concrete slurry waste: performance optimization from the wet-milling process. *Materials and Structures*, 54, 1-15, 2021. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01771-1>.
- [21] H. A. Numan, M. H. Yaseen and H. A. M. S. Al-Juboori, Comparison mechanical properties of two types of light weight aggregate concrete. *Civil Engineering Journal*, 5 (5), 1105-1118, 2019. <https://doi.org/10.28991/cej-2019-03091315>.
- [22] M. Ibrahim, A. Ahmad, M. S. Barry, L. M. Alhems and A. C. M. Suhoothi, Durability of structural lightweight concrete containing expanded perlite aggregate. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 14 (50), 1-15, 2020. <https://doi.org/10.1186/s40069-020-00425-w>.
- [23] Q. L. Yu, P. Spiesz and H. J. H. Brouwers, Ultra-lightweight concrete: Conceptual design and performance evaluation. *Cement and Concrete Composites*, 61, 18-28, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.012>.
- [24] N. H. Balam, D. Mostofinejad, M. Eftekhari, Use of carbonate precipitating bacteria to reduce water absorption of aggregates. *Construction and Building Materials*, 141, 565-577, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.042>.
- [25] G. W. Leong, K. H. Mo, Z. P. Loh and Z. Ibrahim, Mechanical properties and drying shrinkage of lightweight cementitious composite incorporating perlite microspheres and polypropylene fibers. *Construction and Building Materials*, 246, 118410, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118410>.
- [26] Y. A. Dolatabad, R. Kamgar and M. A. J. Tazangi, Effects of perlite, leca, and scoria as lightweight aggregates on properties of fresh and hard self-compacting concretes. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 18 (10), 633-647, 2020. <https://doi.org/10.3151/jact.18.633>.
- [27] T. Z. H. Ting, M. E. Rahman, H. H. Lau and M. Z. Y. Ting, Recent development and perspective of lightweight aggregates based self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 201, 763-777, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.128>.
- [28] ACI, Guide for Structural Lightweight-aggregate Concrete (213R-14), American Concrete Institute, USA, 2014.
- [29] M. Aslam, P. Shafiq and M. Z. Jumaat, Oil-palm by-products as lightweight aggregate in concrete mixture: a review. *Journal of Cleaner Production*, 126, 56-73, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.100>.

- [30] P. Shafiqh, Z. Jumaat and H. Mahmud, Mix design and mechanical properties of oil palm shell lightweight aggregate concrete: A review. *International Journal of the Physical Sciences*, 5 (14), 2127-2134, 2010.
- [31] C. Li, M. D. A. Thomas and J. H. Ideker, A mechanistic study on mitigation of alkali-silica reaction by fine lightweight aggregates. *Cement and Concrete Research*, 104, 13-24, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.006>.
- [32] M. Lopez, L. F. Kahn and K. E. Kurtis, Creep and shrinkage of high-performance lightweight concrete. *ACI Materials Journal*, 101 (5), 391-399, 2004.
- [33] E. Papa, V. Medri, A. N. Murri, L. Laghi, G. D. Aloysio, S. Bandini and E. Landi, Characterization of alkali bonded expanded perlite. *Construction and Building Materials*, 191, 1139-1147, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.086>.
- [34] K. H. Mo, T. Ling, T. H. Tan, G. W. Leong, C. W. Yuen and S. N. Shah, Alkali-silica reactivity of lightweight aggregate: A brief overview. *Construction and Building Materials*, 270, 121444, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121444>.
- [35] M. Kasai, Y. Kobayashi, M. Togo and A. Nakahira, Synthesis of zeolite-surface-modified perlite and their heavy metal adsorption capability. *Materials Today: Proceedings*, 16 (Part 1), 232-238, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.247>.
- [36] L. D. Maxim, R. Niebo and E. E. McConnell, Perlite toxicology and epidemiology-a review. *Inhalation Toxicology*, 26 (5), 259-270, 2014. <https://doi.org/10.3109/08958378.2014.881940>.
- [37] A.M. Rashad, A synopsis about perlite as building material-A best practice guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials*, 121, 338-353, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.010>.
- [38] A. Sayadi, T. R. Neitzert and G. C. Clifton, Influence of poly-lactic acid on the properties of perlite concrete. *Construction and Building Materials*, 189, 660-675, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.029>.
- [39] D. Sun, L. Wang and C. Li, Preparation and thermal properties of paraffin/expanded perlite composite as form-stable phase change material. *Materials Letters*, 108, 247-249, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.105>.
- [40] M. Davraz, M. Koru, A. E. Akdağ, Ş. Kılınçarslan, Y. E. Delikanlı and M. Çabuk, Investigating the use of raw perlite to produce monolithic thermal insulation material. *Construction and Building Materials*, 263, 120674, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120674>.
- [41] V. Pachta, F. Papadopoulos and M. Stefanidou, Development and testing of grouts based on perlite by-products and lime. *Construction and Building Materials*, 207, 338-344, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.157>.
- [42] A. Różycka and W. Pichór, Effect of perlite waste addition on the properties of autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*, 120, 65-71, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.019>.
- [43] D. Fodil and M. Mohamed, Compressive strength and corrosion evaluation of concretes containing pozzolana and perlite immersed in aggressive environments. *Construction and Building Materials*, 179, 25-34, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.190>.
- [44] L. Wang, P. Liu, Q. Jing, Y. Liu, W. Wang, Y. Zhang and Z. Li, Strength properties and thermal conductivity of concrete with the addition of expanded perlite filled with aerogel. *Construction and Building Materials*, 188, 747-757, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.054>.
- [45] L. Kotwica, W. Pichór, E. Kapelusznia and A. Różycka, Utilization of waste expanded perlite as new effective supplementary cementitious material. *Journal of Cleaner Production*, 140 (Part 3), 1344-1352, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.018>.
- [46] I. Palomar and G. Barluenga, A multiscale model for pervious lime-cement mortar with perlite and cellulose fibers. *Construction and Building Materials*, 160, 136-144, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.032>.
- [47] D. S. L. Yim Wan, F. Aslani and G. Ma, Lightweight self-compacting concrete incorporating perlite, scoria, and polystyrene aggregates. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30 (8), 04018178, 2018. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.19435533.0002350](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.19435533.0002350).
- [48] M. Y. Vahabi, B. Tahmouresi, H. Mosavi and S. F. Aval, Effect of pre-coating lightweight aggregates on the self-compacting concrete. *Structural Concrete*, 1-12, 2021. <https://doi.org/10.1002/suco.202000744>.
- [49] D. Barnat-Hunek, J. Góra, W. Andrzejuk and G. Łagód, The microstructure-mechanical properties of hybrid fibres-reinforced self-compacting lightweight concrete with perlite aggregate. *Materials*, 11 (7), 1093, 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11071093>.
- [50] F. Tajra, M. A. Elrahman and D. Stephan, The production and properties of cold-bonded aggregate and its applications in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 225, 29-43, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.219>.
- [51] K. Pasupathy, S. Ramakrishnan and J. Sanjayan, Enhancing the properties of foam concrete 3D printing using porous aggregates. *Cement and Concrete Composites*, 133, 104687, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104687>.
- [52] F. Hamidi, A. Valizadeh and F. Aslani, The effect of scoria, perlite and crumb rubber aggregates on the fresh and mechanical properties of geopolymer concrete. *Structures*, 38, 895-909, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2022.02.031>.
- [53] R. Chihaoui, H. Siad, Y. Senhadji, M. Mouli, A. M. Nefoussi and M. Lachemi, Efficiency of natural pozzolan and natural perlite in controlling the alkali-silica reaction of cementitious materials. *Case Studies*

- in Construction Materials, 17, e01246, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01246>.
- [54] S. Diamond, A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms 1. Alkalies in cements and in concrete pore solutions. Cement and Concrete Research, 5 (4), 329-345, 1975. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(75\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(75)90089-7).
- [55] S. Diamond, A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms 2. Reactive aggregates. Cement and Concrete Research, 6 (4), 549-560, 1976. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90083-1).
- [56] T. Kim, J. Olek and H. Jeong, Alkali-silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. Cement and Concrete Research, 71, 36-45, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.017>.
- [57] F. Rajabipour, E. Giannini, C. Dunant, J. H. Ideker and M. D. A. Thomas, Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. Cement and Concrete Research, 76, 130-146, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.024>.
- [58] R. B. Figueira, R. Sousa, L. Coelho, M. Azenha, J. M. Almeida, P. A. S. Jorge and C. J. R. Silva, Alkali-silica reaction in concrete: Mechanisms, mitigation and test methods. Construction and Building Materials, 222, 903-931, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.230>.
- [59] D. Luo, A. Sinha, M. Adhikari and J. Wei, Mitigating alkali-silica reaction through metakaolin-based internal conditioning: New insights into property evolution and mitigation mechanism. Cement and Concrete Research, 159, 106888, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106888>.
- [60] I. Offei, A. Guo, Z. Sun, C. Qi and N. Sathitsuksanoh, Preventing ASR-induced deteriorations with hydrophobic aggregates- a feasibility study. Construction and Building Materials, 394, 132277, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132277>.
- [61] M. Zeidan and A. M. Said, Effect of colloidal nano-silica on alkali-silica mitigation. Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 6 (2), 126-138, 2017. <https://doi.org/10.1080/21650373.2016.1191387>.
- [62] L. Kalina, V. B. Jr, L. Bradová and L. Topolář, Blastfurnace hybrid cement with waste water glass activator: Alkali-silica reaction study. Materials, 13 (16), 3646, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13163646>.
- [63] M. Zhang, W. Zhang and F. Xie, Experimental study on ASR performance of concrete with nano-particles. Journal of Asian Architecture and Building Engineering, 18 (1), 2-8, 2019. <https://doi.org/10.1080/13467581.2019.1582420>.
- [64] K. Schumacher, N. Saßmannshausen, C. Pritzel and R. Trettin, Lightweight aggregate concrete with an open structure and a porous matrix with an improved ratio of compressive strength to dry density. Construction and Building Materials, 264, 120167, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120167>.
- [65] TS EN 196-1, Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. Turkish Standards Institution, Ankara, Turkey (Turkish Codes), 2016.
- [66] ASTM C1260, Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method). ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [67] S. K. Adhikary, D. K. Ashish, H. Sharma, J. Patel, Ž. Rudžionis, M. Al-Ajamee, B. S. Thomas and J. M. Khatib, Lightweight self-compacting concrete: A review. Resources, Conservation & Recycling Advances, 15, 200107, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200107>.
- [68] S. Urhan, Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 2: Observations on expanded perlite aggregate concretes. Cement and Concrete Research, 17 (3), 465-477, 1987. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90010-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90010-X).
- [69] A. Mladenović, J. S. Šuput, V. Ducman and A. S. Škapin, Alkali-silica reactivity of some frequently used lightweight aggregates. Cement and Concrete Research, 34 (10), 1809-1816, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.017>.
- [70] N. Bouzoubaâ and B. Fournier, Current situation with the production and use of supplementary cementitious materials (SCMs) in concrete construction in Canada. Canadian Journal of Civil Engineering, 32 (1), 129-143, 2005. <https://doi.org/10.1139/104-109>.
- [71] E. Ghafari, D. Feys and K. Khayat, Feasibility of using natural SCMs in concrete for infrastructure applications. Construction and Building Materials, 127, 724-732, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.070>.
- [72] B. Işıkdag, Characterization of lightweight ferrocement panels containing expanded perlite-based mortar. Construction and Building Materials, 81, 15-23, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.009>.
- [73] D. Altalabani, S. Linsel and D. K. H. Bzeni, Rheological properties and strength of polypropylene fiber-reinforced self-compacting lightweight concrete produced with ground limestone. Arabian Journal for Science and Engineering, 45, 4171-4185, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04410-z>.
- [74] O. Sengul, S. Azizi, F. Karaosmanoglu and M. A. Tasdemir, Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete. Energy and Buildings, 43 (2-3), 671-676, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.11.008>.
- [75] M. Kurt, T. Kotan, M. S. Gül, R. Gül and A. C. Aydın, The effect of blast furnace slag on the self-compactability of pumice aggregate lightweight concrete. Sadhana, 41, 253-264, 2016. <https://doi.org/10.1007/s12046-016-0462-2>.
- [76] İ. B. Topçu and T. Uygunoğlu, Effect of aggregate type on properties of hardened self-consolidating lightweight concrete (SCLC). Construction and Building Materials, 24 (7), 1286-1295, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.007>.

- [77] R. Ashtiani, A. Saeed and M. Hammons, Mechanistic characterization and performance evaluation of recycled aggregate systems. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26 (1), 99-106, 2014. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.19435533.0000798](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.19435533.0000798).
- [78] M. Lanzón and P. A. García-Ruiz, Lightweight cement mortars: Advantages and inconveniences of expanded perlite and its influence on fresh and hardened state and durability. *Construction and Building Materials*, 22 (8), 1798-1806, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.006>.
- [79] H. Shoukry, M. F. Kotkata, S. A. Abo-EL-Enein, M. S. Morsy and S. S. Shebl, Thermo-physical properties of nanostructured lightweight fiber reinforced cementitious composites. *Construction and Building Materials*, 102 (Part 1), 167-174, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.188>.
- [80] S. Yang, J. Lu and C. S. Poon, Recycling of waste glass in dry-mixed concrete blocks: Evaluation of alkali-silica reaction (ASR) by accelerated laboratory tests and long-term field monitoring. *Construction and Building Materials*, 262, 120865, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120865>.
- [81] T. Iskhakov, C. Giebson, J. J. Timothy, H. M. Ludwig and G. Meschke, Deterioration of concrete due to ASR: Experiments and multiscale modeling. *Cement and Concrete Research*, 149, 106575, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106575>.
- [82] J. Luo, S. Asamoto and K. Nagai, An analytical investigation of bond deterioration between rebar and ASR/DEF-damaged concrete with and without stirrup confinement using 3D RBSM. *Construction and Building Materials*, 351, 128923, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128923>.
- [83] M. Shakoorioskooie, M. Griffa, A. Leemann, R. Zboray and P. Lura, Quantitative analysis of the evolution of ASR products and crack networks in the context of the concrete mesostructure. *Cement and Concrete Research*, 162, 106992, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106992>.
- [84] A. Antolik and D. Józwiak-Niedźwiedzka, ASR induced by chloride- and formate-based deicers in concrete with non-reactive aggregates. *Construction and Building Materials*, 400, 132811, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132811>.
- [85] D. J. D. Souza and L. F. M. Sanchez, Evaluating the efficiency of SCMs to avoid or mitigate ASR-induced expansion and deterioration through a multi-level assessment. *Cement and Concrete Research*, 173, 107262, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107262>.
- [86] X. Qiu, Z. Chang, J. Chen, E. Schlangen, G. Ye and G. D. Schutter, ASR: Insights into the cracking process via lattice fracture simulation at mesoscale based on the chemical reactions at microscale. *Materials & Design*, 231, 111964, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111964>.





Evaluation of pyrolysis products from pine cones as additives for bituminous binders

Çam kozalaklarından elde edilen piroliz ürünlerinin bitümlü bağlayıcı katkı maddesi olarak değerlendirilmesi

İbrahim Aslan^{1*} , Yüksel Taşdemir² 

¹ Yozgat Bozok University, Institute of Hemp Research, 66100, Yozgat, Türkiye

² Yozgat Bozok University, Civil Engineering Department, 66100, Yozgat, Türkiye

Abstract

This research examined the impact of biochar and bio-oil, derived from the pyrolysis process of pine cones, on a bituminous binder. The bituminous binder underwent modification by including biochar at concentrations of 5%, 10%, and 15%, as well as bio-oil at concentrations of 2%, 4%, and 6%. The penetration, softening point, rotational viscometer (RV), and dynamic shear rheometer (DSR) tests were conducted to examine the physical and rheological characteristics of both natural and modified bituminous binders. The binders' temperature sensitivity and rutting resistance were assessed based on the data acquired from the testing. The study concluded that including pyrolytic materials, namely biochar and bio-oil derived from pine cones, as additives in bituminous binders may effectively reduce the temperature sensitivity of the binder and enhance its resistance to rutting.

Keywords: Bituminous binder, Bio-oil, Biochar, Modification, Pine cone

1 Introduction

Increasing traffic volume and negative environmental conditions cause asphalt pavements to deteriorate in a shorter time than expected [1,2]. Conventional bituminous binders are insufficient to overcome this deterioration in pavements [3]. Thus, additives such as polymers are used in asphalt mixtures to prevent deterioration and extend the service life [4]. Styrene-butadiene-styrene (SBS), polyethylene (PE), polypropylene (PP), ethylene-butyl acrylate (EBA), reactive ethylene terpolymers (RET), and ethylene-vinyl acetate (EVA) are among the polymers frequently used [5]. The high cost of polymers poses a significant challenge to their application as additives in bituminous binders. For this reason, extensive research is currently being carried out to investigate and develop alternative additives that can effectively replace polymers in bituminous binders. An important strategy to promote sustainability in the future is the use of biomass in versatile asphalt construction, taking into account both ecological and economic aspects [6].

Biomass refers to organic matter, such as plants, wood, agricultural waste, and other biological materials, that can be used as a source of energy. Various methods can transform

Öz

Bu çalışmada, çam kozalaklarının pirolizinden elde edilen biyoçar ve biyo-yagın bitümlü bağlayıcı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bitümlü bağlayıcı, %5, 10 ve 15 oranlarında biyoçar ve %2, 4 ve 6 oranlarında biyoyag kullanılarak modifiye edilmiştir. Saf ve modifiye bitümlü bağlayıcıların fiziksel ve reolojik özellikleri penetrasyon, yumuşama noktası, dönel viskozimetre (RV) ve dinamik kesme reometresi (DSR) testleri ile incelenmiştir. Deneylerden elde edilen veriler kullanılarak bağlayıcıların sıcaklık hassasiyetleri ve tekerlek izi dirençleri değerlendirilmiştir. Çam kozalaklarından elde edilen biyoçar ve biyoyag gibi pirolitik ürünlerin bitümlü bağlayıcılarda katkı maddesi olarak kullanımının, bitümlü bağlayıcının sıcaklık hassasiyetini azaltabileceği ve tekerlek izine karşı direncini arttırabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitümlü bağlayıcı, Biyo-yag, Biyoçar, Modifikasyon, Çam kozalağı

biomass into different energy forms. The most common methods for converting biomass into energy are combustion, gasification, and anaerobic digestion [7]. Pyrolysis is another method of converting biomass into energy. In the pyrolysis method, biomass is heated in the absence of oxygen to produce biochar, a solid carbon-rich material, and bio-oil, a liquid mixture of organic compounds [8]. Biochar is a carbon-rich material obtained from the pyrolysis process. The physical, chemical, and structural properties of biochar are influenced by many factors such as biomass type, particle size, and pyrolysis temperature [9]. Pyrolytic oil, also known as bio-oil and obtained from pyrolysis of biomass, is a dark-brown organic oil [10,11]. The fact that biochar obtained from pyrolysis of biomass, which is a renewable and sustainable resource, is rich in carbon and bio-oil has similar physicochemical properties to bituminous binder has increased the interest in these materials [12-14].

Recently, bio-oil and biochar obtained from various biomasses have been used in the bituminous binders and mixtures as additives. Yang et al. tried to determine the properties of the asphalt mixture by adding three different bio-oils obtained from wood wastes by fast pyrolysis method

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ibrahim.aslan@bozok.edu.tr (İ. Aslan)

Geliş / Received: 21.02.2024 Kabul / Accepted: 12.06.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1440722

to the bituminous binder of PG (Performance Grade) 58-28 class at the rate of 0, 5, 10 %. As a result of their study, they stated that bio-oil can significantly improve the fatigue performance of mixtures, but it has no significant effect on rutting performance and dynamic modulus. They stated that the performance of the mixtures prepared with polymer-modified bio-oil was the best. As a result of the statistical study, they stated that the type and ratio of bio-oil in the mixture did not significantly affect the modulus of elasticity and rutting performance of the mixture, while it significantly increased fatigue performance. They also stated that bio-oil obtained from waste wood can be a good additive material for modification if used at a ratio of less than 10 wt% [15]. Zhou et al. also utilized bio-oil and biochar derived from waste wood and pig manure as biomass materials for enhancing bituminous binders. Their experimental findings revealed that the addition of biochar had a substantial impact on various fundamental properties of the bituminous binder, such as penetration, softening point, ductility, viscosity, and complex modulus. An important discovery was that bio-oil could be employed as a viable substitute for bituminous binder, either partially or entirely [16]. Pine cones are a popular kind of biomass waste that is an abundant and widely accessible resource. They have the potential to be a source of carbon. Pine cones comprise cellulose, lignin, and resins, all of which include a wide range of organic chemicals [17-19]. The reproductive structures of the pine tree are contained inside the pine cone, which is an organ of the pine tree. Each year, a significant amount of pine cones are created all over the globe as a by-product of agricultural production. Pines are classified as one of the most economically significant tree species since they are highly appreciated all over the globe for their timber and wood pulp [20].

In this study, biochar and bio-oil obtained from pyrolysis of pine cones, which have not been used in the literature before, were used as bituminous binder additives. In the study, the viscosity, softening point, penetration and temperature susceptibility of the bituminous binder were investigated by adding biochar and bio-oil obtained from the pyrolysis of pine cones to the bituminous binder in at least 3 different ratios. It is aimed to develop a bituminous binder additive material that will improve the properties of flexible road pavements and to eliminate the deficiency in the literature.

2 Material and method

2.1 Material

The natural bituminous binder, specified as B50/70 penetration grade for this study, was sourced from the TUPRAS Kırıkkale petroleum refinery. Details of the binder's properties are presented in Table 1.

Pine cones were used as a source of biomass in this study. Pine cones that were classified as garbage were gathered from the "Yozgat Çamlık" national park. The pine cones were ground to sizes ranging from 1 to 2.5 cm and subjected to a pyrolysis process. Figure 1 illustrates the initial state of the pine cone before pyrolysis, as well as the products acquired after pyrolysis.

Table 1. Properties of the natural bituminous binder

Properties	Standard	B 50/70
Penetration (0.1 mm)	AASHTO T49	51.2
Softening Point (°C)	AASHTO T53	48
Penetration Index (PI)		-1.66
Specific Gravity	AASHTO T228	1.03
Viscosity (cP, 135 °C)	AASHTO TP48	437.5
Viscosity (cP, 165 °C)	AASHTO TP48	100

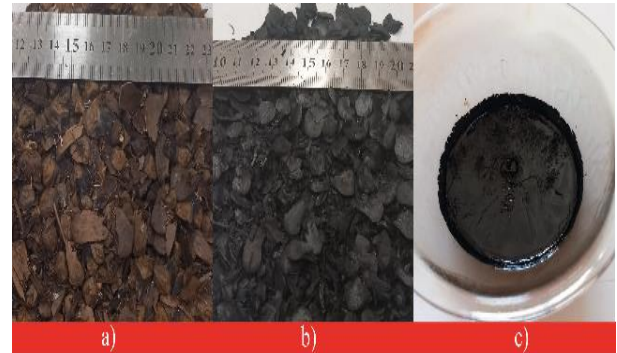


Figure 1. a) Pine cone pieces before pyrolysis, b) biochar, c) bio-oil

2.2 Method

Thermal degradation processes vary between 200-1000 °C [21]. Studies on the efficiency of biochar have shown that 300 °C temperature provides higher efficiency than higher temperatures [22]. The pyrolysis procedures were conducted at a temperature of 300 °C. The biochars produced through the pyrolysis process were passed through using a sieve with a 0.075 mm aperture and prepared for use as additives in bituminous binders. In the studies carried out with biochar, it was determined that the additive rate varied between 2-20% and the optimum rate was below 10% [23]. In this study, the bituminous binder was supplemented with biochar additions at 5, 10, and 15 percent. The bio-oils derived from the pyrolysis process were fractionated using a distillation apparatus. Following the temperature of 360 °C, the most substantial fractions were employed as additives for bituminous binders. It was stated that different techniques may be needed for bio-oil utilisation rates of 6% and above [24]. Therefore, the bituminous binder was supplemented with bio-oil additives at concentrations of 2, 4, and 6 weight percent. The modification procedure was successfully executed within a time period of 30 minutes, at a temperature of 150 °C, and with a rotation speed of 1000 rpm.

Conventional binder tests were conducted to determine the penetration and softening point of the natural and modified bituminous binders. Additionally, performance tests involved the use of a rotational viscometer (RV) and dynamic shear rheometer (DSR) to assess the properties of the binders. Penetration tests of the binders were carried out following the AASHTO T49 test standard, and softening point tests were carried out following the accordance with the AASHTO T53 test standard. Utilizing both penetration and softening point data, the penetration indices (PI) of

binders were calculated following Equation (1)[4]. The penetration index provides information on the thermal susceptibility of bituminous binders, with this number being inversely related to temperature susceptibility. The susceptibility of bituminous binders to temperature rises as their PI values fall [25].

$$PI = \frac{1952 - 500 \log(Pen) - 20SP}{50 \log(Pen) - SP - 120} \quad (1)$$

In Equation (1), the variable SP represents the softening point of bituminous binders, whereas the variable PEN represents the penetration value. The Penetration-viscosity numbers (PVN) were determined by utilizing the penetration and viscosity measurements of the binders. The PVN, suggested by McLeod [26], is an additional metric that enables the assessment of temperature susceptibility and the capacity to avoid the formation of cracks in bituminous binders at low temperatures. A lower PVN value indicates increased temperature susceptibility of the bituminous binder, similar to PI. The PVN values of bituminous binders are calculated using Equation (2) [4, 27, 28].

$$PVN = -1.5 \frac{4.258 - 0.7967 \log P25 - \log V}{0.795 - 0.1858 \log P25} \quad (2)$$

In the given equation, P25 represents the penetration value of the binder at a temperature of 25 °C. V, on the other hand, represents the viscosity value of the binder at a temperature of 135 °C, measured in centipoise (cP).

Another suitable method to evaluate the temperature susceptibility of bituminous binders is the viscosity-temperature susceptibility (VTS) method [29]. This method utilizes the variation in viscosity of bituminous binders between two different temperatures. The significant variation in viscosity with temperature demonstrates the bituminous binder's susceptibility to changes in temperature. A greater VTS value indicates increased temperature susceptibility of the bituminous binder. The calculation of VTS values is carried out with Equation (3) [4, 30].

$$VTS = \frac{\log(\log(V1)) - \log(\log(V2))}{\log(T2) - \log(T1)} \quad (3)$$

The equation involves the temperatures T1 and T2, which are used to determine the viscosity values. Similarly, V1 and V2 represent the viscosity values at these respective temperatures.

The fracture temperatures of the binders were computed using Equation (4). The estimated temperatures at which bituminous binders fracture are connected with their penetration and penetration index (PI). Equation (4) is proposed as a method to determine the minimum service temperature (T_{design}) for the efficient functioning of bituminous binders [31-33].

$$T_{design} = 32.9 - 30.9 \log Pen + (3.7 - 4.67 \log Pen) PI \quad (4)$$

Equation (4) defines the “Pen” as binder's penetration value, whereas PI represents the penetration index. The estimated fracture temperature is defined as 10 °C below the minimum service temperature [32].

Dynamic shear rheometer (DSR) tests were conducted to assess the performance characteristics of the binders. The Dynamic Shear Rheometer is a device utilized to examine the viscoelastic characteristics of bituminous binder and to assess their resistance to rutting and cracking. The DSR test quantifies the complex modulus (G^*) and phase angle (δ) of the asphalt binder at various temperatures and frequencies, indicating its characteristics as a solid with elasticity at low temperatures and a liquid with viscosity at high temperatures [34]. A bituminous binder with a high complex shear modulus (G^*) value offers greater rigidity and resistance to deformations, while a bituminous binder with a low phase angle (δ) allows for more deformation recovery due to its higher proportion of elastic components [35]. DSR tests were conducted on both natural and modified bituminous binders in accordance with the AASHTO T315 standard.

In this study, six different groups of modified bituminous binders were produced as a result of the modification procedure. 7th group is a natural bituminous binder. Each conventional test applied on natural and modified bituminous binder groups was repeated 3 times. Figure 2 displays the experimental program of the investigation.

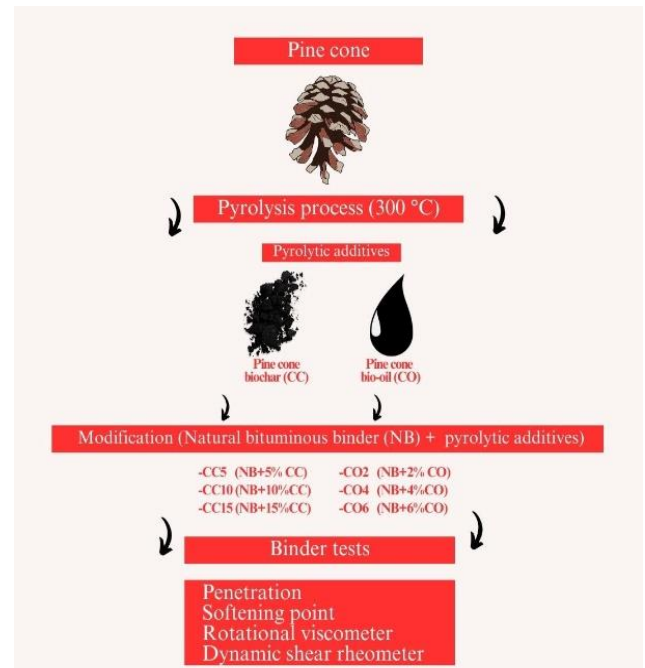


Figure 2. Experimental program

3 Results and discussion

Within the scope of the investigation, the abbreviation NB stands for natural bituminous binder, CC stands for cone biochar addition, and CO stands for cone bio-oil additive. It is the additive content of the modification that is represented by the number that is next to the names of the additives.

The penetration values of natural and modified bituminous binders are presented in Figure 3.

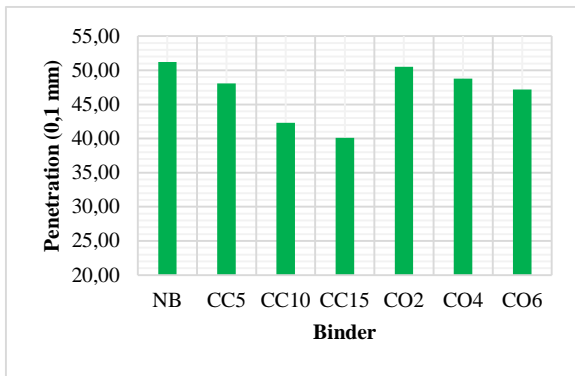


Figure 3. Penetration test results

Figure 3 demonstrates that adding any additives decreased the penetration value of the natural bituminous binder, thus increasing its stiffness. The CC-type provided the most significant contribution to the penetration values. Adding CC additive at weight percentages of 5, 10, and 15 resulted in reductions of 6.1%, 17.4%, and 21.7% in the penetration values of the natural bituminous binder, respectively. The inclusion of CO-type additives reduced the penetration value of the natural bituminous binder by 1.4%, 4.7%, and 7.8% at additive rates of 2%, 4%, and 6%, respectively. It was found that the biochar additive had a greater effect on the change in penetration results than the bio-oil additive.

Figure 4 displays the softening point values of natural and modified bituminous binders.

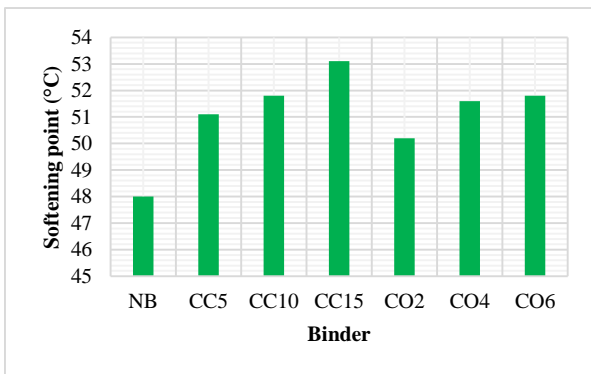


Figure 4. Softening point test results

Upon examining the softening point temperatures of the binders, it is evident that the values vary in parallel to the change in penetration values. The binders containing CC additives exhibited the most significant increase in softening point values. The results demonstrated that adding CC additives at 5, 10, and 15 wt% resulted in a respective rise of 6.5%, 7.9%, and 10.6% in the softening point values of the natural bituminous binder.

The viscosity values of natural and modified bituminous binders at 135 °C and 165 °C temperatures are presented in Figure 5.

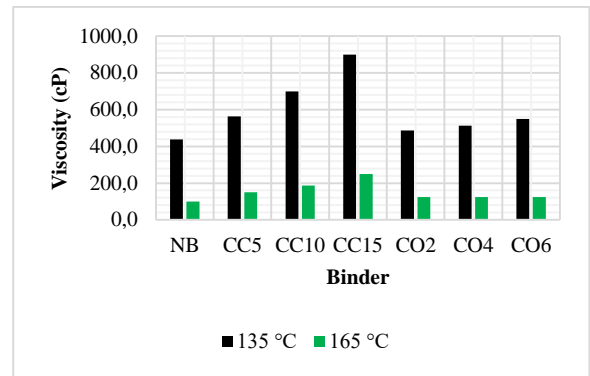


Figure 5. Rotational viscometer test results

According to the SUPERPAVE bituminous binder specification, binders must have no more than a viscosity of 3000 cP at a temperature of 135 °C. Figure 5 demonstrates that the viscosity values of the binders are below 3000 cP at a temperature of 135 °C. The impact of biochar additives on the viscosity change of natural bituminous binder is more significant than that of bio-oil additives. The addition of biochar to bituminous binders resulted in an increase in viscosity at both temperatures. However, binders with varying amounts of bio-oil had the same viscosity value at 165 °C.

The temperature susceptibility of the binders was assessed using the PI, PVN, and VTS values. PI values based on penetration and softening point values are given in Figure 6.

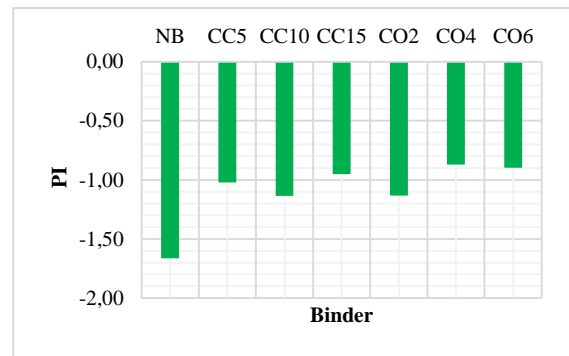


Figure 6. PI values of binders

Upon examining the PI values of the binders, it is evident that adding additives increases the PI values of the natural bituminous binder. This effect serves to decrease the binder's susceptibility to changes in temperature. The study revealed that the addition of the CO additive had the most significant impact on the temperature susceptibility of the natural bituminous binder. This effect is obtained by using a 4% additive component. The CO addition with a 4% content enhanced the PI value of the natural binder by 47%.

The PVN values, which assess the temperature susceptibility of the binders, were determined by analyzing the penetration and viscosity values of the binders at a temperature of 135 °C. These results are illustrated in Figure 7.

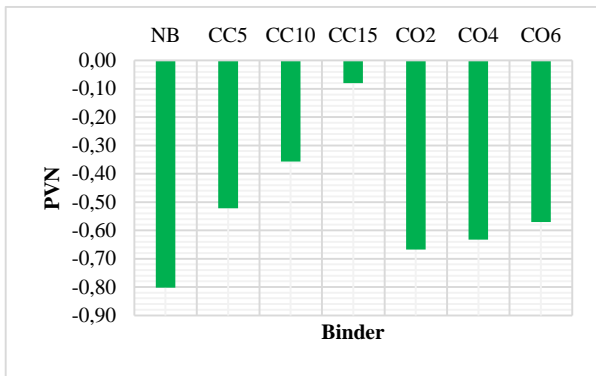


Figure 7. PVN values of binders

High PVN values indicate a reduced level of temperature susceptibility, similar to the PI method. Upon analyzing the PVN values of the binders, it becomes evident that both types of additions tend to reduce the temperature susceptibility of the natural bituminous binder. The PVN values positively correlate with the rising amount of additive material. CC additive demonstrates greater efficacy than CO additive in the context of the PVN approach. Adding a 15% percentage of CC addition resulted in an essential rise in the PVN value of the natural bituminous binder, increasing it from -0.8 to -0.08.

The VTS values, calculated based on the viscosity measurements of the binders at temperatures of 135 °C and 165 °C, are displayed in Figure 8.

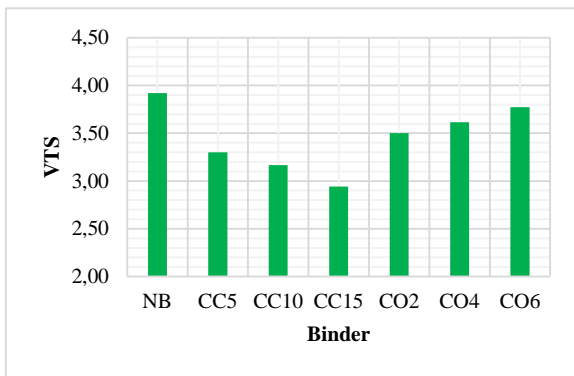


Figure 8. VTS values of binders

Upon examination of the VTS values used to assess the temperature susceptibility of the binders, it is shown that all modified bituminous binders exhibit lower values than the natural bituminous binder. The reduced VTS values of the modified bituminous binders indicate their temperature susceptibility is lower than that of the natural bituminous binder. The CC additive was the most beneficial in terms of VTS values. The progressive increase of the additive component in biochar leads to a consistent reduction in VTS values. However, an increased amount of additive in the bio-oil leads to an increase in VTS values and thus results in greater temperature susceptibility. However, although it contains 6% bio-oil, the VTS value is still lower than that of the natural bituminous binder.

The estimated fracture temperatures were determined based on the minimum service temperature values calculated according to the penetration and penetration index values. Figure 9 represents the estimated fracture temperature of the binders to be used in the design.

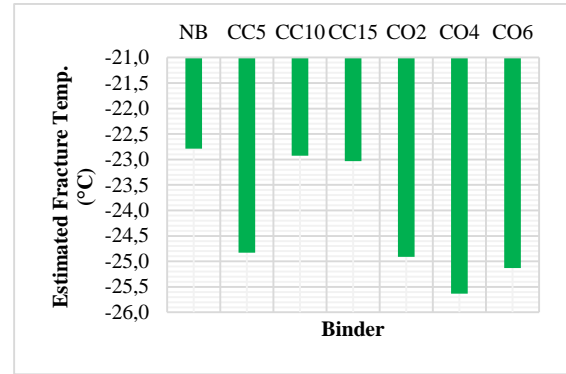


Figure 9. The minimum service temperature of the binders

It can be observed that the use of biochar in 5% concentration reduces fracture temperature compared to its use in 10% and 15% ratios. Using bio-oil gives better results than biochar for fracture temperatures. Using 4% bio-oil gives the lowest fracture temperature value.

(G^*) and (δ) parameters of the binders were determined due to DSR tests on natural and modified bituminous binders. The $G^*/\sin\delta$ values used to determine the rutting resistance of the binders are presented in Figure 10.

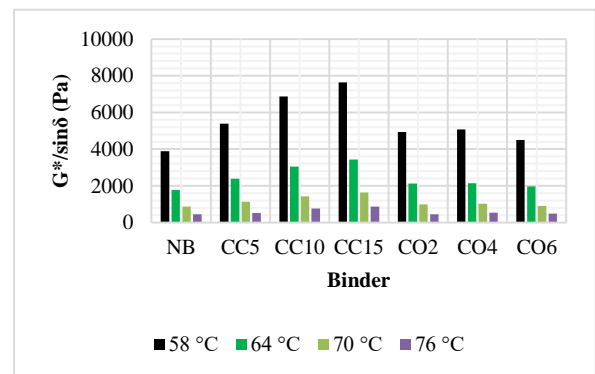


Figure 10. DSR test results

Upon analysis of the $G^*/\sin\delta$ data, which represents the rutting parameter of the binders, increasing the amount of biochar additives leads to an increase in these values. According to the SUPERPAVE binder standard, unaged binders must have $G^*/\sin\delta$ values above 1000 Pa. The criteria are met at a temperature of 64 °C for natural bituminous binder and at 70 °C for binders having additives with CC contents. The CC-type additive was the most efficient in terms of its ability to resist rutting. Utilizing the bio-oil additive significantly improved the rutting resistance of the pure bituminous binder but did not cause a significant change in the high-temperature performance grade.

4 Conclusions

The following results were obtained in this study where biochar and bio-oil obtained from the pyrolysis of pine cones were used as bituminous binder additives.

- Based on tests of the physical properties of bituminous binders, adding biochar and bio-oils as bituminous binder modifiers increased the softening point and decreased the penetration values.
- The results of the softening point and penetration tests indicate that both types of additives and all contents reduced the temperature susceptibility of the natural bituminous binder. Based on the VTS and PVN results, it can be concluded that adding biochar is more efficient than adding bio-oil in terms of the susceptibility to the temperature of the binder. Regarding PI, both additives have favorable results compared to natural bituminous binder in all ratios. The estimated fracture temperatures of modified bituminous binders containing bio-oil and biochar were found to be lower than those of natural bituminous binder. Thus, it was observed that the low temperature performance of modified bituminous binders was better than that of natural bituminous binder.
- The DSR test results indicate that the addition of bio-oil additives has a positive effect on rutting resistance. However, it did not improve the high-temperature performance grade of the natural bituminous binder. The presence of biochar as a component enhanced resistance to deformation of the natural bituminous binder. In addition, the biochar additive increased the high-temperature performance grade of the bituminous binder.

Based on the data collected in this study, combining biochar and bio-oil additives derived from different biomasses in future research can yield favorable outcomes in terms of reducing low temperatures, increasing high temperatures, and minimizing permanent deformations. It is also essential to investigate the effectiveness of bituminous mixtures containing these additives by performance tests such as rutting, fatigue cracking and low-temperature cracking tests.

Acknowledgments

This study received financial support from Yozgat Bozok University under the project number FYL-2022-1037.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Similarity rate (iThenticate): 16%

References

- [1] B. V. Kök, E. Yalçın, M. Yılmaz, B. Büyük, Selenizza doğal asfaltı ile modifiye edilen bitümün geleneksel ve reolojik özelliklerinin incelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University/Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(2), 2024.
- [2] H. Görgöze, Karbon lif ilaveli bitümlü sıcak karışımların elektriksel özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2017.
- [3] N.F. Rohayzi, H.Y.B. Katman, M.R. Ibrahim, S. Norhisham, N.A. Rahman, Potential Additives in Natural Rubber-Modified Bitumen: A Review. *Polymers*, 15(8), 1951, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15081951>.
- [4] Y. Erkuş, B. Kök, M. Yılmaz, Doğal asfalt ve SBS modifiyeli bitümlü bağlayıcıların karşılaştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 33(1), 81-90, 2021.
- [5] G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, L. Zanzotto, Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, 41(12), 2831-2844, 2005.
- [6] N.S.A. Yaro, M.H. Sutanto, N.Z. Habib, A. Usman, J.M. Kaura, A.A. Murana, A.H. Jagaba, A Comprehensive Review of Biochar Utilization for Low-Carbon Flexible Asphalt Pavements. *Sustainability*, 15(8), 6729, 2023.
- [7] Biomass Energy. U.S. Energy Information Administration, <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>, accessed 15 February 2024.
- [8] Pyrolysis. Bioenergy Knowledge Discovery Framework, U.S. Department of Energy, <https://bioenergykdf.net/bioenergy-101/biomass-conversion-technologies/pyrolysis>, accessed 15 February 2024.
- [9] K. Nobaharan, S. Bagheri Novair, B. Asgari Lajayer, E.D. van Hullebusch, Phosphorus removal from wastewater: The potential use of biochar and the key controlling factors. *Water*, 13(4), 517, 2021.
- [10] N. Özbay, E. Apaydın-Varol, B.B. Uzun, A.E. Pütün, Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, 33(8), 1233-1240, 2008.
- [11] J. Piskorz, P. Majerski, D. Radlein, A. Vladars-Usas, D.S. Scott, Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 56, 145-66, 2000.
- [12] H. Lin, Q. Chen, X. Luo, Y. Zhang, K. Miao, T. Li, K. Wang, Characterization of rheological properties and aging performance of bitumen modified by bio-oil from bamboo charcoal production. *Journal of Cleaner Production*, 338, 130678, 2022. [https://doi.org/10.1016/\(asce\)mt.1943-5533.0000237](https://doi.org/10.1016/(asce)mt.1943-5533.0000237).
- [13] E.H. Fini, E.W. Kalberer, A. Shahbazi, M. Basti, Z. You, H. Ozer, Q. Aurangzeb, Chemical characterization of bio binder from swine manure: sustainable modifier for asphalt binder. *J. Mater. Civ. Eng.*, 23(11), 1506-1513, 2011.
- [14] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops. *Energy Fuels*, 22(3), 2104-2109, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef700776w>.
- [15] X. Yang, Z. You, Q. Dai, J. Mills-Beale, Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils

- derived from waste wood resources. *Construction and Building Materials*, 51, 424-431, 2014.
- [16] X. Zhou, T.B. Moghaddam, M. Chen, S. Wu, Y. Zhang, X. Zhang, Effects of pyrolysis parameters on physicochemical properties of biochar and bio-oil and application in asphalt. *Science of The Total Environment*, 780, 146448, 2021.
- [17] N. Ayrılmış, U. Büyüksarı, E. Avcı, E. Koç, *For. Ecol. Manage.*, 259, 6570, 2009.
- [18] J.A. Micales, J.S. Han, J.L. Davis, R.A. Young, *Mycotoxins, Wood Decay, Plant Stress, Biocorrosion, and General Biodeterioration*. Springer, 317-332, 1994.
- [19] A. Bello, N. Manyala, F. Barzegar, A.A. Khaleed, D.Y. Momodu, J.K. Dangbegnon, Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *Rsc Advances*, 6(3), 1800-1809, 2016.
- [20] A. Özhan, Ö. Şahin, M.M. Küçük, C. Saka, Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Cellulose*, 21, 2457-2467, 2014.
- [21] E. Ünay, Kolza küspesinin pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1999.
- [22] J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, J. Gonzalez. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. *Fuel Processing Technology*, 68(3), 209-222, 2000.
- [23] H. A Rondón-Quintana, F. A. Reyes-Lizcano, S. B. Chaves-Pabón, J. G. Bastidas-Martínez, C. A. Zafra-Mejía, Use of biochar in asphalts. *Sustainability*, 14(8), 4745, 2022.
- [24] S. Terzi, M. Saltan, K. Armagan, A. K. Kurtman, S. Karahancer, E. Eriskin, V. E. Uz, Bitumen expanding using bio-oil product of rose pulp's pyrolysis process. *Construction and Building Materials*, 249, 118721, 2020.
- [25] M. Karacasu, Yol Üstyapı Deney Tasarımları ve SUPERPAVE. Nobel, 2021.
- [26] N. McLeod, Asphalt cements: pen-vis number and its application to moduli of stiffness *Journal of Testing and Evaluation* 4(4) 275-282, 1976.
- [27] R. Meltzer, Y. Fiorini, R. Horstman, I. Moore, A. Batik, N. McLeod, Asphalt cements: pen-vis number and its application to moduli of stiffness. *J. Test. Eval.*, 4, 275, 1976. <https://doi.org/10.1520/JTE10215J>.
- [28] B. Yılmaz, A.M. Özdemir, H.E. Gürbüz, Assessment of thermal properties of nanoclay-modified bitumen. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(4), 4595-4607, 2023.
- [29] M. Holý, E. Remišová, Characterization of Bitumen Binders on the Basis of Their Thermo-Viscous Properties. *Slovak Journal of Civil Engineering*, 27(1), 25-31, 2019.
- [30] R.O. Rasmussen, R.L. Lytton, G.K. Chang, Method to predict temperature susceptibility of an asphalt binder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14(3), 246-252, 2002.
- [31] J.F. Hills, Predicting the fracture of asphalt mixes by thermal stresses, No. IP 74-014 R&D Rept., 1974.
- [32] Y. Taşdemir, Bitümlü kaplamaların termal davranışlarının performans testleri ile incelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye, 2003.
- [33] W. D. Robertson, Selection of paving asphalt cements for low temperature service. In *Proc. Paving in Cold Areas, Mini-Workshop*, 4, 41-84, 1987.
- [34] R. B. Mallick, T. El-Korchi, (Eds.), *Pavement engineering: principles and practice*. CRC Press, 2022.
- [35] N. Atasagun, Atık çınar yaprakları ve plastik bardakların birlikte pirolizinden üretilen piroliz çarının bitümün viskozitesi ve yüksek sıcaklık performans sınıfı üzerine etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 36(3), 1703-1714, 2021.





Investigation of the effect of oxygen flow modulation on ITO film properties to improve the performance of SHJ solar cells

SHJ güneş hücrelerinin performansını artırmak için oksijen akış modülasyonunun ITO film özellikleri üzerine etkisinin araştırılması

Emre Kartal^{1,*} , Furkan Güçlüer² , Elif Damgacı³ , Ali Ogün Sarp⁴ , Ayşe Seyhan⁵ , Yüksel Kaplan⁶ 

^{1,5} Niğde Ömer Halisdemir University, Department of Physics, 51240, Niğde, Türkiye

^{1,2,3,4,5} Niğde Ömer Halisdemir University, Nanotechnology Application and Research Center, 51240, Niğde, Türkiye

^{3,6} Niğde Ömer Halisdemir University, Department of Mechanical Engineering, 51240, Niğde, Türkiye

Abstract

Photovoltaic technology offers a sustainable solution for the growing energy needs of the world, while reducing environmental impact. Transparent Conductive Oxides (TCOs), which are essential in photovoltaic technology, offer high light transmittance and effective charge carrier extraction. This research focuses on the impact of oxygen (O₂) flow rates in the deposition of indium tin oxide (ITO) films on n-type crystalline silicon (c-Si) substrates by DC magnetron sputtering. The structural, optical, and electrical properties were analyzed. Based on the results, the optimal O₂ ratio was determined and used in the fabrication of SHJ solar cells, achieving an efficiency of 18.6%.

Keywords: Silicon heterojunction (SHJ) solar cell, DC magnetron sputtering, Transparent conductive oxides (TCOs), Indium tin oxide (ITO)

1 Introduction

One of the most significant consequences of globalization is the ease of access to products and information. This ease of access has the effect of increasing energy consumption, thereby necessitating an increase in energy demand. As a solution to this energy demand, there has been a notable increase in interest in clean, sustainable, and renewable resources, rather than fossil fuels, compared to previous periods. Particularly, photovoltaic technologies have emerged as effective tools in combating climate change [1-3]. Among various photovoltaic technologies, c-Si-based solar cells stand out due to their advantages such as high energy conversion efficiency, long operational lifespan, cost-effectiveness, and scalability [4,5]. TCOs, are commonly used in solar cells due to their high light transparency, good charge carrier extraction, and overall high performance. The use of TCOs also contributes significantly to better energy conversion efficiency. TCOs are versatile and can be used in a variety of applications such as flexible electronics, flat panel displays, light-emitting diodes (LEDs), fuel cells, dielectric transistors and smartphones [6,7]. ITO is one of the most commonly used

Öz

Fotovoltaik teknolojisi, dünyanın artan enerji ihtiyaçlarına sürdürülebilir bir çözüm sunarken çevresel etkiyi de azaltmaktadır. Fotovoltaik teknolojide önemli olan şeffaf iletken oksitler (TCO'lar), yüksek ışık geçirgenliği ve etkili yük taşıyıcı ekstraksiyonu sunar. Bu araştırma, DC magnetron püskürtme ile n-tipi kristal silisyum (c-Si) alt tabakalar üzerine indiyum kalay oksit (ITO) filmlerin biriktirilmesinde oksijen (O₂) akış hızlarının etkisine odaklanmaktadır. Yapısal, optik ve elektriksel özellikler analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak, optimum O₂ oranı belirlenmiş ve SHJ güneş pillerinin üretiminde kullanılarak %18,6'lık bir verimlilik elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Silisyum heteroeklem (SHJ) güneş hücresi, DC magnetron püskürtme, Şeffaf iletken oksitler (TCO'lar), İndiyum kalay oksit (ITO)

TCOs due to its high electrical conductivity. Indium (III) oxide (In₂O₃) and tin (IV) oxide (SnO₂) are combined to form ITO, which is frequently used in a variety of applications, including photovoltaics, as a result of its significant electrical and optical properties [8]. ITO works as an n-type semiconductor material, exhibiting a direct band gap of 3.5 to 4.3 eV [9], a property that enables the fabrication of high-performance materials with superior structural, optical and electrical characteristics [10].

The recent advances in optimizing ITO films are of crucial importance not only for SHJ solar cells but also for thin-film technologies. These advances significantly enhance optical transparency and electrical conductivity, which are vital for the maximization of light absorption and charge collection efficiency. The improvements in ITO films contribute to higher overall performance and stability, making them indispensable for the advancement of both SHJ and thin-film solar cell technologies. The studies demonstrate the value of a comprehensive approach to optimizing ITO films, which requires a detailed understanding of the various properties and fabrication

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: emrekartal4271@gmail.com (E. Kartal)

Geliş / Received: 29.03.2024 Kabul / Accepted: 27.06.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1461409

techniques involved. Some of these studies have resulted in notable advancements, as detailed in Table 1.

Table 1. Optical and electrical effects of ITO films in different studies

Gas Variables	d (nm)	T (%)	R _s (Ω/Sq)	E _g (eV)	Ref.
O ₂ /O ₂ + Ar	48 – 94	93 – 99.6	99.9 – 760.2	3.26 – 3.66	[11]
O ₂ /Ar	69 – 204	-	270 – >10 ⁴	-	[12]
O ₂ /Ar	80 – 160	85.1 – 89.4	48.71 – 60.99	3.44 – 3.54	[13]
Ar/O ₂	91.7 – 191.8	~80 – 90	49 – 332	3.50 – 3.86	[14]
O ₂ /Ar	252 – 1109	~87 – 92	2.5 – >400x10 ³	-	[15]
Working Pressure	120 – 170	85 – 90	100 – 10300	3.84 – 3.99	[16]

d (nm): Thickness **T:** Transmission **R_s:** Sheet resistance **E_g:** Band gap

Besides the studies listed in Table 1, this study explored the impact of varying oxygen flow rates during ITO deposition on the performance of silicon heterojunction (SHJ) solar cells. The oxygen flow rates investigated were 0, 1, 1.5, 2, 2.5, and 3 sccm. The resulting ITO films were evaluated for their effects on the power conversion efficiencies (PCE) of the SHJ solar cells produced.

2 Materials and methods

2.1 Thin film deposition

ITO films were deposited onto 1.1 mm thick and 2.5 x 2.5 cm² sized glass substrates using an DC magnetron sputtering system. The sputtering target used was high-purity ITO (99.999%, 5N) [17,18]. The thickness of deposited ITO films was approximately 100 nm. Before introducing the glass substrates into the physical vapor deposition (PVD) chamber, a standard substrate-cleaning procedure was conducted. The process took place at a pressure of 2x10⁻² mbar, 200°C temperature and 2050 W power. To observe effect of the O₂ flow rates to cell efficiency, 0 to 3 sccm (0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) gas flow rate values were used.

2.2 Characterization

Structural properties of ITO films produced at different O₂ ratios were analyzed using X-ray diffraction (Pan analytix-XRD J.J with CuKα radiation (λ=0.15406 nm)). The optical properties of ITO films were analyzed using the J. A. Woollam V-Vase Spectroscopic Ellipsometer. In addition, the non-contact layer resistance (EddyCus® TF lab 4040 Hybrid) system was used in electrical measurements of ITO films. The performance of solar cells was analyzed in a clean room at 24°C using the Sinton SunsVoc WCT-120 device on AM-1.5.

2.3 Fabrication of SHJ solar cells

SHJ solar cells were fabricated onto 5x5 cm², random pyramid textured 180 μm thick and (100) oriented c-Si wafers. The c-Si surface was prepared for substrate deposition by removing the oxide layer with an HF solution. The surface was then rinsed with deionized water and dried with nitrogen gas. To passivation of the dangling bonds on

the surface of c-Si, 10 nm intrinsic hydrogenated amorphous silicon ((i) a-Si:H) was deposited on both sides of the wafers using the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The passivation process involved only a combination of Hydrogen (H₂) and Silane (SiH₄) gases. After passivation, on the front surface, 10 nm thick p-type a-Si:H layer was deposited using SiH₄, H₂, and Trimethyl boron (TMB) gases. Similarly, a 10 nm thick n-type a-Si:H layer was deposited on the back surface using SiH₄, H₂, and Phosphine (PH₃) gases. In addition, all cells are deposited with 40 nm of ITO and 220 nm of silver (Ag) on the back surface. In this study, a 100 nm-thick layer of ITO was deposited on front surface (on the p-type a-Si:H layer). Front metallization was achieved using Ag paste via screen-printing. A schematic representation of the SHJ solar cells that was fabricated is shown in Figure 1.

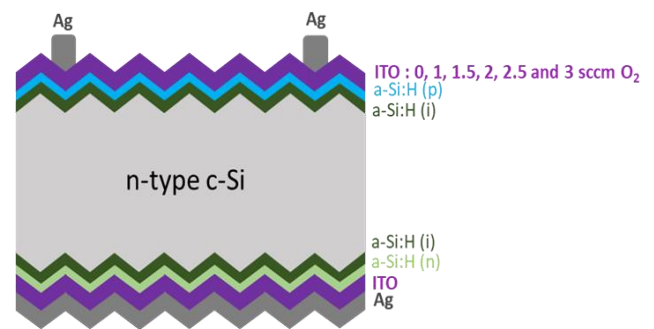


Figure 1. A schematic representation of ITO films deposited on SHJ solar cell

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

The structural characteristics of the ITO films were investigated using XRD within a scanning range of 10° to 80° and the XRD patterns were illustrated in Figure 2a. The results indicate that all ITO films exhibited a polycrystalline morphology. The diffraction peaks corresponding to planes (211), (222), (400), (440), and (622) indicate the cubic bixbyite crystal structure. When the amount of oxygen was gradually increased, a decrease in the diffraction peaks corresponding to lattice planes (222), (400), (440), and (622) was observed. There were no detectable diffraction peaks for Sn, SnO or SnO₂, indicating that Sn atoms are incorporated into the In₂O₃ structure. Various crystal structure parameters corresponding to the highest peak, the (222) plane, were calculated for all ITO films deposited at different O₂ ratios and given in Figure 2b and Figure 3. The determination of the crystallite size (D) was performed using the Debye-Scherrer equation Equation (1), which provides a quantitative assessment of this property [19]. The crystallite measurements of the ITO films are presented in Table 2. As shown in Figure 2b an increase in crystallite size corresponds to a decrease in FWHM values. This finding supports that larger crystallite sizes lead to better crystal structures.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

The crystallite size tended to decrease with increasing O₂ content. ITO films deposited without O₂ exhibited the largest measured crystallite size at 29 nm, while films deposited with 3 sccm O₂ displayed the smallest size, measuring 15 nm. Specifically, ITO samples deposited using O₂ ratios of 0, 1, and 1.5 sccm displayed an enhanced tendency for crystallization, as indicated by larger crystallite sizes. This observation reiterated the well-established notion that lower oxygen ratios generally create conditions conducive to the development of better-defined and more extensive crystalline domains within films.

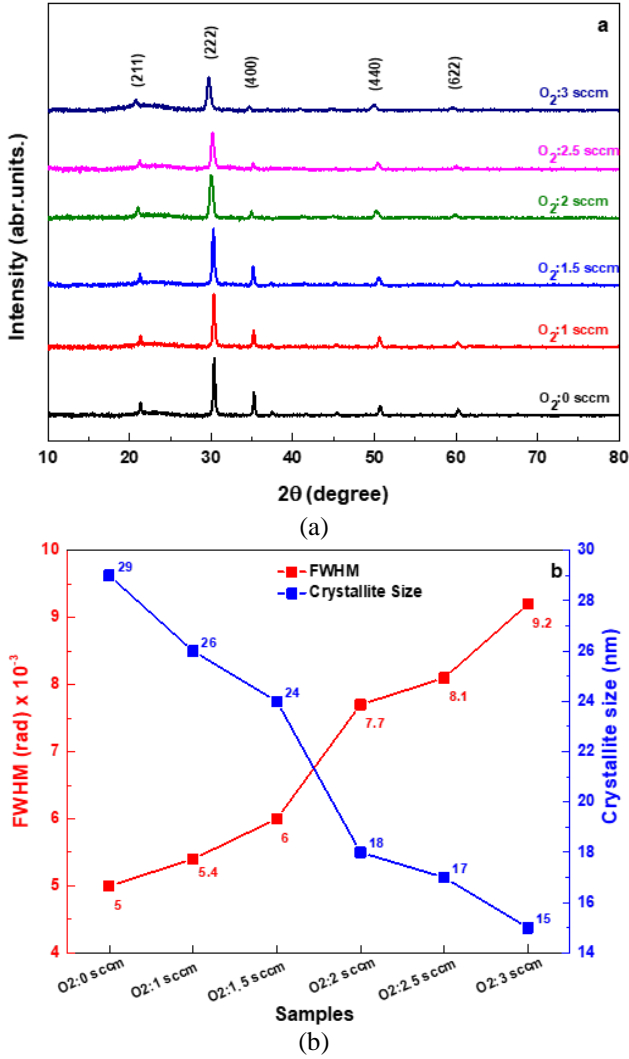


Figure 2. XRD patterns (a) and crystallite size variation versus FWHM (rad) (b) of ITO films deposited on glass substrate at 0, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 sccm O₂ flow rates

Table 2. Parameters used in the calculation of crystallite size (D)

O ₂ (sccm)	β (rad) × 10 ⁻³	θ (degrees)	cosθ	D (nm)
0	5.0	15.1825	0.9651	29
1	5.4	15.1624	0.9652	26
1.5	6.0	15.1305	0.9653	24
2	7.7	15.0885	0.9655	18
2.5	8.1	15.0108	0.9659	17
3	9.2	14.8560	0.9656	15

Lattice constant (a) for cubic ITO was determined using Equation (2) [20]. The dislocation density (δ) and microstrain (ε) were determined by Equation (3) and (4) [21,22]. Eq. 5 was used to calculate the number of crystallites per unit area (N).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{\beta \cot \theta}{4} \quad (4)$$

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (5)$$

where t is the film thickness. Important structural characteristics represented by the parameters a, δ, ε, and N associated with ITO films obtained from varying O₂ ratios have been calculated. Figure 3 visually illustrates these parameters, while their numerical representations are given in Table 3. An increase in δ, ε, and N values was observed with increasing O₂ content. This observation confirms that ITO films deposited at O₂ ratios of 0, 1, and 1.5 sccm exhibit better crystal structure and size compared to those deposited at 2, 2.5, and 3 sccm O₂ ratios. The ITO film deposited at 3 sccm O₂ exhibited the highest δ, ε, and N values, while lower values were observed in films deposited at 2.5, 2, 1.5, and 1 sccm O₂, respectively. In contrast, the ITO film obtained at 0 sccm O₂ showed the lowest values among these structural parameters. The increase in dislocation density with higher O₂ content suggests the presence of more crystallographic defects in the films. Such an increase underscores the existence of higher structural irregularities in the crystal lattice [23]. It was seen that the lattice constant values varied in the range of 10.2-10.4 Å according to O₂ ratios and the lattice constant increased with increasing O₂ content.

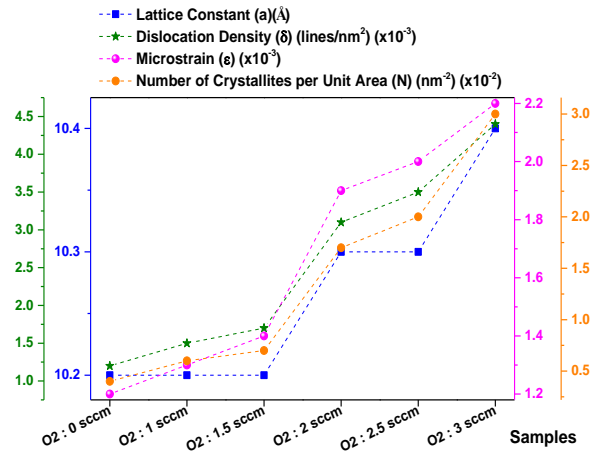


Figure 3. Various structural parameters calculated from XRD data of ITO films deposited at 0, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 sccm O₂ flow rates

Table 3. Various structural values of ITO films deposited at 0, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 sccm O₂ flow rates calculated from XRD data

O ₂ (sccm)	LC (a) (Å)	MS (ε) (x10 ⁻³)	DD (δ) (lines/nm ²) (x10 ⁻³)	NCA (N) (nm ⁻²) (x10 ⁻²)
0	10.2	1.2	1.2	0.4
1	10.2	1.3	1.5	0.6
1.5	10.2	1.4	1.7	0.7
2	10.3	1.9	3.1	1.7
2.5	10.3	2.0	3.5	2.0
3	10.4	2.2	4.4	3.0

LC: Lattice Constant MS: Microstrain DD: Dislocation Density NCA: Number of Crystallites per Unit Area

3.2 Optical properties

The transmittance spectra of ITO films at various O₂ flow rates are presented in Figure 4a. The evaluation of transmittance spectra of ITO films reveals a characteristic trend towards increasing transparency in the visible spectral range (400-800 nm). Further analysis reveals that an increase in the O₂ ratio corresponds to an increase in the average transmittance value, but this trend deviates when an O₂ ratio of 3 sccm is reached, after which a decrease in transmittance is recorded. The peak of the average transmittance is seen in the ITO film deposited at an O₂ rate of 2.5 sccm, recording a transmittance of 80.3%, while the lowest value is captured by the ITO film deposited without O₂, with a transmittance value of 61.0%. The ITO film deposited at O₂ ratios of 2.5 and 3 sccm has the highest transmittance in the near-ultraviolet (UV) spectral region. Remarkably, the increase in O₂ content leads to an increase in transmittance both in the near-UV region and at extended wavelengths. This finding underscores the variations in transmittance trends that can be realized with small adjustments in O₂ flow rates.

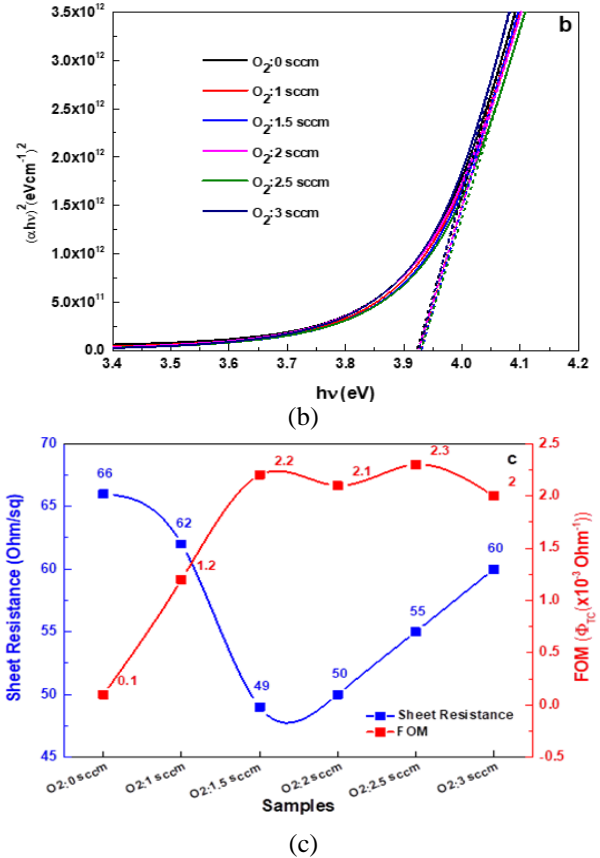
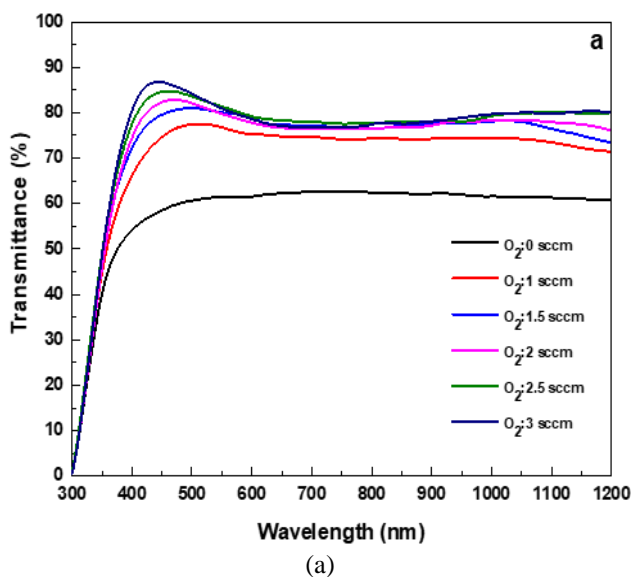


Figure 4. Transmittance spectra (a), $(\alpha hv)^2$ vs photon energy (hv) plot (b) and FOM & R_{sh} results of ITO films deposited at 0, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 sccm O₂ flow rates (c)

The investigation of the optical bandgaps (E_g) of ITO films deposited with different O₂ flow rates has been systematically performed through the analysis of optical transmittance data. The calculation of E_g requires the inclusion of key parameters such as the absorption coefficient (α) and the energy of the photon (hv) [24]. In order to determine the ITO film E_g values, the correlation between $(\alpha hv)^2$ and hv is refer to Figure 4b. The E_g values are consistently 3.92 eV across all ITO films under varying O₂ flow rates (Table 4). This tendency emphasizes the consistency in band gap characteristics throughout the range of ITO films. The uniformity of the bandgap values indicates the strength and consistency of ITO films' material properties. The examined O₂ ratios did not significantly affect the bandgap properties.

Table 4. Transmittance and band gap values of ITO films deposited at 0, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 sccm O₂ flow rates

O ₂ (sccm)	Average Transmittance(%) (400-800 nm)	E_g (eV)	Transmittance (%) (550 nm)
0	61.0	3.92	61.5
1	74.9	3.92	76.9
1.5	78.3	3.92	79.9
2	78.6	3.92	79.7
2.5	80.3	3.92	81.3
3	80.2	3.92	81.8

3.3 Electrical properties

To calculation of the figure of merit (FOM) value of the ITO films, the transmittance values at the 550 nm wavelength are measured (Table 4). The FOM value is calculated via the equation $\phi_{TC} = T^{10}/R_{sh}$, which takes into account both the transmittance and sheet resistance properties of the ITO films at the specific wavelength of 550 nm [25]. Figure 4c represents the calculated ϕ_{TC} values alongside the corresponding sheet resistance (R_{sh}) values of ITO films generated under variable O₂ flow rates. The ϕ_{TC} values increase as the O₂ flow rates increase from 0 sccm to 1.5 sccm. However, the ϕ_{TC} values level-off beyond the 1.5 sccm, as values in this range closely approximate each other. The film deposited at an O₂ ratio of 2.5 sccm has the highest FOM value ($2.3 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}$) among all ITO films. As the O₂ flow rate increases from 0 to 1.5 sccm, the sheet resistance value decreases, indicative of an enhanced electrical property. In contrast, this trend leads to a continuous increase in sheet resistance values above the 1.5 sccm threshold, indicating a decrease in electrical property. The film deposited with 0 sccm O₂ flow, exhibited the highest sheet resistance of 66 Ohm/sq. On the other hand, the film deposited with an O₂ ratio of 1.5 sccm displayed the lowest sheet resistance value of 49 Ohm/sq.

The effects of different O₂ flow rates in the deposition of ITO films on the efficiency of SHJ solar cells were also investigated. The important solar cell parameters evaluated are open circuit voltage (V_{OC}), short circuit current (I_{SC}), current density (J_{SC}), voltage at maximum power point (V_{MP}), current at maximum power point (J_{MP}), fill factor (FF), and conversion efficiency (η). Figure 5 shows the solar cell parameters obtained from the SHJ solar cell, while Table 5 gives their corresponding values. It has been observed that the best PV performance is achieved with the average O₂ ratio (2-2.5 sccm) and can be attributed to the reduction of parasitic resistive losses [26-28]. The efficiency of SHJ solar cells shows an initial rise as the O₂ content increases from 0 to 2.5 sccm. However, when the O₂ content reaches 3 sccm, a simultaneous drop in efficiency occurs, reversing the trend seen previously. In particular, the relatively low efficiencies observed in SHJ solar cells fabricated using ITO films with O₂ flow rates of 0 and 1 sccm can be attributed to their low optical properties and high sheet resistance. In the case of SHJ solar cells fabricated from ITO films with O₂ flow rates of 1.5 and 2 sccm, the efficiency levels are relatively low, mainly due to their low optical properties, despite the notable low sheet resistance. For SHJ solar cells fabricated with ITO films characterized by a 3 sccm O₂ flow rate, the higher sheet resistance suppresses the optical properties and results in

lower efficiency compared to SHJ solar cells fabricated with ITO films with a 2.5 sccm O₂ flow rate. The result is summarized by the highest efficiency value of 18.6% obtained from SHJ solar cells fabricated using a 2.5 sccm O₂ ratio of ITO. Figure 6 presents the current density-voltage (J-V) plot of SHJ solar cells fabricated in this study.

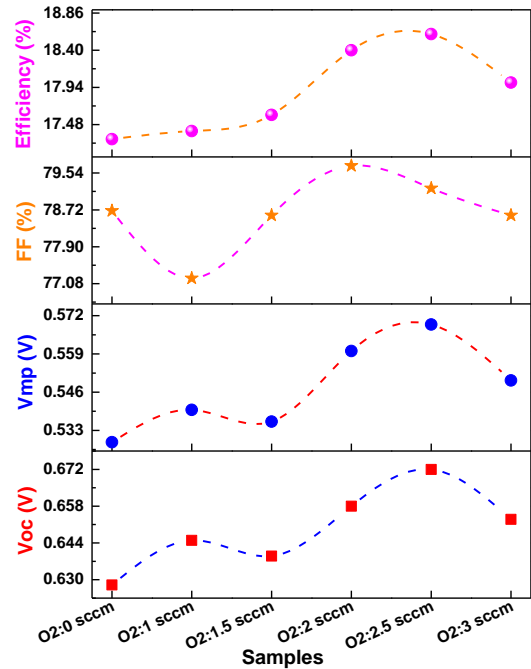


Figure 5. Parameters affecting the SHJ solar cell of ITO films deposited at different O₂ ratios (0, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 sccm)

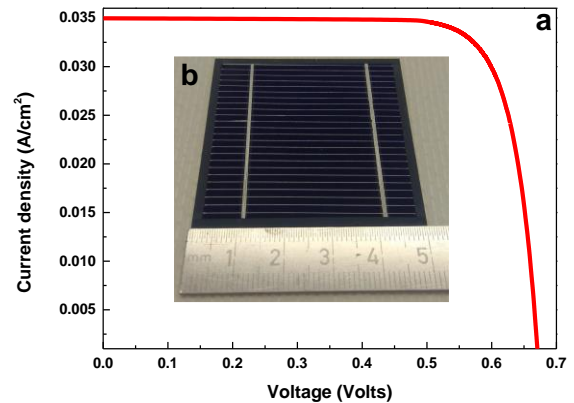


Figure 6. J-V plot of SHJ solar cell deposited at 2.5 sccm O₂ (a) SHJ solar cell deposited in 5x5 cm² area (b)

Table 5. SHJ solar cell parameters values of ITO films deposited with different O₂ ratios (0, 1, 1.5, 2, 2.5, and 3 sccm)

Cell (5 x 5 cm ²)	Voc (V)	Isc (A/cm ²)	Jsc (A/cm ²)	Vmp (V)	Jmp (A/cm ²)	FF (%)	Efficiency (η)
O ₂ :0 sccm	0.628	0.875	0.035	0.529	0.033	78.7	17.3 %
O ₂ :1 sccm	0.645	0.875	0.035	0.540	0.032	77.2	17.4 %
O ₂ :1.5 sccm	0.639	0.875	0.035	0.536	0.033	78.6	17.6 %
O ₂ :2 sccm	0.658	0.875	0.035	0.560	0.033	79.7	18.4 %
O ₂ :2.5 sccm	0.672	0.875	0.035	0.569	0.033	79.2	18.6 %
O ₂ :3 sccm	0.653	0.875	0.035	0.550	0.033	78.6	18.0 %

4 Conclusion

The study comprehensively investigates the properties of ITO films on SHJ solar cells. The investigation focused on O₂ ratios (0-3 sccm) during deposition. Optical analysis of visible light (400-800 nm) revealed a strong relationship between O₂ content and film performance. Optimum transmittance (80.3%) occurred at 2.5 sccm O₂, followed by ratios of 3, 2, 1.5, and 1 sccm with decreasing transmittance. The ITO film with 1.5 sccm O₂ showed the lowest sheet resistance (49 Ω/sq) and a FOM value of $2.2 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}$. The crystallography was investigated by XRD, confirming well-defined crystallographic planes such as (211), (222), (400), (440), and (622). ITO films with 2.5 sccm O₂ showed promising properties, which achieved an efficiency of 18.6% in SHJ solar cells, demonstrating their importance in advanced optoelectronics due to their structural, optical, and electrical properties.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the support from The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK-20AG014).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Similarity rate (iThenticate): % 17

References

- [1] T. Damgacı, Küreselleşme Sürecinin Havayolu Ulaştırmasına Etkileri: Küresel Havayolu İş Birlikleri. in: H.A. Kutlu (Ed.), Sosyal, Beşeri ve İdari Bilimler Alanında Gelişmeler 4, Platanus Publishing, pp. 229-252, Ankara, 2023.
- [2] J. Khan and M. H. Arsalan, Solar power technologies for sustainable electricity generation—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 414-425, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.135>
- [3] K. O. Ukoba and F. L. Inambao, Study of optoelectronic properties of nanostructured TiO₂/NiO heterojunction solar cells. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*, 1, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.11996>
- [4] A. Shrestha, G. Mizuno, P. Oduor, R. Olah, S. Islam, A. K. Dutta and N. K. Dhar, High efficiency c-Si solar cells utilizing light-trapping phenomenon. *Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications VI*, 9493, pp. 75-81, 2015. <https://doi.org/10.1117/12.2183411>
- [5] A. Yadav, G. Singh, R. Nekovei and R. Jeyakumar, c-Si solar cells formed from spin-on phosphoric acid and boric acid. *Renewable Energy*, 80, 80-84, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.055>
- [6] S. Calnan and A. N. Tiwari, High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 518(7), 1839-1849, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.044>
- [7] A. Varanytsia, L. Weng, T. C. Lin, J. Yang and L. C. Chien, High-performance and low-cost aluminum zinc oxide and gallium zinc oxide electrodes for liquid crystal displays. *Journal of Display Technology*, 12(10), 1033-1039, 2016. <https://doi.org/10.1119/jdt.2016.2584779>
- [8] A. Ambrosini, A. Duarte, K. R. Poeppelmeier, M. Lane, C. R. Kannewurf and T. O. Mason, Electrical, optical, and structural properties of tin-doped In₂O₃-M₂O₃ solid solutions (M= Y, Sc). *Journal of Solid State Chemistry*, 153(1), 41-47, 2000. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8737>
- [9] J. M. Gaskell and D. W. Sheel, Deposition of indium tin oxide by atmospheric pressure chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 520(12), 4110-4113, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.191>
- [10] M. J. Alam and D. C. Cameron, Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 377, 455-459, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01369-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01369-9)
- [11] H. N. Cui, V. Teixeira, L. J. Meng, R. Martins and E. Fortunato, Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature. *Vacuum*, 82(12), 1507-1511, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.03.061>
- [12] A. Iljinas, I. Mockevičius, M. Andrulevičius, Š. Meškiniš and S. Tamulevičius, Growth of ITO thin films by magnetron sputtering: OES study, optical and electrical properties. *Vacuum*, 83, S118-S120, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.01.040>
- [13] S. Q. Hussain, S. Kim, S. Ahn, N. Balaji, Y. Lee, J. H. Lee and J. Yi, Influence of high work function ITO: Zr films for the barrier height modification in a-Si: H/c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122, 130-135, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.031>
- [14] Y. Demirhan, H. Koseoglu, F. Turkoglu, Z. Uyanik, M. Ozdemir, G. Aygun and L. Ozyuzer, The controllable deposition of large area roll-to-roll sputtered ito thin films for photovoltaic applications. *Renewable Energy*, 146, 1549-1559, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.038>
- [15] S. Boycheva, A. K. Sytchkova, M. L. Grilli and A. Piegari, Structural, optical and electrical peculiarities of rf plasma sputtered indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, 515(24), 8469-8473, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.165>
- [16] M. Shakiba, A. Kosarian and E. Farshidi, Effects of processing parameters on crystalline structure and optoelectronic behavior of DC sputtered ITO thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 787-797, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5591-1>
- [17] A. Seyhan and E. Kartal, Optical, Electrical and Structural Properties of ITO/IZO and IZO/ITO Multilayer Transparent Conductive Oxide Films

- Deposited via Radio frequency Magnetron Sputtering. Coatings, 13(10), 1719, 2023. <https://doi.org/10.3390/coatings13101719>
- [18] E. Kartal, İ. Duran, E. Damgacı and A. Seyhan, Investigation of Structural, Optical, and Electrical Properties of ITO Films Deposited at Different Plasma Powers: Enhanced Performance and Efficiency in SHJ Solar Cells. Eurasian Journal of Science Engineering and Technology, 4(1), 25-35, 2023. <https://doi.org/10.55696/ejset.1297942>
- [19] S. Parthiban, E. Elangovan, K. Ramamurthi, D. Kanjilal, K. Asokan, R. Martins and E. Fortunato, Effect of Li³⁺ heavy ion irradiation on the Mo doped In₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique. Journal of Physics D: Applied Physics, 44(8), 085404, 2011. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/8/085404>
- [20] M. N. Rezaie, N. Manavizadeh, F. D. Nayeri, M. M. Bidgoli, E. Nadimi and F. A. Boroumand, Effect of seed layers on low-temperature, chemical bath deposited ZnO nanorods-based near UV-OLED performance. Ceramics International, 44(5), 4937-4945, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.086>
- [21] M. Thirumoorthi and J. T. J. Prakash, Structural, morphological characteristics and optical properties of Y doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method. Superlattices and Microstructures, 85, 237-247, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.005>
- [22] K. Mageshwari and R. Sathyamoorthy, Physical properties of nanocrystalline CuO thin films prepared by the SILAR method. Materials Science in Semiconductor Processing, 16(2), 337-343, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.09.016>
- [23] P. Sarker, S. K. Sen, M. N. H. Mia, M. F. Pervez, A. A. Mortuza, S. Hossain and M. A. M. Chowdhury, Effect of gamma irradiation on structural, morphological and optical properties of thermal spray pyrolysis deposited CuO thin film. Ceramics International, 47(3), 3626-3633, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.211>
- [24] K. Zhang, F. Zhu, C. H. A. Huan and A. T. S. Wee, Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature. Thin Solid Films, 376(1-2), 255-263, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01418-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01418-8)
- [25] K. Kacha, F. Djeflal, H. Ferhati, L. Foughali, A. Bendjerad, A. Benhaya and A. Saidi, Efficiency improvement of CIGS solar cells using RF sputtered TCO/Ag/TCO thin-film as prospective buffer layer. Ceramics International, 20194-20200, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.298>
- [26] B. Aïssa, Y. Zakaria, A. A. Abdallah, M. M. Kivambe, A. Samara, A. R. Shetty and C. Ballif, Impact of the Oxygen Flow during the Magnetron Sputtering Deposition on the Indium Tin Oxide thin films for Silicon Heterojunction Solar Cell. In 2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), pp. 2659-2666, IEEE, 2019. <https://doi.org/10.1109/PVSC40753.2019.8980906>
- [27] W. Gong, G. Wang, Y. Gong, L. Zhao, L. Mo, H. Diao and W. Wang, Investigation of In₂O₃: SnO₂ films with different doping ratio and application as transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 111404, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111404>
- [28] A. Chen and K. Zhu, Effects of TCO work function on the performance of TCO/n-Si hetero-junction solar cells. Solar Energy, 195-201, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.06.005>





3B taşınmaz değerlemeye yönelik veri standardı eklentisi geliştirilmesi Development of data standard extension for 3D property valuation

Doğuş Güler^{1,*} 

¹ İstanbul Teknik Üniversitesi, Geomatik Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul Türkiye

Öz

Sürdürülebilir kalkınma hedeflerine ulaşılmasında etkili arazi yönetimi oldukça önemlidir. Bu anlamda arazi idaresinin etkin bir şekilde uygulanabilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bütüncül arazi idaresi yaklaşımındaki temel bileşenlerden birisi taşınmaz değerlemesidir. Değeri belirlerken çok sayıda faktörün dikkate alınması gerektiği göz önüne alındığında, günümüzde yapılı çevrenin karmaşıklaşmasıyla birlikte taşınmazların değerlendirilmesi için iki boyutlu (2B) mekânsal verilerin yanı sıra üç boyutlu (3B) dijital modellerden faydalanılmasına yönelik bir eğilim görülmektedir. 3B mekânsal verilerin üretilmesinde Açık Mekânsal Veri Konsorsiyumu (Open Geospatial Consortium-OGC) standartları sıklıkla kullanılmaktadır. Arazi idaresi için ise Arazi İdaresi Alan Modeli (Land Administration Domain Model-LADM) temel kavramsal modeli sağlamaktadır. Bu çalışmada 3B şehir modellerinin oluşturulmasında yararlanılan CityJSON standardının taşınmaz değerlendirme uygulamalarında kullanılabilirliğini sağlamak amacıyla temel veri şeması LADM standardındaki değerlendirme bölümüne bağlı olarak genişletilmiştir. Yaklaşımın kullanılabilirliğinin gösterilmesi amacıyla üretilen eklentiye dayalı olarak veri seti üretilmiş, doğrulanması gerçekleştirilmiş ve 3B görselleştirmeler sunulmuştur. Sonuçların 3B taşınmaz değerlendirme bağlamında birlikte çalışabilir mekânsal veri setleri üretilmesine katkı vermesi beklenmektedir.

Anahtar kelimeler: CityJSON, 3B şehir modeli, LADM

1 Giriş

Etkin arazi piyasası ve etkili arazi kullanımı yönetimini içeren birleşiminin ekonomik, sosyal ve çevresel sürdürülebilir kalkınmayı desteklemesi gerekmektedir [1]. Bununla ilişkili olarak arazi idaresi, arazi ve ilişkili olan kaynakların mülkiyeti, değeri ve kullanımına ilişkin bilgilerin kaydedilmesi ve dağıtımına ilişkin işlemleri kapsamaktadır [2]. Arazi İdaresi Sistemleri (AİS) gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerdeki arazi politikalarının uygulanmasını kolaylaştıracak sosyal, hukuki, ekonomik ve teknik iş akışlarıyla ilgilenmektedir. Bu bağlamda arazi idaresinin temel bileşenleri olan arazi mülkiyeti, arazi değeri, arazi kullanımı ve arazi kalkınması AİS ile operasyonel anlamda uygulanabilmektedir [3]. Vergilendirme, arazi toplulaştırması, arsa arazi düzenlemeleri ve kentsel dönüşüm gibi uygulamalar göz önüne alındığında taşınmazlara ait

Abstract

Effective land management is very important in achieving sustainable development goals. In this sense, there is a need for efficient implementation of land administration. One of the main components of the holistic land administration approach is immovable property valuation. Given that many factors should be considered when determining the value, there is an increasing tendency to utilize three-dimensional (3D) digital models in addition to two-dimensional (2D) spatial data for the valuation of real estates with the complexity of the built environment today. Standards published by the Open Geospatial Consortium (OGC) are frequently used in the production of 3D spatial data. For land administration, the Land Administration Domain Model (LADM) provides the basic conceptual model. In this study, the basic data schema is extended depending on the valuation section in the LADM standard so as to ensure the usability of the CityJSON standard that is used in the creation of 3D city models in real estate valuation applications. In order to demonstrate the usability of the approach, a dataset is generated based on the extension. Then, it is validated and 3D visualizations are also presented. The results are expected to contribute to the production of interoperable spatial datasets in the context of 3D real estate valuation.

Keywords: CityJSON, 3D city model, LADM

değer bilgisi AİS için oldukça önemlidir [4]. Taşınmaz değer bilgileriyle birlikte değerlemenin nasıl gerçekleştirildiğine ilişkin bilgilerin güncel ve etkili bir şekilde kamusal anlamda paylaşılması şeffaf ve etkin değerlendirme sistemlerinin olmazsa olmaz bir parçasıdır [5]. Dünya genelindeki gayrimenkullerin değerinin 2022 yılı sonu itibarıyla 379 trilyon dolara ulaştığı göz önüne alındığında gayrimenkullerin işlevselliğini etkileyen en önemli faktörlerden birisi olan taşınmaz değerlemenin öneminin de altı çizilebilir [6]. AİS yaygın olarak iki boyutlu (2B) verilerin kullanımına dayalı olarak uygulanmaktadır [7]. Ancak günümüzde kentlere göç hızının oldukça yükselmesiyle birlikte vatandaşların gereksinimlerinin karşılanabilmesi amacıyla çok katlı yapıların sayısında da oldukça hızlı bir artış gerçekleşmekte ve şehirler oldukça karmaşıklaşmaktadır [8]. Bu anlamda kentlerin

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: gulerdo@itu.edu.tr (D. Güler)

Geliş / Received: 16.04.2024 Kabul / Accepted: 04.07.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024

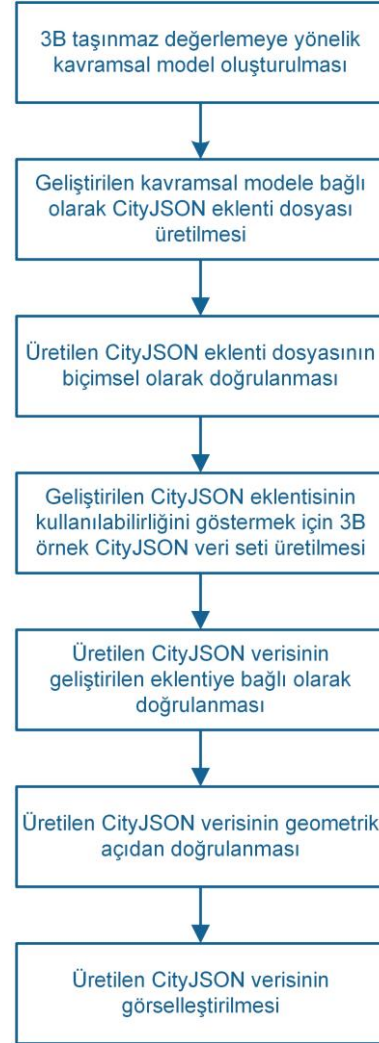
doi: 10.28948/ngumuh.1469376

sürdürülebilirliğinin sağlanabilmesi için AİS üç boyutlu (3B) verileri saklayabilecek, analiz edebilecek ve paylaşabilecek şekilde geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır [9]. Taşınmazların değerlerinin belirlenmesinde karakteristik özellikler ile birlikte çok sayıda faktör dikkate alınmaktadır [10–12]. Bununla ilişkili olarak taşınmaz değerlemeye konu olan kat mülkiyeti birimleri ile bahsedilen yapıların değerlerinin belirlenmesi ve belirlenen değer bilgisinin paylaşılmasında 2B mekânsal verilerin yetersiz kalabildiği görülmüştür [13]. Bu nedenle farklı araştırmacılar 3B şehir ve yapı modellerinden faydalanarak taşınmaz değerine etki eden faktörlere ilişkin nominal değerlerin elde edilmesine odaklanmıştır [14]. Bu noktada literatürde son yıllarda farklı sektörlerde kullanımı oldukça artış gösteren Yapı Bilgi Modellemesi (Building Information Modelling-BIM) konseptinden yararlanan çalışmalar yer almaktadır [15]. Bazı araştırmalar bahsedildiği üzere BIM modellerinden öznitelik çıkarımına odaklanırken bazıları ise Industry Foundation Classes (IFC) [16] standardında yer alan *IfcSpace* konseptiyle taşınmaz değer birimlerinin 3B görselleştirilmesini örneklemiştir [17–20]. Bir diğer çalışmada ise IFC ve CityGML standardı kullanılarak üretilen 3B yapı ve şehir modellerinden birlikte faydalanılarak taşınmaz değerlendirme için kullanılabilir özelliklerin elde edilebileceği önerilmiştir [21]. Türkiye’de Tapu ve Kadastro Müdürlüğü (TKGM) tarafından gerçekleştirilen projelerde 3B kadastro bağlamında yapıların 3B CityGML modellerinin üretilmesi gerçekleştirilmektedir ve üretilen bu modellerin taşınmaz değerlendirme uygulamalarında kullanılması planlanmaktadır [22]. Bununla birlikte bütüncül arazi idaresi yaklaşımında yer alan taşınmaz değerlemenin etkili bir şekilde hayata geçirilebilmesi amacıyla Arazi İdaresi Alan Modeli (Land Administration Domain Model-LADM) standardının ikinci versiyonunda değerlendirme bölümünün yer alması kararlaştırılmıştır [23]. Paylaşılan bilgiler ışığında bu çalışmanın amacı 3B taşınmaz değerlendirme çalışmalarına katkı vermek amacıyla 3B dijital yapı ve şehir modellerinin etkin bir şekilde üretilmesini ve paylaşılmasını mümkün kılan CityJSON standardı temel şemasının geliştirilen LADM taşınmaz değerlendirme bölümüyle uyumlu olacak şekilde genişletilmesi ve en az elli adet detay içeren örnek bir yapı modeliyle kullanılabilirliğinin gösterilmesidir.

2 Materyal ve metot

Çalışmada izlenen metodoloji adımları Şekil 1’de gösterilmektedir. Bu bağlamda öncelikle taşınmaz değerlemenin 3B mekânsal veriler yardımıyla gerçekleştirilebilmesini kolaylaştıracak gerekli olan detay sınıfları ile aralarındaki ilişkileri içeren bir kavramsal model geliştirilmiştir. Sonrasında 3B mekânsal verilerin standartlara bağlı bir şekilde modellenmesini sağlayan CityJSON standardının temel şeması bir önceki adımda geliştirilen kavramsal modelin içeriğine bağlı olarak genişletilmiştir ve üretilen CityJSON eklenti dosyası biçimsel olarak doğrulanmıştır. Sonraki aşamada 3B CityJSON verisi üretilmiştir ve ardından üretilen veri hem geliştirilen CityJSON eklentisine göre hem de geometrik

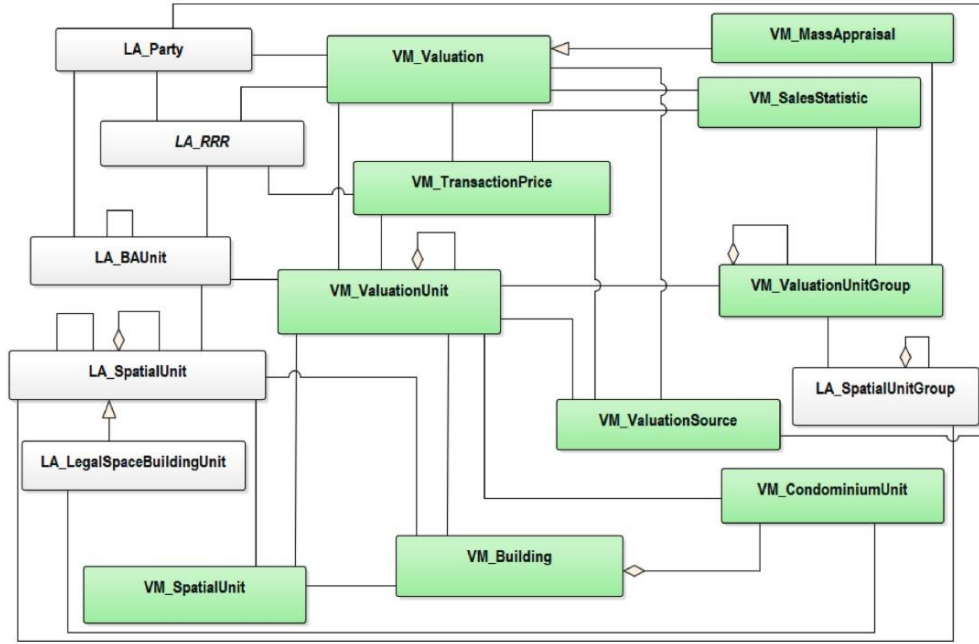
açıdan doğrulanmıştır. Son aşamada ise üretilen CityJSON verisi kullanılarak 3B görselleştirmeler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Çalışmanın metodolojisi

2.1 LADM Valuation Information Model

LADM arazi idaresinin etkili bir şekilde uygulanabilmesi için yaygın bir terminoloji oluşturarak ortak bir ontoloji sağlamayı amaçlamaktadır. Uluslararası Ölçmeciler Birliği (FIG) tarafından önerilen LADM 2012 yılında ilk versiyonuyla resmi şekilde bir Uluslararası Standartlar Teşkilatı (International Organization for Standardization-ISO) standardı olarak yayımlanmıştır. Standard, arazi idaresi bağlamındaki işlemlerin yasal, geometrik ve yönetsel anlamda modellenmesine odaklanmıştır. Bununla ilişkili olarak farklı detay sınıfları, öznitelikleri ve aralarındaki ilişkileri içeren kavramsal bir model sağlamaktadır. Standardın ilk versiyonu *Party*, *Administrative* ve *Spatial Unit* olmak üzere üç ana paket içermektedir. Bununla birlikte *Spatial Unit* paketinin alt paketi olarak *Surveying and Representation* paketini de kapsamaktadır. *Party* paketi arazi idaresi kapsamındaki işlemlerde rol oynayan farklı aktör/ tarafları temsil eden detay sınıflarını içermektedir. *Administrative* paketindeki detay sınıfları da temel idari birimlerin modellenmesi için kullanılmaktadır.



Şekil 2. LADM VIM modelinin genel çerçevesi [24]

Spatial Unit paketindeki detay sınıfları ise konumsal olarak betimlenmesine ihtiyaç duyulan özelleşmiş idari birimlerin modellenmesini mümkün kılmaktadır. *Surveying and Representation* paketindeki detay sınıfları ise *Spatial Unit* paketindeki detay sınıflarının betimlenebilmesi için geometrik açıdan modelleme özelliklerini sağlamaktadır. Bu paket *LA_BoundaryFaceString*, *LA_BoundaryFace* ve *LA_Point* özellik sınıflarının sırasıyla *GM_MultiCurve*, *GM_MultiSurface* ve *GM_Point* geometri tipleriyle modellenmesini içermektedir. Aktarılan geometri tipleri ISO 19107 “Geographic Information—Spatial schema” standardından elde edilmektedir. LADM standardı temel dayanak olarak kabul edilebilecek bir kavramsal model sağlamaktadır. Ülkelerin arazi idaresi yaklaşımları farklılık gösterebildiğinden dolayı birçok araştırmacı standardı kullanarak ülke profilleri geliştirmiştir (örn. [25,26]).

Arazi idaresi yaklaşımının önemli bileşenlerinden birisinin taşınmaz değerlendirme olduğu göz önünde bulundurularak LADM standardının ikinci versiyonunun taşınmaz değerlendirme uygulamalarının modellenmesini sağlayacak detay sınıfları ve aralarındaki ilişkiler ile ihtiyaç duyulan öznitelikleri içermesi kararlaştırılmış ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda LADM Valuation Information Model (Taşınmaz Değerleme Bilgi Modeli-VIM) geliştirilmiştir. Bu modelin amacı kurumlar tarafından yürütülen taşınmaz değerlemesine ilişkin kayıtlara dair semantiklerin belirlenmesi ve belirlenen bu semantiklerle arazi idaresi kapsamındaki diğer işlemler ile veri tabanları arasındaki ilişkilerin tespit edilmesidir [24]. Şekil 2 LADM VIM modelinde yer alan detay sınıflarını ve LADM standardındaki diğer detay sınıflarıyla olan ilişkilerini göstermektedir.

Kadastral sistemler genellikle bir veya daha fazla parsel ve bu parsellerle ilişkilendirilmiş binalar veya bağımsız bölümlere konu olan taşınmaz mülkiyetine ilişkin yasal

bilgileri yönetecek şekilde düzenlenmişlerdir. Taşınmaz değerlendirme bağlamında ise bu sistemlerin parseller, binalar, parseller ile birlikte binalar veya bağımsız bölümler olacak şekilde bütüncül bir yapıda organize edilmelerine gereksinim duyulmaktadır çünkü bahsedilen yapılar tek başlarına taşınmaz değerlemeye konu olabilmektedirler. Bu bağlamda Şekil 2’de görülebileceği üzere *VM_ValuationUnit* detay sınıfı değerlendirme kapsamında kayıt altına alınması temel mekânsal objeleri temsil etmek amacıyla tasarlanmıştır. *valuationUnitType* özniteliğiyle değerlendirilen ilişkili olduğu birimi tanımlamaktadır. Parsel, bina veya kat mülkiyeti birimleri bahsedilen birimlerdir. Bu birimlerin mekânsal özellikleri *VM_ValuationUnit* detay sınıfı ile ilişkilendirilmiş *VM_SpatialUnit*, *VM_Building*, *VM_CondominiumUnit* detay sınıfları yardımıyla modellenmektedir. *VM_SpatialUnit* ise kadastral parseller ile taşınmaz değerlendirme kapsamındaki parsellerin modellenmesini sağlamaktadır ve LADM temel şemasındaki *LA_SpatialUnit* detay sınıfıyla ilişkilendirilmiştir.

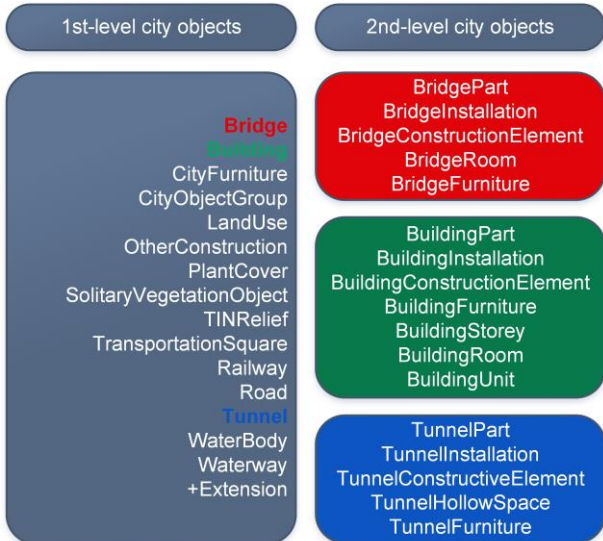
LADM standardı daha çok binalar ve bina bölümlerine ilişkin yasal mekanların (*legal spaces*) modellenmesini kapsamaktadır. Taşınmaz değerlendirme kapsamında fiziksel özelliklere de ihtiyaç duyulduğundan dolayı LADM VIM modelinde bina ve bina bölümlerinin bu özellikleri de *VM_Building* detay sınıfı kapsamında modellenmektedir. Bununla birlikte kat mülkiyetine ilişkin olarak oluşan kadastral hakların modellenmesi için *VM_CondominiumUnit* detay sınıfı da LADM VIM modeline eklenmiştir. Toplu değerlendirme çalışmaları kapsamında benzer çevresel ve ekonomik karakteristikleri taşıyan bölgelerin (örn. idari birimler) birlikte değerlendirilmesi için *VM_ValuationUnitGroup* detay sınıfı modele dahil edilmiştir.

2.2 CityJSON

CityGML şehirlerdeki fiziksel objeleri temsil eden 3B mekansal verilerin standardize bir şekilde üretilmesi için veri modellerini sağlayan bir Açık Veri Konsorsiyumu (Open Geospatial Consortium-OGC) standardıdır [27]. 2012 yılında CityGML 2.0 versiyonunun yayımlanmasıyla geniş bir kitle tarafından 3B semantik şehir modellerinin üretilmesi için kullanılmıştır. IFC ve LADM gibi farklı standartlarla uyumun artırılması gibi çeşitli amaçlarla revize edilmiş ve 2021 yılında CityGML 3.0 versiyonu yayımlanmıştır. CityGML standardının Coğrafi İşaretleme Dili (Geography Markup Language-GML) tabanlı olmasından kaynaklanan bazı dezavantajlardan dolayı oluşan durumlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- CityGML veri setlerini okuma, yazma ve düzenleme olanağı sunan yazılımların sayısının oldukça az olması,
- Üretilen ve depolanan CityGML veri setlerinin sayısının verimli veri değişimini sağlayacak seviyede olmaması,
- CityGML dosyalarının boyutlarının yüksek olabilmesinden dolayı veri setlerinin işlenmesinde zorluklarla karşılaşılabilir.

Bahsedilen durumların önüne geçilebilmesi amacıyla CityGML veri modelinin JSON tabanlı olarak modellenmesini kapsayan CityJSON standardı önerilmiştir [27]. Öncelikle CityGML 2.0 veri modeline göre geliştirildikten sonra CityGML 3.0 versiyonunun yayımlanmasıyla bahsedilen versiyonla da uyumlu olacak şekilde güncellenmiştir. Mevcut durumda en güncel versiyon CityJSON 2.0 versiyonudur. CityJSON kapsamında şehir objeleri (*city objects*) iki farklı seviyede modellenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. CityJSON standardının temel şemasındaki şehir objeleri ve seviyeleri

Örneğin *Building* şehir objesi birden fazla sayıda *BuildingPart* gibi ikinci seviye şehir objesiyle ilişkilendirilmiştir. Birinci ve ikinci seviye objeler arasındaki

ilişki *children* ve *parent* olarak saklanan özellikler (*properties*) yardımıyla mümkün kılınmaktadır. Örneğin; bir *BuildingPart* örneği (*instance*) zorunlu olarak ilişkili olduğu *Building* örneğini temsil eden veriyi *parent* özelliğinde saklamalıdır. CityJSON standardının temel veri modeli sahip olduğu eklenti (*extension*) olanağı sayesinde farklı uygulama alanlarının ihtiyaçlarını karşılamak üzere genişletilebilmektedir. Standardın geliştiricileri tarafından eklentiler üretilirken izlenmesi gereken kurallar aşağıdaki şekilde paylaşılmıştır [28];

- Eklentide tanımlanan yeni şehir objeleri “+” işaretiyle başlayarak isimlendirilmelidir,
- Yeni tanımlanan şehir objeleri CityJSON standardındaki kurullarla uyumlu olmalıdır,
- Mevcut şehir objeleri genişletilemez ve *children* olarak yeni türlere sahip olamaz,
- Tüm geometriler “*geometry*” özelliğinin bir üyesi olmalıdır,
- Geometri objeleri CityJSON standardında tanımlanan geometri obje türlerinden birisi olmalıdır,
- CityJSON standardında tanımlanan türler yeniden kullanılabilir.

Bununla birlikte CityJSON temel şemasının genişletilmesi için kullanılacak farklı yaklaşımlar da aşağıda sıralanmaktadır;

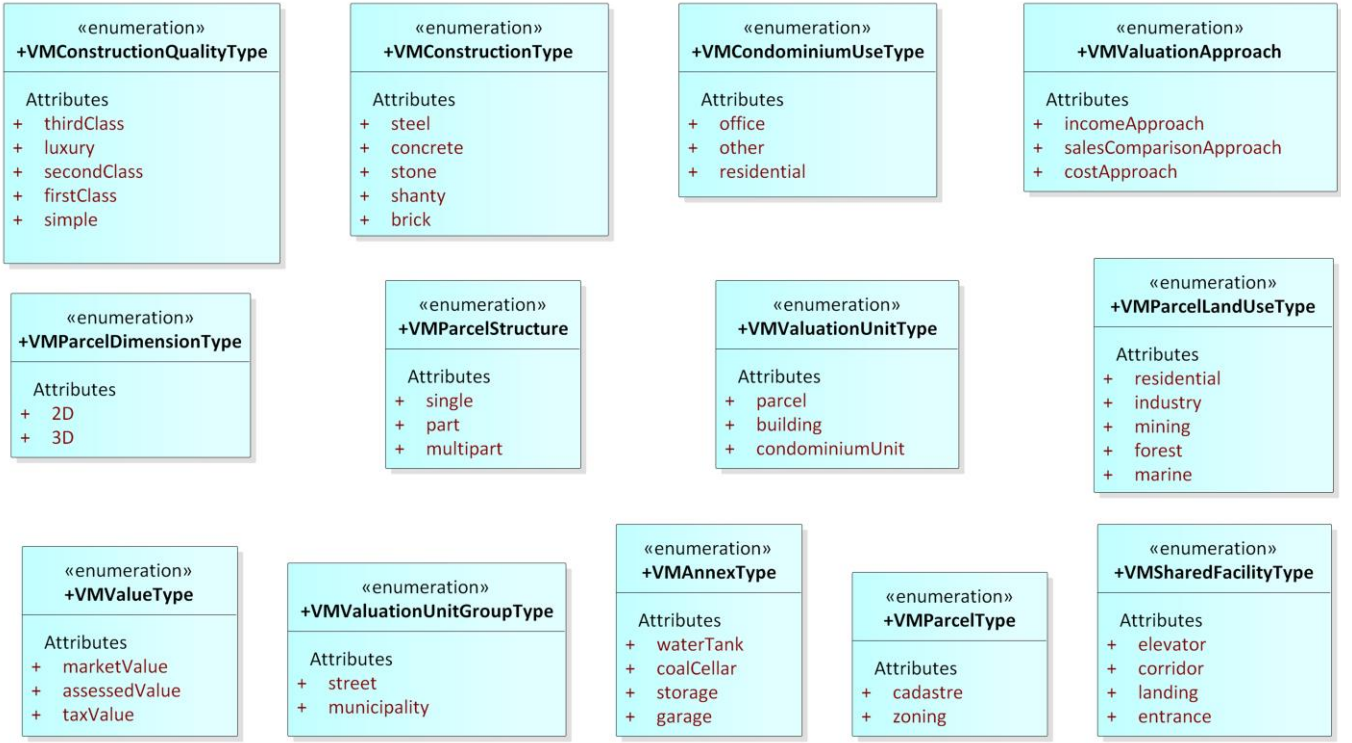
- CityJSON dosyasına yeni özellikler eklenmesi,
- CityJSON temel şemasındaki mevcut şehir objeleri için yeni öznitelikler tanımlanması,
- Yeni bir semantik obje tanımlanması,
- Yeni şehir objeleri üretilmesi ve genişletilmesi.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Kavramsal model geliştirilmesi

Çalışma kapsamında 3B taşınmaz değerlendirme çalışmalarına katkı sağlaması adına geliştirilen kavramsal model Şekil 1’de görülmektedir. Şekil 4’de yer alan kavramsal model LADM VIM modeline bağlı olarak tasarlanmıştır. Bunun yanı sıra CityJSON standardının veri modelindeki şehir objeleri ile eklenti geliştirilirken yararlanılabilecek durumlar da göz önünde bulundurulmuştur. Bu bağlamda Şekil 4’de görülebilen model bünyesinde hem CityJSON veri modelindeki mevcut bazı ilişkili şehir objeleri hem de geliştirilen eklenti kapsamında modellenen ek şehir objeleri yer almaktadır. Şekil 5’de ise geliştirilen kavramsal modeldeki detay sınıflarına ait farklı özniteliklerin modellenmesinde yararlanılan kod listeleri görülmektedir. Şekil 4’de görüldüğü üzere *+VMBuilding* detay sınıfı CityJSON veri şemasındaki *_AbstractBuilding* detay sınıfının alt sınıfı olarak modellenmiştir. Eklenen diğer detay sınıfları ise *_AbstractCityObject* detay sınıfının alt sınıfı olarak oluşturulmuştur.

LADM VIM modeline benzer şekilde parsel, bina ve bağımsız bölümler sırasıyla *+VMParcel*, *+VMBuilding* ve *+VMCondominiumUnit* ile temsil edilmek üzere tek başlarına değerlendirilebilecek şekilde modellenmişlerdir. Bunun yanı sıra bahsedilen detay sınıfları bünyelerinde



Şekil 5. Geliştirilen kavramsal modelde kullanılan kod listeleri

+VMBuilding detay sınıfı da taşınmaz değerlendirme için kullanılacak inşaat tarihi ve enerji performans sınıfı gibi özniteliklere sahiptir. Bilindiği üzere yapı bünyesinde kat mülkiyetine konu olan bölümler hem bağımsız bölümler hem de farklı eklentiler üzerinde kullanım hakkına sahip olabilmektedir. Bununla birlikte yapıdaki ortak kullanım alanları üzerinde de ortaklaşa kullanım hakkına ve sorumluluklara sahiptirler. Bu bağlamda bahsedilen bölümlerin modellenmesi için Güler vd. [29] tarafından önerilen yaklaşım kullanılmıştır. Böylelikle +VMCondominiumUnit ile +VMMainUnit, +VMAnnex ve +VMSharedFacility arasındaki ilişkiler tanımlanmıştır. +VMCondominiumUnit ile +VMBuilding arasındaki ilişkiden görülebileceği üzere bir +VMCondominiumUnit örneği yalnızca bir +VMBuilding örneği ile ilişkili olabilir. Bunun yanı sıra her bir +VMAnnex ve +VMMainUnit örneği en az bir tane +VMCondominiumUnit örneği ile ilişkili olmalıdır. Taşınmaz değerlemede yararlanılabilecek satış tarihi, bulunduğu kat ve manzara puanı gibi öznitelikler +VMCondominiumUnit detay sınıfı için oluşturulmuştur. Benzer şekilde +VMMainUnit için balkon sayısı ve oda sayısı gibi öznitelikler tanımlanmıştır. +VMAnnex detay sınıfı ise ilişkili olduğu bağımsız bölüm numarası ve eklenti kodu gibi öznitelikleri içermektedir.

LADM VIM modelinde de yer aldığı üzere değerlendirme gerçekleştirilen mekânsal objeleri tanımlamak için +VMValuationUnit detay sınıfı kavramsal modele eklenmiştir. Değerlemeyle ilgili bilgilerin saklanabilmesi için valuation isimli bir öznitelige sahiptir. Bu özniteliği tanımlamada +VMValuation veri tipi (data type) kullanılmıştır. Şekil 4’de görüldüğü üzere bahsedilen veri türü değerlemeye ilişkin olarak özelleşmiş bilgileri sağlamak

amacıyla değerlendirme tarihi, belirlenen değer, değer kodu ve değer türü özniteliklerini içermektedir. valueType özniteliği değerlendirme biriminin türünü belirlemek için kullanılmaktadır. Bu bağlamda +VMValuationUnitType kod listesi parsel, yapı ve kat mülkiyeti birimi seçeneklerini içermektedir. approachType özniteliği ise +VMValuationApproach kod listesiyle modellenerek kullanılan değerlendirme yaklaşımı bilgisini kapsamaktadır. Bahsedilen kod listesi gelir yaklaşımı, emsal karşılaştırma yaklaşımı ve maliyet yaklaşımı olmak üzere üç farklı yaklaşımı içermektedir. Bahsedilen yaklaşımlara ilişkin ayrıntılı bilgilerin saklanması amacıyla +VMValuationUnit detay sınıfında üç farklı öznitelik tanımlanmıştır. Bu öznitelikler de +VMIncomeApproach, +VMSalesComparisonApproach ve +VMCostApproach isimli üç farklı veri tipi kullanılarak modellenebilmektedir. Toplu değerlendirme çalışmalarının modellenebilmesi için de +VMValuationUnitGroup detay sınıfı kavramsal modele dahil edilmiştir. Bunun yanı sıra +VMValuationUnit detay sınıfıyla da ilişkisi tanımlanmıştır.

3.2 CityJSON eklentisi üretimi

Bu aşamada geliştirilen kavramsal modelin içeriğini yansıtacak şekilde bir CityJSON eklenti dosyası üretilmiştir. Bu dosya daha önce değinilen eklenti geliştirilirken uyulması gereken kurallar göz önünde bulundurularak tasarlanmıştır. Oluşturulan eklenti dosyası “3DValuation.ext.json” olarak adlandırılmıştır. Dosya ismindeki “ext” kısmı JSON dosyasının bir CityJSON eklenti dosyası olduğunu ifade etmektedir. Standardın geliştiricileri tarafından paylaşılan eklenti dosyası şeması kullanılmıştır. Bununla birlikte 3B taşınmaz değerlendirme için üretilen eklenti CityJSON 2.0 versiyonuyla uyumlu olarak geliştirilmiştir.

Kavramsal modelde yer alan ek şehir objeleri eklenti dosyası içerisinde yer alan “extraCityObjects” bölümü içerisinde oluşturulmuştur. Şekil 6’da üretilen CityJSON eklenti dosyasında +VMMainUnit detay sınıfına ait bölüm yer almaktadır. Şekil 6’da görülebileceği üzere +VMMainUnit detay sınıfı CityJSON veri şemasında yer alan _AbstractCityObject sınıfının alt sınıfı olarak tanımlanmıştır.

```
"+VMMainUnit":
{
  "allOf": [
    {
      "$ref": "cityobjects.schema.json#/_AbstractCityObject"
    },
    {
      "properties":
      {
        "type":
        {
          "enum": [
            "+VMMainUnit"
          ]
        },
        "attributes":
        {
          "type": "object",
          "properties":
          {
            "unitNumber":
            {
              "type": "integer"
            },
            "numberOfBalcony":
            {
              "type": "integer"
            },
            "numberOfLivingRoom":
            {
              "type": "integer"
            },
            "numberOfOtherRoom":
            {
              "type": "integer"
            },
            "mainUnitID":
            {
              "type": "integer"
            }
          }
        }
      }
    },
    {
      "geometry":
      {
        "type": "array",
        "items":
        {
          "oneOf": [
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/MultiSurface"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/CompositeSurface"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/Solid"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/CompositeSolid"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/MultiSolid"
            }
          ]
        }
      }
    }
  ],
  "required": [
    "type",
    "geometry",
    "parents"
  ]
}
],
}
```

Şekil 6. Eklenti dosyasının +VMMainUnit detay sınıfını içeren kesiti

Bununla birlikte geliştirilen kavramsal modelde yer alan öznitelikler de “attributes” kısmında tanımlanmaktadır. Sonraki kısımda da +VMMainUnit detay sınıfının sahip olabileceği geometri tiplerinin tanımlaması yer almaktadır.

En son kısım olan “required” ise detay sınıfının zorunlu olarak sahip olması gereken özellikleri tanımlamaktadır. Şekilden görülebileceği üzere ilişkili olduğu +VMCondominiumUnit örneğini temsil eden “parents” özelliği +VMMainUnit detay sınıfının zorunlu olarak sahip olması gereken özelliklerden birisidir. Şekil 4’de görülebildiği ve daha önce bahsedildiği üzere bazı öznitelikleri modelleyebilmek için +VMValuation gibi farklı veri tipleri oluşturulmuştur. Bu tür veri tipleri CityJSON eklentisi bünyesinde kompleks öznitelikler (complex attributes) yardımıyla modellenmiştir. Bu anlamda Şekil 7 geliştirilen eklenti bünyesinde +VMValuationUnit detay sınıfındaki valuation kompleks özniteliğine ait kısım göstermektedir. Şekilden görülebileceği üzere kavramsal modelde +VMValuation ile temsil edilen öznitelikler kompleks öznitelik yardımıyla modellenebilmektedir.

```
"valuation":
{
  "type": "object",
  "properties":
  {
    "dateOfValuation":
    {
      "type": "number"
    },
    "valueType":
    {
      "type": "string",
      "enum": ["marketValue", "assessedValue", "taxValue"]
    },
    "assessedValue":
    {
      "type": "number"
    },
    "vID":
    {
      "type": "number"
    }
  },
  "required": ["dateOfValuation", "valueType", "assessedValue", "vID"],
  "additionalProperties": false
},
}
```

Şekil 7. Eklenti dosyasının valuation öznitelikli kapsayan kesiti

Eklenti dosyasında +VMCondominiumUnit detay sınıfına ait bölüm Şekil 8’de yer almaktadır. Bahsedilen detay sınıfı için hem parents hem de children özellikleri zorunlu olarak modellenmiştir. Bunun sebebi de kat mülkiyeti biriminin kavramsal modelde yer aldığı üzere ilişkili olduğu bir adet yapı örneğinin bilgisinin parents özelliğiyle, ilişkili olabileceği bağımsız bölüm ve eklenti birimlerine ilişkin bilgilerin de children özelliğiyle saklanması gerektirir. Bu kısımda son olarak geliştirilen CityJSON eklenti dosyası standardın geliştiricileri tarafından sağlanan örnek dosyaya istinaden biçimsel olarak doğrulanmıştır.

3.3 Örnek CityJSON veri seti üretilmesi

Geliştirilen kavramsal modelin kullanılabilirliğinin gösterilmesi amacıyla bu modelin içeriğiyle uyumlu olarak örnek CityJSON veri seti üretilmiştir. Bu veri seti üretilirken Hollanda’daki kurumlar tarafından paylaşılan açık veri kaynaklarından yararlanılmıştır [30]. Ülkedeki taşınmazların

rayiç değerleri vergilendirme ve farklı idari amaçlarda kullanılmak üzere yıllık olarak belirlenmektedir.

```
"VMCondominiumUnit":
{
  "allOf": [
    {
      "$ref": "cityobjects.schema.json#_AbstractCityObject"
    },
    {
      "properties": {
        "type": {
          "enum": [
            "+VMCondominiumUnit"
          ]
        },
        "attributes": {
          "type": "object",
          "properties": {
            "dateOfSale": {
              "type": "integer"
            },
            "name": {
              "type": "string"
            },
            "unitID": {
              "type": "integer"
            },
            "storeyNumber": {
              "type": "integer"
            },
            "useType": {
              "enum": [
                "office",
                "other",
                "residential"
              ]
            }
          }
        },
        "landscapeScore": {
          "type": "integer"
        }
      }
    },
    {
      "geometry": {
        "type": "array",
        "items": {
          "oneOf": [
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/MultiSurface"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/CompositeSurface"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/Solid"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/CompositeSolid"
            },
            {
              "$ref": "geomprimitives.schema.json#/MultiSolid"
            }
          ]
        }
      }
    }
  ],
  "required": [
    "type",
    "geometry",
    "parents",
    "children"
  ]
}
```

Şekil 8. Eklenti dosyasının +VMCondominiumUnit detay sınıfım içeren kesiti

Açık şekilde ulaşılabilen portal üzerinde yapıların taban alanı sınırlarıyla birlikte bağımsız bölümlerin belirlenen değerleri ile inşaat yılı, kullanım tipi ve alanı gibi farklı

öznelik bilgileri paylaşılmaktadır. Bu çalışmada da Şekil 9'da bir örneği görülen bir yapı seçilerek öznelik bilgileri üretilen CityJSON örnek veri setinde kullanılmıştır.

Reference date	WOZ value
01-01-2023	268,000 euros
01-01-2022	276,000 euros
01-01-2021	236,000 euros

WOZ data
Identification: 077200076110
Characteristics
Construction year: 1985
Purpose of use: residential function
Surface: 75m2
Addressable object: 0772010000704059
Number designation: 0772200000043748

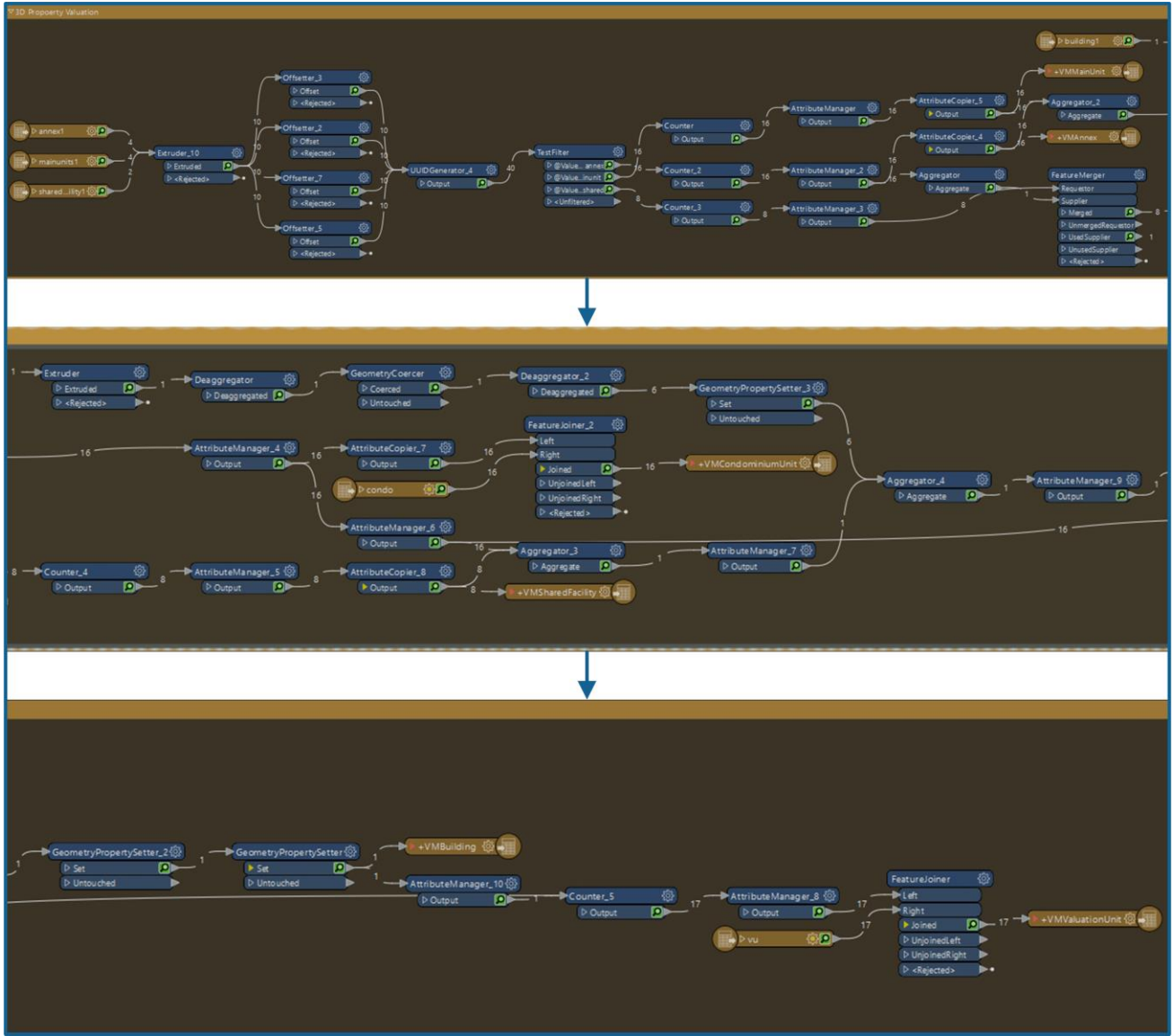
Şekil 9. Açık veri seti platformundan bir kesit

Örnek yapı seçildikten sonra yapıya ait mekânsal veri yine açık şekilde ulaşılabilen BAG platformundan elde edilmiştir [31]. 2B olarak yapının taban alanını gösteren mekânsal veri oluşturulmuştur. Sonrasında kavramsal model kapsamındaki farklı detay sınıflarını modelleyebilmek amacıyla bağımsız bölüm, eklenti ve ortak alan gibi farklı mekânsal veriler oluşturulmuştur.

Oluşturulan 2B mekânsal veriler Feature Manipulation Engine (FME) yazılımı kullanılarak 3B CityJSON dosyaları olarak yazdırılmıştır. Bu aşamada süreci otomatikleştiren ve kavramsal modelde tanımlanan detay sınıfları arasındaki ilişkileri kurabilen bir çalışma alanı (*workspace*) oluşturulmuştur. Şekil 10'da görülebileceği üzere bahsedilen çalışma alanında yapı, bağımsız bölüm, eklenti ve ortak alanlara ilişkin mekânsal veriler GeoJSON formatında 2B olmak üzere girdi olarak seçilmektedir. Sonrasında *Extruder* aracıyla yükseklik değeri eklenmektedir. Bununla birlikte *AttributeManager* aracı ile farklı detay sınıflarına ilişkin örneklerin öznelikleri düzenlenmektedir. Düzenlenen veriler kavramsal modeldeki detay sınıflarına bağlı olarak (örn. +VMMainUnit, +VMAnnex, +VMSharedFacility) CityJSON veri setine yazdırılmaktadır. Bunun yanı sıra *parents* ve *children* özelliklerine sahip olan +VMCondominiumUnit gibi detay sınıfları da ilişkili oldukları diğer detay sınıflarına bağlı olarak oluşturulmaktadır.

Çalışma alanı çalıştırıldığında JSON uzantılı tek bir CityJSON dosyası üretilmektedir. Daha önce bahsedildiği üzere bu çalışmada geliştirilen eklenti CityJSON v2.0 ile uyumlu olacak şekilde oluşturulmuştur. Ancak FME yazılımı bünyesinde şu an için sadece CityJSON v1.0 formatlı veriler üretilmektedir. Bu nedenle FME yazılımında üretilen CityJSON v1.0 verileri standardın geliştiricileri tarafından paylaşılan *cjio* isimli Python tabanlı program ile CityJSON v2.0 formatına dönüştürülmüştür.

Sonraki aşamada yine standardın geliştiricileri tarafından paylaşılan "CityJSON Schema Validator" aracı kullanılarak üretilen CityJSON dosyasının geliştirilen eklentiye bağlı olarak doğrulanması gerçekleştirilmiştir.

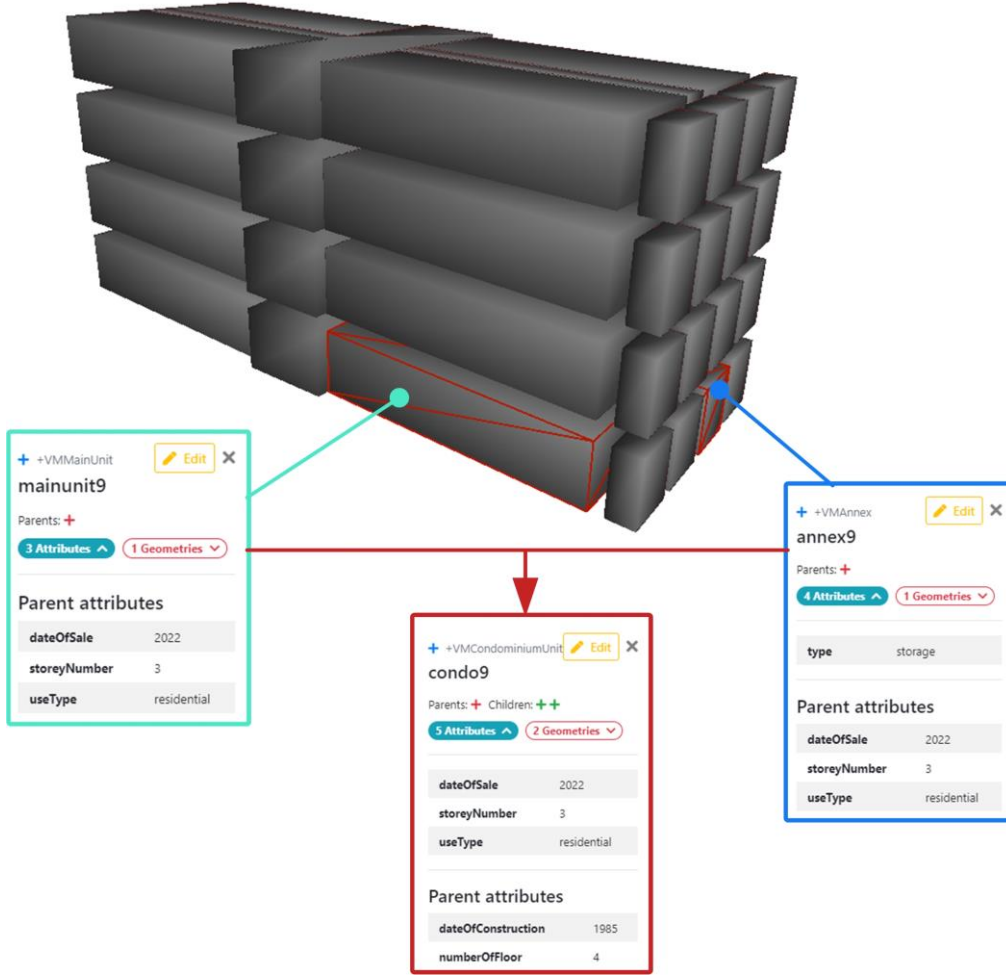


Şekil 10. FME yazılımında oluşturulan çalışma alanı

Bahsedilen aracın kullanılabilmesi için üretilen eklenti dosyası oluşturulan GitHub deposunda paylaşılmıştır [32]. Bahsedilen araç CityJSON dosyalarının JSON bakımından biçimsel olarak, CityJSON temel veri şemasına bağlı olarak, eğer bir eklenti içeriyorsa ona bağlı olarak ve *parent* ve *children* açısından tutarlılığa sahip olmak gibi farklı yönlerden doğrulanmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada üretilen CityJSON dosyası “3DValuation_output.json” ismiyle aynı GitHub deposunda paylaşılmıştır. Şekil 11’den görülebileceği üzere “CityJSON Schema Validator” aracı kullanılarak üretilen CityJSON dosyasının geliştirilen eklentiye bağlı olarak %100 doğruluğa sahip olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte üretilen CityJSON dosyası *val3dity* aracıyla geometrik olarak ISO19107 standardına göre de doğrulanmıştır [33]. Bu doğrulamaya ilişkin üretilen rapor GitHub deposunda bulunabilmektedir. Üretilen CityJSON veri seti *ninja* adlı tarayıcı tabanlı yazılım aracı kullanılarak görselleştirilmiştir [34].



Şekil 11. CityJSON Schema Validator sonuç görüntüsü

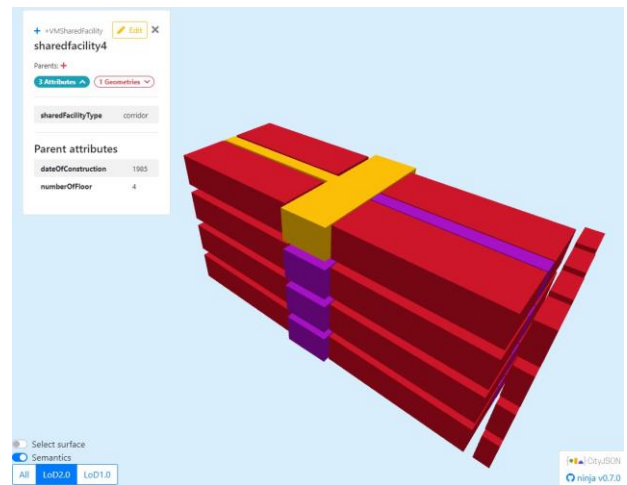


Şekil 12. +VMCondominiumUnit örneği

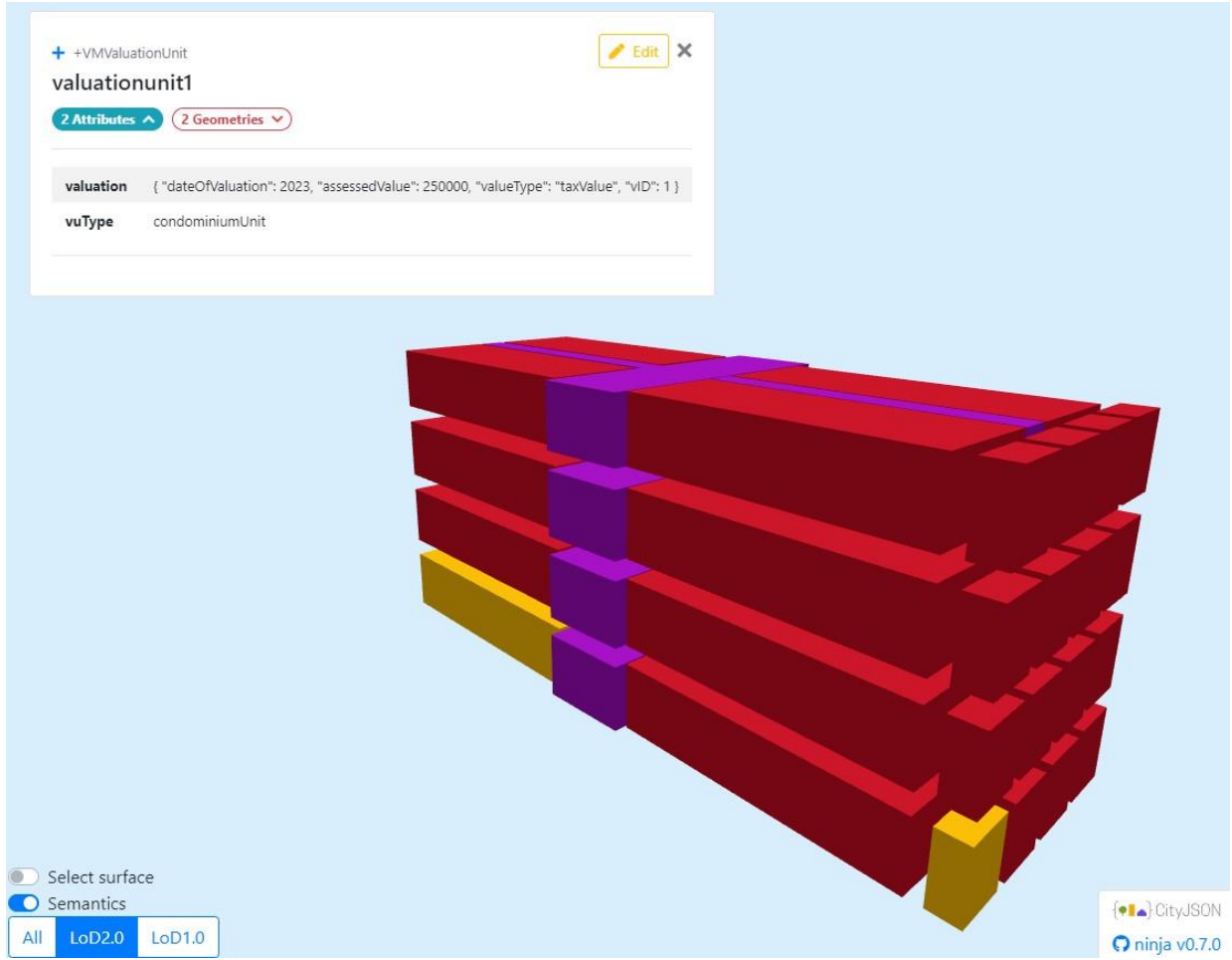
Bu doğrultuda Şekil 12’de üretilen CityJSON veri setinde yer alan bir +VMCondominiumUnit örneğinin 3B görseli yer almaktadır. Kavramsal modelde görülebileceği üzere +VMCondominiumUnit detay sınıfı children olarak +VMMainUnit ve +VMAnnex detay sınıflarıyla ilişkili olabilmektedir. Bu bağlamda şekilde de bir bağımsız bölüm ve bir eklentiden oluşan +VMCondominiumUnit örneği görülebilmektedir. +VMMainUnit ve +VMAnnex örneklerinin sahip olduğu parent attributes özneliklerinin de aynı +VMCondominiumUnit örneği ile ilişkili olarak modellendiklerinden dolayı aynı olduğu görülebilmektedir. Bununla birlikte +VMMainUnit ve +VMAnnex birer adet parents “+” işaretine sahipken +VMCondominiumUnit örneğinin de sözü edilen örnekleri temsil eden iki adet children “+” işaretine sahip olduğu görüntülenmektedir. Şekil 12’de yer alan görselleştirme FME Inspector yazılımında gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen CityJSON veri seti görüntülediğinde +VMCondominiumUnit detay sınıfına dair herhangi bir örnek seçildiğinde ilişkili olan hem +VMMainUnit hem +VMAnnex örneklerinin görüntülediği bu noktada aktarılabilir.

Bununla birlikte Şekil 12’de yer alan “annex9” kodlu +VMAnnex örneğinin type özneliği olarak storage (depo)

bilgisine sahip olduğu görülebilmektedir. CityJSON veri setinde yer alan bir ortak alan örneğinin 3B görselleştirilmesi ve sahip olduğu öznelik bilgileri Şekil 13’de yer almaktadır.



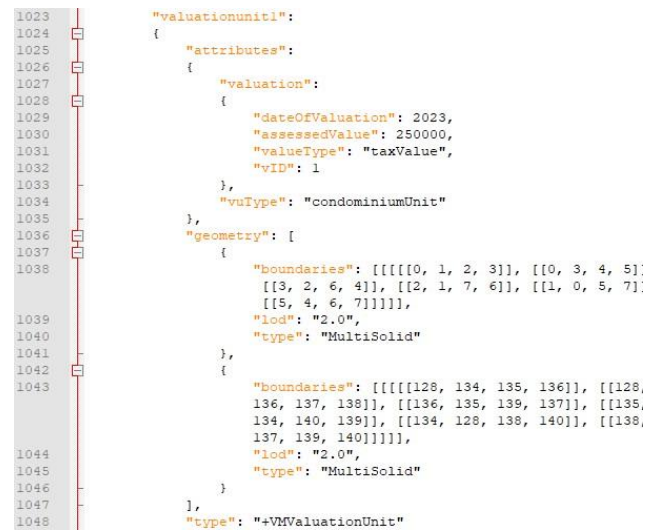
Şekil 13. Ortak alan örneği



Şekil 14. +VMValuationUnit örneği

Geliştirilen kavramsal modelde yer aldığı üzere ortak alanları temsil eden +VMSharedFacility detay sınıfı *parents* niteliğiyle +VMBuilding detay sınıfıyla arasındaki ilişkiyi sağlamaktadır. Şekilden görülebileceği üzere “parent attributes” kısmında ortak alan örneğinin ilişkili olduğu yapı örneğinin sahip olduğu öznitelikler görülebilmektedir. Aynı zamanda şekilde *parents* kısmında yer alan tekil “+” işareti görselleştirilen ortak alan örneğinin tek bir yapı örneğiyle ilişkili olduğunu temsil etmektedir. Şekil 14’de ise kavramsal modelde yer aldığı üzere bir +VMValuationUnit örneğinin 3B görseli yer almaktadır. Bahsedilen örnek *vuType* özniteliğiyle tanımlandığı üzere kat mülkitei birimi tipindedir. Bununla birlikte daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere *valuation* kompleks özniteliğiyle farklı bilgileri sağlamaktadır. Değerleme tarihi, belirlenen değer, değer kodu ve değer türü sözü edilen bilgilerdir. Şekil 15’de ise Şekil 14’de yer alan “valuationunit1” kodlu +VMValuationUnit örneğinin üretilen CityJSON dosyasında yer alan kesiti görülebilmektedir. Değindiği üzere *valuation* ve *vuType* öznitelikleri görselleştirildiği şekilde üretilmiştir. Bununla birlikte şehir objesi olarak “+VMValuationUnit” yazdırılmıştır. Şekil 14’de ayrıca bahsedilen örneğe ilişkin geometri bilgisi yer almaktadır. Kat mülkiyeti birimi hem bağımsız bölüm hem de eklentiye

dair kullanım hakkına sahip olduğundan dolayı *geometry* niteliği iki farklı objeye ait sınır bilgisini saklamaktadır.



Şekil 15. +VMValuationUnit örneğine dair CityJSON kesiti

4 Sonuçlar

Çalışmada CityJSON standardının temel şeması LADM VIM modeline bağlı olarak geliştirilen kavramsal modele dayalı olarak genişletilmiştir. Geliştirilen kavramsal modelin kullanılabilirliğinin ortaya konulması amacıyla toplam 116 adet 3B geometrik temel (*primitive*) ve 76 adet detay içeren bir CityJSON veri seti oluşturulmuştur. Bu veri seti 1 adet +VMBuilding, 16'şar adet +VMAnnex, +VMCondominiumUnit ve +VMMainUnit detayını kapsamaktadır. Sonuç CityJSON verisinin üretilmesini sağlayan FME çalışma alanı yaklaşık bir saniyede sonuç üretebilmektedir. Bu noktada üretilen 3B modellerin doğrulanmalarının büyük önem arz ettiğine değinilebilir. Öncelikle geometrik açıdan doğrulamaların sağlanması verilerin farklı uygulamalarda faydalanılması açısından oldukça önemlidir. Diğer yandan veri gereksinim analizi sonucunda belirlenecek detay sınıfları ile özniteliklerin modellerde yer aldığı kontrolü de eksiksiz bilgi akışının sağlanması için gereklidir. CityJSON standardı kullanılarak 3B modellerin üretilmesinde modelleme ve doğrulama anlamındaki zahmetsiz iş akışlarından faydalanılabileceği de bu çalışmada gösterilmektedir.

Makalede önerilen yaklaşımın uygulanması hem şehir hem de yapı ölçeğinde 3B dijital modellerden faydalanılarak taşınmazların değerlerinin daha nitelikli belirlenebilmesine olanak tanıyabilir. Araştırma kapsamında 3B taşınmaz değerlemenin uygulanabilmesine birlikte çalışabilirliğin sağlanmasını mümkün kılacak açık mekânsal veri standardının kullanılması ile katkı verilmiştir. Bununla birlikte geliştirilen eklentiye bağlı olarak üretilen 3B veri setleri kullanılarak yapıların ve kat mülkiyeti birimlerinin değerine etki eden farklı çevresel faktörlerin etkilerini tespit etmek amacıyla mekânsal analizler gerçekleştirilebilir. Bunun yanı sıra bir önceki bölümde gösterildiği üzere değerleri belirlenen taşınmazların 3B olarak görselleştirilmesi ve paylaşılması için uygulanabilecek bir iş akışı da sağlanarak literatüre katkı verilmektedir. Bu çalışmada geliştirilen kavramsal modeldeki detay sınıflarının öznitelikleri açık bir şekilde paylaşılan eklenti dosyası kullanılarak kolay bir şekilde zenginleştirilerek farklı çalışma bölgeleri için kullanılabilir. Bununla birlikte taşınmaz değerlemenin otomatik bir şekilde gerçekleştirilmesi için yapılan çalışmalara 3B analizleri mümkün kılacak dayanak verilerinin üretilmesiyle destek olunmaktadır. 3B arazi idare sistemlerinin hayata geçirilmesinde önemli bir parça olan taşınmaz değerlemeye ilişkili olan 3B dijital modellerin oluşturulmasıyla katkı verilmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %10

Kaynaklar

- [1] S. Enemark, Managing Rights, Restrictions and Responsibilities in Land, GSDI-11 World Conference, Rotterdam, 2009: ss. 18–23.
- [2] UNECE, Land Administration Guidelines with Special Reference to Countries in Transition, New York and

Geneva, 1996. <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/hlm/documents/Publications/land.administration.guidelines.e.pdf>.

- [3] I. Williamson, S. Enemark, J. Wallace, A. Rajabifard, Land Administration for Sustainable Development, ESRI Press Academic, Redlands, CA, 2010.
- [4] UN Habitat, Valuation of Unregistered Land, 2021. <https://unhabitat.org/valuation-of-unregistered-land-a-practice-manual>.
- [5] A. Kara, P. van Oosterom, R. Kathmann, C. Lemmen, Visualisation and dissemination of 3D valuation units and groups – An LADM valuation information compliant prototype, Land Use Policy. 132, 106829, 2023. doi:10.1016/j.landusepol.2023.106829.
- [6] Savills World Research, Total Value of Global Real Estate: Property remains the world's biggest store of wealth, 2023. <https://www.savills.com/impacts/market-trends/the-total-value-of-global-real-estate-property-remains-the-worlds-biggest-store-of-wealth.html>.
- [7] A. Rajabifard, 3D Cadastres and Beyond, 4th International Workshop on 3D Cadastres, Dubai, 2014.
- [8] UN Habitat, Envisaging the Future of Cities, 2022. https://unhabitat.org/sites/default/files/2022/06/wcr_2022.pdf.
- [9] E. Kalogianni, P. van Oosterom, E. Dimopoulou, C. Lemmen, 3D Land Administration: A Review and a Future Vision in the Context of the Spatial Development Lifecycle, ISPRS International Journal of Geo-Information. 9, 107, 2020. doi:10.3390/ijgi9020107.
- [10] P. Wyatt, Property Valuation, Second Edi, John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [11] M.O. Mete, T. Yomralioglu, A Hybrid Approach for Mass Valuation of Residential Properties through Geographic Information Systems and Machine Learning Integration, Geographical Analysis. 55, 535–559, 2023. doi:10.1111/gean.12350.
- [12] A.C. Aydinoglu, R. Bovkir, I. Colkesen, Implementing a mass valuation application on interoperable land valuation data model designed as an extension of the national GDI, Survey Review. 53, 349–365, 2021. doi:10.1080/00396265.2020.1771967.
- [13] S. El Yamani, R. Hajji, G.-A. Nys, M. Ettarid, R. Billen, 3D Variables Requirements for Property Valuation Modeling Based on the Integration of BIM and CIM, Sustainability. 13, 2814, 2021. doi:10.3390/su13052814.
- [14] P. Jafary, D. Shojaei, A. Rajabifard, T. Ngo, BIM and real estate valuation: challenges, potentials and lessons for future directions, Engineering, Construction and Architectural Management. 31, 1642–1677, 2024. doi:10.1108/ECAM-07-2022-0642.
- [15] T. Su, H. Li, Y. An, A BIM and machine learning integration framework for automated property valuation, Journal of Building Engineering. 44, 102636, 2021. doi:10.1016/j.jobee.2021.102636.
- [16] ISO, ISO 16739-1:2018 Industry Foundation Classes (IFC) for data sharing in the construction and facility management industries — Part 1: Data schema, 2018.

- <https://www.iso.org/standard/70303.html>.
- [17] A. Radulović, D. Sladić, M. Govedarica, D. Raičević, Using LADM and BIM for property and tourist taxation in the municipality of Bar, Montenegro, *Land Use Policy*. 131, 106715, 2023. doi:10.1016/j.landusepol.2023.106715.
- [18] M.O. Mete, D. Guler, T. Yomralioglu, Towards a 3D Real Estate Valuation Model Using BIM and GIS, içinde: M. Ben Ahmed, A.A. Boudhir, I.R. Karas, V. Jain, S. Mellouli (Ed.), *Innovations in Smart Cities Applications Volume 5*, Springer International Publishing, Cham, ss. 945–962, 2022. doi:10.1007/978-3-030-94191-8_77.
- [19] L. Zhang, N.M. El-Gohary, Automated IFC-based building information modelling and extraction for supporting value analysis of buildings, *International Journal of Construction Management*. 20, 269–288, 2020. doi:10.1080/15623599.2018.1484850.
- [20] N. Celik Simsek, B. Uzun, Building Information Modelling (BIM) for property valuation: A new approach for Turkish Condominium Ownership, *Survey Review*. 1–22, 2021. doi:10.1080/00396265.2021.1905251.
- [21] S. El Yamani, R. Hajji, R. Billen, IFC-CityGML Data Integration for 3D Property Valuation, *ISPRS International Journal of Geo-Information*. 12, 351, 2023. doi:10.3390/ijgi12090351.
- [22] M. Aslan, İ. Cankurt, C. Yıldırım, E. Ayyıldız, İ. Dursun, Türk Arazi Yönetimine Yeni Bir Yaklaşım: Amasya Örneği, *Türkiye Arazi Yönetimi Dergisi*. 4, 34–45, 2022. doi:10.51765/tayod.1078011.
- [23] A. Kara, C. Lemmen, P. van Oosterom, E. Kalogianni, A. Alattas, A. Indrajit, Design of the new structure and capabilities of LADM edition II including 3D aspects, *Land Use Policy*. 137, 107003, 2024. doi:10.1016/j.landusepol.2023.107003.
- [24] A. Kara, P. van Oosterom, V. Çağdaş, Ü. Işıkdag, C. Lemmen, 3 Dimensional data research for property valuation in the context of the LADM Valuation Information Model, *Land Use Policy*. 98, 104179, 2020. doi:10.1016/j.landusepol.2019.104179.
- [25] M.A. Adad, E.H. Semlali, M. El-Ayachi, F. Ibannain, Supporting land data integration and standardization through the LADM standard: Case of Morocco's country profile MA-LADM, *Land Use Policy*. 97, 104762, 2020. doi:10.1016/j.landusepol.2020.104762.
- [26] H. Tomić, S.M. Ivić, M. Roić, J. Šiško, Developing an efficient property valuation system using the LADM valuation information model: A Croatian case study, *Land Use Policy*. 104, 105368, 2021. doi:10.1016/J.LANDUSEPOL.2021.105368.
- [27] OGC, CityJSON Community Standard, 2023. <https://docs.ogc.org/cs/20-072r5/20-072r5.html>.
- [28] H. Ledoux, B. Dukai, CityJSON Specifications, 2023. <https://www.cityjson.org/specs/2.0.0/>.
- [29] D. Guler, P. van Oosterom, T. Yomralioglu, How to exploit BIM/IFC for 3D registration of ownership rights in multi-storey buildings: an evidence from Turkey, *Geocarto International*. 37, 18418–18447, 2022. doi:10.1080/10106049.2022.2142960.
- [30] Waarderingskamer, Checking your WOZ value, 2024. <https://www.waarderingskamer.nl/en/>.
- [31] tudelft3d, 3DBAG, 2024. <https://3dbag.nl/en/viewer>.
- [32] D. Guler, 3D Property Valuation, 2024. <https://github.com/geospatialstudies/3DValuation>.
- [33] H. Ledoux, val3dity: validation of 3D GIS primitives according to the international standards, *Open Geospatial Data, Software and Standards*. 3, 2018. doi:10.1186/s40965-018-0043-x.
- [34] S. Vitalis, A. Labetski, F. Boersma, F. Dahle, X. Li, K. Arroyo Ogori, H. Ledoux, J. Stoter, CITYJSON + WEB = NINJA, içinde: *ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, ss. 167–173, 2020. doi:10.5194/isprs-annals-VI-4-W1-2020-167-2020.





Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) meyvesi: Önemi, bileşimi ve gıda endüstrisinde kullanım potansiyeli

Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) fruit: Significance, composition, and potential use in the food industry

Şeyda Yanardağ Karabulut^{1,*} , Gülce Bedis Kaynarca² 

¹ Kırklareli University, Department of Food Engineering, Kırklareli Türkiye

Öz

Gilaburu, Adoxaceae ailesine ait bir çalı bitkisi olan *Viburnum opulus* L.'nin meyvelerine verilen isimdir. Bu meyveler parlak kırmızı renkte olup buruk bir tada sahiptir. Gilaburu meyveleri, yaprakları ve kabuğu çeşitli tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır. Aynı zamanda hava ve toprak kirliliğinin önlenmesinde güçlü potansiyele sahip bir bitkidir. Gilaburu zengin fenolik, organik asit, mineral bileşimi sayesinde, üst solunum yolu hastalıkları, sindirim sorunları, diyabet, kalp hastalığı, yüksek tansiyon, kanser, kardiyovasküler hastalıklar ve cilt hastalıkları gibi sorunların tedavisinde kullanılabilir. Gilaburu meyvesi doğrudan tüketildiğinde hoş olmayan bir acı tada sahiptir. Bunun nedeni, saponin, glikozitler ve vinburnin adı verilen hafif toksik bileşikler içermesidir. Bu nedenle, genellikle reçel, marmelat veya fermente içecek olarak tüketilmektedir. Sonuç olarak gilaburu yapısında barındırdığı çeşitli antimikrobiyal özellikteki biyoaktif bileşenler ve mikroorganizmaların sentetik antimikrobiyalere karşı dirençli olması sebebi ile patojenler karşı sentetik antimikrobiyalere alternatif olabilecek kıymetli bir meyvedir. Ayrıca yüksek fenolik içeriği sayesinde fonksiyonel gıda bileşeni ve renk maddesi olarak yeni ürünlerin geliştirilmesinde kullanılabilir. Bu çalışma pek çok yararı bulunan bu bitkinin tarımının yapılmasını teşvik ederek hem iş gücü hem ülke ekonomisi hem de çağımızın gerektirdiği katma değerli ürünlerin geliştirilmesine ışık tutacaktır.

Anahtar kelimeler: Gilaburu, Antioksidan, Antimikrobiyel özellik, Fenolik bileşen

1 Giriş

Tüketimi sınırlı, az bilinen yabancı yenilebilir meyveler; benzersiz tatları, besleyici özellikleri ve insan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri sebebiyle tüketici ve araştırmacıların ilgisini çekmektedir [1-2]. Vitamin, mineral, lif ve antioksidan etkisi yüksek bileşen profilleri ile bu meyveler formda kalmak, gençleşmek ve hastalıklardan korunmak için oldukça kıymetli kaynaklardır [3]. Bu meyvelerden en çok bilinen ve çalışılanlar çilek, ahududu, kızılcık ve yaban mersini gibi meyvelerdir [1]. Bununla birlikte, esas olarak süs bitkileri olarak yetiştirilen 230'dan fazla çalı ve ağaç türünü kapsayan *Viburnum* cinsine ait

Abstract

Gilaburu is the name given to the fruits of *Viburnum opulus* L., which is a shrub plant belonging to the Adoxaceae family. These fruits are bright red in color and have a sour taste. The fruits, leaves, and shells of Gilaburu are used for various medicinal purposes. It is also a plant with strong potential in preventing air and soil pollution. Gilaburu, thanks to its abundant phenolic compounds, organic acids, and minerals, can be utilized in the treatment of conditions such as respiratory tract diseases, digestive issues, diabetes, heart disease, high blood pressure, cancer, cardiovascular diseases and skin ailments. When consumed directly, Gilaburu fruit has an unpleasant bitter taste. This bitterness is attributed to the presence of mild toxic compounds such as saponin, glycosides, and *viburnum*. For this reason, it is often consumed as jam, marmalade or fermented drink. Consequently, Gilaburu is a valuable fruit that can serve as a natural alternative to synthetic antimicrobials for controlling pathogens, due to its diverse bioactive components possessing antimicrobial properties and the resistance of microorganisms to synthetic antimicrobials. Additionally, thanks to its high phenolic content, it can be used in the development of new products as a functional food ingredient and food colorant. This study will shed light on the labor force, the national economy, and the development of value-added products needed in our time, and will encourage the cultivation of this plant, which has many benefits.

Keywords: Gilaburu, Antioxidant, Antimicrobial properties, Phenolic compound

bitkiler de dahil olmak üzere çok sayıda meyve türü araştırılmaya devam etmektedir [1].

Adoxaceae familyasına ait bir çalı bitkisi olan *Viburnum opulus* L., parlak kırmızı renkli, buruk tatta, asitliği ve pektin içeriği yüksek olan meyvelere sahiptir [4-5]. Hasat zamanı eylül ayı sonudur ve tam olgunluğa eriştiklerinde kırmızı ve parlaktırlar [6]. Dünya çapında kartopu gülü, Avrupa kartopu, Avrupa yaban mersini, su mürveri, kiraz ağacı, kramp kabuğu, Amerikan kızılçık çalısı, gül mürver ve beyaz ağacı olarak da bilinir ve Asya, Avrupa, Kuzey Afrika, Batı Rusya ve Türkiye'de yetişmektedir. Türkiye'nin daha çok orta ve kuzey bölgelerinde ve özellikle Kayseri, Bursa,

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: seydakarabulut@klu.edu.tr (Ş. Y. Karabulut)
Geliş / Recieved: 15.06.2023 Kabul / Accepted: 07.06.2024 Yayınlanma / Published: 15.07.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1315024

Konya, Tokat, Ankara ve Sakarya illerinde yetişmektedir [4, 5, 7-9]. Karasal iklimde daha iyi gelişen gilaburunun bitki boyu 1.5-3.5 m'dir [1, 9]. *V. opulus*, sürgünleri sayesinde 300 yıla kadar yaşayabilen, çalı formunda, hızlı büyüyen, beyaz çiçekli bir bitkidir ve dikildikten 3 yıl sonra ürün verimi artmaktadır [10]. Aynı zamanda gilaburu, yoğun endüstriyel faaliyetlerin neden olduğu çevre kirliliğine karşı etkili bir çözüm olarak, bitki ekosistem dengesini destekleyen fitoremediasyon potansiyeli olan bir bitkidir [11].

Türkiye'de aralarında gilaburunun da bulunduğu yaklaşık 1000 bitki türü tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Gilaburunun meyveleri, yaprakları ve kabuğu idrar söktürücü, müshil, antispazmodik, sedatif, jinekolojik kanamalarda hemostatik ve dış vazotonik olarak kullanılmaktadır [12]. Öksürük ve soğuk algınlığı, kramp, sindirim sorunları, taş/kum dahil böbrek sorunları, nevroz, diyabet, kanama, kalp hastalığı, yüksek tansiyon ve kadınlarda endometriozis tedavisinde kullanılmakta, kanser, kardiyovasküler ve nörodegeneratif gibi hastalıkları azaltmakta ve lipid metabolizmasını iyileştirmektedir [6, 7, 13-15]. Ayrıca astım, sara nöbetleri, kabakulak, uyku bozuklukları, ateş, sinirlilik, ödem, karın ağrısı, adet krampları, doğum sonrası ağrı, rahim enfeksiyonları ve kısırlığın giderilmesinde kullanılmaktadır [16, 17]. Harici olarak da egzama tedavisinde kullanımı mevcuttur [16]. Gilaburuda bulunan arabinoz ve ramnoz gibi şekerlerin lizozomal enzim salgısını ve peritondaki makrofajların fagositozunu artırarak bağışıklık sistemini uyardığı gösterilmiştir [12].

Gilaburu meyvesinin hoş olmayan ve doğrudan tüketilmesini sınırlandıran acı tadı, hafif toksik olarak kabul edilen ve yemeden önce dondurulması gereken saponin glikozitler ve vinburnin içermesinden kaynaklanmaktadır [5, 6, 18]. Bu yüzden meyve genellikle reçel, marmelat veya fermente içecek olarak veya diğer meyve suları ile karıştırılarak tüketilmektedir [1]. Reçel ve marmelat üretiminde uygulanan ısı işlem ve fermente içecek üretimindeki fermentasyon işlemi vinburninin parçalanmasını ve acı tadın giderilmesini sağlar [5]. Gilaburu ayrıca sirke yapılarak da tüketilmektedir. Sirke antimikrobiyal, antioksidan, antidiyabetik, antitümör, antiinflamatuvar, antihipertansif, antikanser ve bağışıklık uyarıcı etkileri gibi sayısız fonksiyonel özelliği bilimsel olarak kanıtlanmış değerli bir üründür [19].

Bilindiği üzere bitkililerin fiziko-kimyasal özellikleri çevresel koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Geniş bir genetik zenginlikte, farklı ekolojik özellikler ve stres koşullarına karşı iyi performans gösterebilen üstün genotiplerin geliştirilmesi sürdürülebilirlik bakımından oldukça önemlidir [11]. Bu sayede besinsel bileşimi, ticari değeri ve katma değeri yüksek ürünler yetiştirilerek günümüzde hala büyük bir sorun olan yetersiz beslenmeye bir çözüm sunabilir.

Literatürde gilaburu ile ilgili derlemeler oldukça sınırlıdır [10, 20-22]. Bu makale ile literatürde gilaburu ile ilgili kısıtlı bilgilerin ve güncel çalışmaların derlenmesi ile hem araştırmacılara hem de tüketicilere daha kapsamlı bir bilgi akışı sağlanmış olacaktır.

Gilaburu meyvesinin bileşiminin ve gıda olarak kullanımının araştırıldığı çalışmaların incelendiği ve ön planda tutulduğu bu derlemede, biyoaktif bileşenlerce zengin olan bu meyvenin önemi vurgulanarak içecek, sirke, akıllı ambalaj, renk maddesi, fonksiyonel gıda bileşeni gibi gıda endüstrisinin farklı alanlarında kullanılması için farkındalık oluşturulması amaçlanmıştır. Katma değerli bu ürünün üretiminin teşvik edilmesi ile yeni pazar açılması ülke ekonomisi ve istihdam yaratması bakımından oldukça önemlidir.

2 Gilaburu meyvesinin bileşimi ve biyoaktif özelliği

2.1 Gilaburu meyvesinin kimyasal bileşimi

Gilaburu meyvesinin şeker, lif ve pektin içeriğinin incelendiği bir çalışmada kuru madde bazında toplam şeker içeriği %32.27 (15.29'u glukoz, 10.72'si fruktoz, 6.26'sı sakkaroz), toplam çözünür diyet lifi %6.82, çözünmez diyet lifi %31.62 ve toplam pektin içeriği %6.23 olarak belirlenmiştir [23]. Gilaburu meyvesi ayrıca lipid ve bileşiklerini (karotenoidler, uçucu yağlar, steroidler ve saponinler), pektin ve proteinleri de içermektedir [24]. Son zamanlarda, yüksek miktarda triterpenoid, diterpenoid, seskiterpen ve iridoid içeriği nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir [25].

2.2 Gilaburu meyvesinin fitokimyasal bileşimi

Gilaburu biyoaktif bileşik içeriği yüksek olan bir meyvedir. Bu biyoaktif bileşenlerden olan fenolik bileşikler, fenolik asitler veya aromatik polifenoller formunda çok sayıda yiyecek ve içecekte bulunan fitokimyasallardır [26]. Günümüzde bitkilerde doğal olarak bulunan ve esansiyel nitelik taşıyan 8000'den fazla fenolik yapı bilinmektedir [27]. Bitkilerin ikincil metabolitleri olan bu bileşikler antioksidan özelliklerinin yanı sıra gıdanın rengine, tadına ve dokusuna katkıda bulunurlar. Aynı zamanda antiinflamatuvar, antiaging, antiapoptotik, antikanserojenik, antiarterosklerotik kapasite, kardiyovasküler koruma ve anjiyogenez ve hücre proliferasyon aktivitesinin inhibisyonu gibi çeşitli etkileri de mevcuttur [28].

Yağı alınmış gilaburu meyve püresinde basınçlı solvent ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada başlıca fitokimyasal grupların organik ve fenolik asit, iridoid, kuersetin ve (epi)kateşin türevleri, flavalignan, prosiyanidin ve antosiyaninlerin olduğu 42 bileşen tanımlanmıştır [29].

Yapılan bir çalışmada gilaburu suyunda 19 fenolik bileşen tanımlanmıştır [27]. *V. opulus* meyveleri yüksek miktarda, askorbik asit, L-malik asit, klorojenik asit (toplam fenolik içeriğinin %54'ü) kumararol-kuinik asit, prosiyanidin B2, prosiyanidin trimer, proantosiyanidin dimer monoglikosid, (+)-kateşin ve (-)-epikateşin, kuersetin glikozit, rutin, siyanidin-3-glikozit ve siyanidin-3-ritinozid içermektedir [1, 27, 30]. Bir diğer çalışmada ise hidroksibenzoik asit (gallik, p-hidroksibenzoik, siringik, salisilik, benzoik), hidroksisünamik asit (klorojenik, kafeik, p-kumarik, ferülik, o-kumarik, t-sinamik), flavanol ((+)-kateşin, (-)-epikateşin), flavonol (kuersetin, rutin, kampferol, miristin) ve flavonlar (luteolin, apigenin, krisin) tanımlanmıştır [31]. Baskın fenolik asit p-kumarik ve gallik asit olarak baskın flavonoid ise miristin ve kampferol olarak

belirlenmiştir [31]. Yapılan bir diğer çalışmada ise kuru madde bazında prosiyanidin B1, neoklorojenik asit, kriptomklorojenik asit, rutin, izoramnetin ve izoramnetin-3-O-rutinozit miktarları sırasıyla 14.02, 7.22, 3.51, 5.39, 0.71 ve 1.6 mg/100 g olarak belirlenmiştir [23]. Ozrenk vd., [32] ise gilaburu meyvesinde majör olarak kateşin ve gallik asit tespit ederken bu bileşenleri sırasıyla ferulik, klorojenik asit, kafeik asit, sirinjik asit, prokateşik asit, vanilik asit, rutin, kumarik asit ve kuarsetin izlemiştir.

2022 yılında yayınlanan başka bir çalışmada gilaburu meyvesinin toplam fenolik içeriği (TPC) 2866-3557 mg GAE / L, toplam flavonoid içeriği (TFC) 974-3663 mg Quercetin / L olarak bulunmuştur [33].

Gilaburunun altı farklı genotipinin kıyaslandığı bir çalışmada ise gilaburu suyunda toplam fenolik madde 8.04-11.69 mg gallik asit/g ve toplam antosiyanin ise 0.243-0.513 mg siyanidin-3-glikozit/g olarak belirlenmiştir [34]. Farklı bölgelerden toplanan gilaburuların yaprak, kabuk ve meyve kısımlarının fenolik ve antioksidan aktivite değerlerinin kıyaslandığı bir çalışmada ise meyve için toplam fenolik madde 86.395-124.2 mg GAE/g aralığında bulunmuştur [35].

Gilaburu meyvesinin farklı genotiplerinin fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir diğer çalışmada ise en çok bulunan organik asitler; malik asit (11419 mg / L), sitrik asit (1926 mg / L), askorbik asit (581 mg / L), oksalik asit (561 mg / L) olarak belirlenmiş, toplam fenolik içeriği (TPC) 2922-3475 mg GAE / L ve toplam flavonoid içeriği (TFC) 1463-3163 mg Quercetin / L olarak bulunmuştur [11].

2.3 Gilaburu meyvesinin antioksidan özelliği

Antioksidanlar, gıdalarda moleküllerin oksidasyonunu durdurmak veya engellemek için kullanılan doğal veya sentetik maddelerdir [36]. Fenolik bileşikler de serbest radikalleri temizleyerek, hidrojen atomu ve elektron vererek veya metal katyonları şelatlayarak antioksidan aktivite gösterirler [26-27]. 20. yüzyılın başından beri kullanılan sentetik maddelerden bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluenin (BHT) kullanımı kanserojen olmaları nedeniyle kısıtlanmıştır [36]. Bu nedenle doğal antioksidanlara olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Doğal antioksidanlar kanser ve kalp hastalığı gibi kronik hastalık riskini azaltmalarının yanı sıra sağlığın korunmasında da önem arz etmektedirler [27]. Gilaburu da antioksidan bileşikleri sayesinde doğal bir antioksidan kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Gilaburu meyvesinin antioksidan aktivitesine yönelik yapılan bir çalışmada DPPH radikal süpürme aktivitesi EC₅₀ değeri 0.057 mg/ml olarak belirlenmiştir [37]. Farklı bölgelerden toplanan gilaburuların yaprak, kabuk ve meyve kısımlarının fenolik ve antioksidan aktivite değerlerinin kıyaslandığı bir çalışmada ise meyvenin antioksidan aktivite için % inhibisyon değeri 91.79-94.213 aralığında bulunmuştur [35]. Antioksidan aktiviteye yönelik yapılan bir diğer çalışmada ise nitrik oksit, süperoksit anyonu, hidroksi radikal ve lipid peroksidasyonu için % inhibisyon değerleri sırasıyla 21.89-25.44; 25.16-28.50; 19.40-23.94; 11.20-13.90 olarak belirlenmiştir [38]. 2022 yılında yayınlanan

başka bir çalışmada ise antioksidan aktivite (DPPH) %72.36- %89.57 olarak bulunmuştur [33].

Yağı alınmış gilaburu meyve püresinde basınçlı solvent ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada etanollü ekstrakta ORAC, ABTS ve DPPH değerleri sırasıyla 0.77, 0.42, ve 0.17 g trolox/g olarak belirlenmiştir [29].

Tablo 1’de gilaburunun kimyasal bileşimi ve antioksidan aktivite değerleri özetlenmiştir.

2.4 Gilaburu meyvesinin antimikrobiyal özelliği

Biyoaktif bileşenlerin bir diğer fonksiyonel özelliği ise antimikrobiyal olmalarıdır. Gıda endüstrisinde kullanılan sentetik antimikrobiyaller yerini giderek doğal olanlara bırakmaktadır. Artan tüketici farkındalığı ile büyüyen doğala yöneliş ve mikroorganizmaların sentetik antimikrobiyallere karşı geliştirdiği direnç biyoaktif bileşenlerin antimikrobiyal olarak kullanılmasını değerli kılmaktadır [43]. Makale ana metnindeki kısaltmalar ilk kullanıldığı metin içerisinde uzun yazıldıktan sonra parantez içerisinde verilmeli ve bundan sonraki yazımlarda sadece kısaltılmışı kullanılmalıdır.

Gilaburunun antimikrobiyal etkisi ile ilgili de birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 2’de özetlenmiştir. Gilaburu suyunun, hem gram-negatif (*Salmonella typhimurium* ve *S. agona*) hem de gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* ve *Enterococcus faecalis*) bakteriler olmak üzere çok çeşitli patojen bakterilerinin büyümesini güçlü bir şekilde inhibe ettiği yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [31].

2.5 Gilaburu meyvesinin aroma bileşenleri ve mineral madde kompozisyonu

Gilaburu meyvesinde 41 aroma bileşeni belirlenmiş ve en önemlilerinin 3-metil ve 2-metil-bütanoik asit olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca on adet hoş olmayan kokulu bileşik tanımlanmış ve baskın olanın 2-Oktanon olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak etil dekanat ve linalool gibi kantitatif küçük aroma bileşenleri de tespit edilmiştir [1]. Gilaburunun mineral kompozisyonu incelendiğinde ise potasyum (K), fosfor (P), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) bakımından zengin olduğu Tablo 3’te görülmektedir.

Tablo 1. Gilaburu meyvesinin kimyasal bileşimi ve antioksidan aktivite değerleri

	[3]	[23]	[25]	[37]	[39]	[40]	[41]	[42]
°Brix	12.6	-	14.73	2.95	-	-	-	10.43
Toplam asitlik (%)	-	7.34 ^a	-	1.713	-	-	-	1.792
İndirgen şeker (%)	-	-	-	-	-	-	-	6.346
Ham protein (%)	-	5.4 ^a	0.2	-	-	-	-	6.485
Selüloz (%)	-	-	-	-	-	-	-	18.07
Yağ (%)	-	10.57 ^a	0.4	1.92	-	-	-	0.67
Kül (%)	-	2.96 ^a	0.11	0.38	-	-	-	1.283
Toplam lif (%)	-	38.44 ^a	6.56	-	-	-	-	-
Klorojenik asit (mg/ml)	-	-	-	-	-	-	0.54-6.93	-
Tartarik asit (mg/g)	1.2-1.44	3.7 ^a	-	-	-	-	-	-
Oksalik asit (mg/g)	-	-	-	0.81	-	-	-	-
Malik asit (mg/g)	-	31.3 ^a	-	10.83	-	-	-	-
Askorbik asit (mg/g)	-	-	-	0.53	1.01-1.64	-	-	-
Sitrik asit (mg/g)	-	30.9 ^a	-	0.39	-	-	-	-
Kuik asit (mg/g)	-	7.5 ^a	-	-	-	-	-	-
C vitamini (mg/g)	0.39	-	-	-	-	-	-	0.595
Karotenoid (mg β-carotene/g)	-	0.027 ^a	-	-	-	-	-	-
Enerji (kJ/g)	-	-	-	-	-	-	-	256.56
Toplam fenolik madde (mg gallik asit/g)	6.21-9.87	37.3 ^a	-	3.56	6.80-8.29	4.51-6.796	5.4-10.6	3.2-54
Toplam antosiyanin (mg siyanidin-3-ritinozit/g)	0.15-0.51	5.2 ^a	-	0.11 (siyanidin-3-glikozit)	-	0.165-0.214 (siyanidin-3-glikozit)	-	0.654
Toplam flavonoid (mg rutin/g)	2.02-3.18	20.1 ^a	-	1.52 (kateşin eşdeğeri)	3.14-4.89	1.063-3.189 (kateşin)	-	-
DPPH (mg askorbik asit/g)	-	-	-	-	8.55-9.79	19.07-53.78 (% inhibisyon)	-	-
ABTS (µmol trolox/g)	-	265.7 ^a	-	-	9.10-11.12 (mg askorbik asit/g)	-	31.9-109.8	-
FRAP (µmol trolox/g)	34.9	192.9 ^a	-	-	-	-	32.3-61.8	-
ORAC (µmol trolox/g)	-	109.3 ^a	-	-	-	-	141.6-260.4	-
EC ₅₀ (mg/mg DPPH)	-	-	-	24.56	-	-	-	-
ARP ^b	-	-	-	0.041	-	-	-	-

a kuru maddede; b anti radikal güç: 1/EC₅₀

Tablo 2. Gilaburu meyvesinin mikrobiyal inhibisyon değerleri

Mikroorganizma	İnhibisyon değeri (mm)		Kaynak
	Meyve suyu	Alkollü ekstrakt	
<i>B. subtilis</i>	18.4	15.6	[43]
	16.3-21.7	-	[34]
	8.15	-	[44]
<i>E. coli</i>	22.4	18.8	[43]
	18.6-24.0	-	[34]
	22	-	[45]
	-	9	[46]
	7.1	-	[44]
	7.5	-	[44]
<i>Enterobacter aerogenes</i>	7.6	-	[44]
<i>Enterococcus durans</i>	25.7	18.6	[43]
<i>E. faecalis</i>	24.6-28.0	-	[34]
	7.6	-	[44]
	8.1	-	[44]
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	8	[46]
<i>Listeria monocytogenes</i>	26.5	19.1	[43]
<i>L. innocua</i>	7.3	-	[44]
	24.6-29.0	-	[34]
<i>Micrococcus luteus</i>	16.2	15.0	[43]
	15.0-18.0	-	[34]
<i>P. aeruginosa</i>	18.3	15.8	[43]
	17.8-20.3	-	[34]
	8.1	-	[44]
	-	10	[46]
<i>Proteus</i>	22	-	[45]
<i>Salmonella infantis</i>	7.1	-	[44]
<i>S. enteritidis</i>	8.0	-	[44]
<i>S. typhimurium</i>	27.9	20.7	[43]
	25.3-30.3	-	[34]
<i>S. kentucky</i>	7.1	-	[44]
<i>S. agona</i>	26.3	23.6	[43]
	23.3-27.7	-	[32]
<i>Staphylococcus aureus</i>	24.1	18.6	[43]
	22.0-26.0	-	[34]
	23	-	[45]
<i>S.epidermidis</i>	7.05	-	[44]
	16.6	14.2	[43]
	15.0-18.2	-	[34]
	13.0-16.0	-	[34]
<i>Candida parapsilosis</i>	9.0-9.7	-	[34]
<i>K. marxianus var. lactis</i>	8.9	10.2	[43]
	8.3-9.7	-	[34]
<i>S. cerevisiae</i>	15.9	15.1	[43]
	15.3-19.0	-	[34]
<i>S. cerevisiae 12R</i>	9.0	11.7	[43]
	9.0-9.3	-	[34]
<i>Aspergillus niger</i>	20.3	-	[45]
<i>Trichosporon cutaneum</i>	14.7	12.7	[43]

Tablo 3. Gilaburu meyvesinin mineral kompozisyonu

Element (mg/kg)	[25]	[32]	[42]
Potasyum	10764.764	14825	8420
Fosfor	1304.169	1481.88	607.5
Magnezyum	1289.088	1265	900
Kalsiyum	1228.711	1804	2441
Kükürt	421.588	-	526.1
Sodyum	25.697	-	345.3
Demir	17.140	2.5	15.46
Alüminyum	12.563	-	7.67
Bor	12.298	-	40.47
Çinko	-	1.65	11.75
Stronsiyum	8.486	-	8.63
Baryum	5.178	-	6.45
Vanadyum	3.451	-	-
Bakır	2.986	1.6	5.58
Manganez	2.42	0.55	2.59
Krom	1.415	-	0.49
Lityum	1.368	-	0.70
Kurşun	0.981	-	-
Nikel	0.669	-	1.43
Selenyum	0.413	-	-
Kobalt	-	-	0.31

3 Gilaburunun gıda olarak kullanımı

Sağlık üzerindeki birçok faydası nedeni ile dünya çapında çok fazla sayıda fermente gıda tüketilmektedir. Fermentasyon işlemi gıdanın sağlık üzerindeki faydalarını, besinsel ve organoleptik değerini artırmasının yanı sıra raf ömrünü de uzatmaktadır. Meyve ve sebzelerin fermentasyonunda laktik asit bakterileri, asetik asit bakterileri ve maya gibi bazı mikroorganizmalar yer almaktadır [17]. Bu mikroorganizmalar içerisinde en çok tercih edilenler ise laktik asit bakterileridir (LAB). LAB başta laktik asit olmak üzere asetik asit, etanol, aroma bileşikleri, bakteriyosin, ekzopolisakkarit ve çeşitli enzimleri üretirler [17].

Fermente gilaburu suyu, LAB tarafından doğal (spontane) fermentasyonla üretilen geleneksel fermente alkolsüz bir içecektir [5]. Fermente içecek, meyvelerin ekşi keskin aromalarının giderilmesi amacıyla su dolu bidonların içinde oda sıcaklığında ve karanlıkta yaklaşık 4 ay bekletilmesi ile üretilir [47]. Yüksek oranda fenolik asit, flavonoid, askorbik asit ve antosiyanin gibi antioksidan bileşikleri içeren fermente gilaburu suyu fonksiyonel gıda olarak değerlendirilebilirken yüksek LAB sayıları nedeniyle de olası bir probiyotik olarak kabul edilebilir [17].

Yapılan çalışmalarda fermente gilaburu suyunda altı farklı LAB suşu izole edilmiştir (L. plantarum, L. brevis, L. buchneri, L. paracasei ssp. paracasei, Pediococcus spp., L. delbrueckii ssp. delbrueckii) [5]. Fermente gilaburu suyunda Lactobacillus ve Leuconostoc türlerine ait toplam 332 izolatın karakterize edildiği bir diğer çalışmada LAB sayısı 3.92–8.30 log kob/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca başlıca suşların Lactobacillus plantarum (173 izolat), Lactobacillus casei (52 izolat) ve Lactobacillus brevis'e (24 izolat) ait olduğu belirlenmiştir. Seçilen LAB suşlarına karşı en duyarlı bakteriler Listeria monocytogenes ve Bacillus cereus iken,

en dirençli bakterilerin ise Escherichia coli ve Staphylococcus aureus olduğu ve izole edilen tüm LAB türlerinin kanamisin, streptomisin ve vankomisin antibiyotiklerine karşı dirençli oldukları saptanmıştır [17].

Fermente gilaburu suyunun aroma profilinin incelendiği çalışmada asit, alkol, keton, uçucu fenol, aldehit, furan ve laktonların olduğu ve bir terpen esteri ile bir piranonun da bulunduğu 47 bileşik tanımlanmıştır. Baskın aroma bileşenleri ise sırasıyla izovalerik asit (2778.11 µg/l), bütanoik asit (1689.03 µg/l) ve 4-metil kateşol (1042.93 µg/l) olarak belirlenmiştir [47].

Çanga ve Dudak [7] selüloz asetat (CA) ve gum arabik (GA) karışımlarının farklı bileşimlerde elektrospinning ile yeni kapsülleme matrisleri üretmişler ve bunları *Viburnum opulus* L. meyve özütünün kapsüllemesinde kullanmışlardır. Ekstraktın kapsülleme verimliliğini %83-87 arasında bulmuşlardır. Yapılan bir diğer çalışmada ise gilaburu meyvesinin mikroenkapsülasyonunda farklı kaplama malzemelerinin (maltodekstrin ve gam arabik), ultrasonikasyon süresinin (10–20–30 dakika) ve çekirdek kaplama oranının (1:10, 1:20 ve 1:30) mikroenkapsülasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. En iyi sonuçlar gam arabik ile elde edilmiş ve enkapsülasyon pişirme stabilitesini toplam fenolik içerik yönünden 1.75 kat, antioksidan aktivite yönünden ise 1.98 kat artırmıştır. 70 gün boyunca gerçekleştirilen depolama stabilitesi çalışmasının sonuçlarına göre ise enkapsülasyon antioksidan aktivite kaybını yarıya indirmiştir [48].

Gilaburundaki antosiyaninlerin farklı çözgen (su ve etanol), sıcaklık (2, 37 ve 75°C) ve pH (3 ve 7) değerlerindeki degradasyon kinetiğinin incelendiği bir çalışmada antosiyanin renginin en iyi 2°C'de, sulu ortamda ve pH 2-3 aralığında korunduğu belirlenmiştir [49].

Farklı katı konsantrasyonlarına (59.7, 56.3, 53.1, 43 ve 35°Brix) sahip gilaburunun akış eğrileri ve zamana bağlı

reolojik davranışlarının incelendiği bir çalışmada, bütün konsantrasyonlardaki gilaburu numunelerinin, güç yasası ile karakterize edilen tiksotropik davranış sergilediği ileri sürülmüştür. Ayrıca numunelerin güç yasası modeline uygun olarak kayma incelenmesi davranışı sergilediği tespit edilmiştir [50].

4 Sonuçlar

Gilaburu meyvesi, birçok sağlık faydasına sahip olmasına rağmen, acı tadı ve hafif toksik bileşikler içermesi nedeniyle doğrudan tüketimi sınırlı olan bir meyvedir. Bu nedenle genellikle reçel, marmelat veya fermente içecek gibi ürünlere işlenmektedir. Sayısız fonksiyonel özelliği bilimsel olarak kanıtlanmış olan bu değerli ürünün tarımının sınırlı olması büyük bir kayıptır.

Gilaburu meyvesi yüksek miktarda fenolik bileşikler içerir. Bu bileşikler antioksidan özelliklere sahiptir ve antiinflamatuar, antiaging, antikanserojenik, kardiyovasküler koruma ve hücre proliferasyon aktivitesinin inhibisyonu gibi çeşitli etkilere sahiptir. Ayrıca bu bitkinin yetiştirilmesi hava ve toprak kirliliğinin azaltılmasında önemli bir rol oynayabilir.

Fonksiyonel olmasının yanı sıra ekolojik ve sürdürülebilir tarıma müsait olan bu ürünün kıymetlendirilmesi ve tarımının teşvik edilmesi ile yeni pazar ve iş gücü yaratılmasında ülke ekonomisi için bir kazançtır.

Bu çalışma, gilaburu meyvesinin sağlık faydalarını ve biyoaktif bileşiklerini vurgulamakta ve bu az bilinen meyvenin fonksiyonel gıda bileşeni olarak pek çok gıdanın içeriğini zenginleştirmede kullanılmasına ışık tutmaktadır. Bu çalışma ile doğal ürünlerin geliştirilmesinde önemli rol oynayan araştırmacılar ve üreticilerin ilgisini çekerek bu türün üstün genotipilerinin tarımının yaygınlaştırılması ve ülke ekonomisine kazandırılması hedeflenmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %5

Kaynaklar

- [1] V. Kraujalyte, E. Leitner, and P. R. Venskutonis, Chemical and sensory characterisation of aroma of *Viburnum opulus* fruits by solid phase microextraction-gas chromatography-olfactometry. Food Chemistry, 132, 717–723, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.007>.
- [2] K. Ozrenk, G. Ilhan, H. I. Sagbas, N. Karatas, S. Ercisli, and A. M. Colak, Characterization of European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) genetic resources in Turkey. Scientia Horticulturae, 273, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2020.109611>.
- [3] N. Ersoy, S. Ercisli, and M. Gundogdu, Evaluation of European Cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) genotypes for agro-morphological, biochemical and bioactive characteristics in Turkey. Folia Horticulturae, 29, 2, 181-188, 2017. <https://doi.org/10.1515/fhort-2017-0017>.
- [4] T. Dursun-Capar, T. Dedeabas, H. Yalcin and L. Ekici, Extraction method affects seed oil yield, composition, and antioxidant properties of European cranberrybush (*Viburnum opulus*). Industrial Crops & Products, 168, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113632>.
- [5] O. Sevindik, G. Guclu, B. Agirman, S. Selli, P. Kadiroglu, M. Bordiga, E. Capanoglu and H. Kelebek, Impacts of selected lactic acid bacteria strains on the aroma and bioactive compositions of fermented gilaburu (*Viburnum opulus*) juices. Food Chemistry, 378, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132079>.
- [6] M. Mazur, A. M. Salejda, K. M. Pilarska, G. Krasnowska, A. Nawirska-Olszanska, J. Kolniak-Ostek and P. Babelewski, The Influence of *Viburnum opulus* fruits addition on some quality properties of homogenized meat products. Applied Science, 11, 2021a. <https://doi.org/10.3390/app11073141>.
- [7] E. M. Çanga and F. C. Dudak, Characterization of cellulose acetate/gum arabic fibers loaded with extract of *Viburnum opulus* L. fruit. LWT - Food Science and Technology, 110, 247–254, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.04.085>.
- [8] S. Kirazli and S. Tunca, NISIN and gilaburu (*Viburnum opulus* L.) combination is a cost-effective way to control foodborne Staphylococcus aureus. Food Control, 142, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109213>.
- [9] M. Polat, K. Mertoğlu and İ. Eskimez, Physico-chemical characteristics of some Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) genotypes. International Journal of Agriculture, Environment and Food Sciences, 5 (1):51-55, 2021. <https://doi.org/10.31015/jaefs.2021.1.7>.
- [10] M. Güney and M. A. Gündeşli, The Necessities of Cranberry bush (*Viburnum opulus*) Evaluation for Horticultural Cultivation. MAS JAPS 7(4): 1033–1041, 2022.
- [11] A. M. Çolak, K. Mertoğlu, F. Alan, T. Esatbeyoğlu, İ. Bulduk, E. Akbel and İ. Kahramanoğlu, Screening of Naturally Grown European Cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) Genotypes Based on Physico-Chemical Characteristics. Foods, 11, 1614, 2022a. <https://doi.org/10.3390/foods11111614>.
- [12] M. Düz, S. E. Korcan and G. Uysal-Akkuş, Determination of total phenolic, flavonoid content and antimicrobial properties in different solvent extracts of *Viburnum opulus* L. (gilaburu) in Afyonkarahisar. Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry, 22:2, 388 – 395, 2021. <http://dx.doi.org/10.21743/pjaec/2021.12.17>.
- [13] M. Mazur, J. Szperlik, A. M. Salejda, G. Krasnowska, J. Kolniak-Ostek and P. Babelewski, Description of the guelder rose fruit in terms of chemical composition, antioxidant capacity and phenolic compounds. Applied Science, 11, 2021b. <https://doi.org/10.3390/app11199221>.
- [14] B. Moldovan, L. David, A. Vulcu, L. Olenic, M. Perde-Schrepler, E. Fischer-Fodor, I. Baldea, S. Clichici and G. A. Filip, In vitro and in vivo anti-inflammatory properties of green synthesized silver nanoparticles using *Viburnum opulus* L. fruits extract. Materials

- Science and Engineering, 79, 720–727, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.122>.
- [15] G. Ozkan, A. S. Stübler, K. Aganovic, G. Drager, T. Esatbeyoglu and E. Capanoglu, Retention of polyphenols and vitamin C in cranberrybush puree (*Viburnum opulus*) by means of non-thermal treatments. Food Chemistry, 360, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129918>.
- [16] A. T. Koparal, In Vitro Evaluation of Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) juice on different cell lines. Anadolu Journal of Educational Sciences International, 9(2), 549-571, 2019. <https://doi.org/10.18039/ajesi.577253>.
- [17] O. Sagdic, I. Ozturk, N. Yapar and H. Yetim, Diversity and probiotic potentials of lactic acid bacteria isolated from gilaburu, a traditional Turkish fermented European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit drink. Food Research International, 64, 537–545, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.045>.
- [18] P. Kraujalis, V. Kraujaliene, R. Kazernaviciute and P. R. Venskutonis, Supercritical carbon dioxide and pressurized liquid extraction of valuable ingredients from *Viburnum opulus* pomace and berries and evaluation of product characteristics. The Journal of Supercritical Fluids, 122, 99–108, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.12.008>.
- [19] B. Erdal, S. Yıkımsı, N. Tokatlı-Demirok, E. Bozgeyik and O. Levent, Effects of non-thermal treatment on gilaburu vinegar (*Viburnum opulus* L.): polyphenols, amino acid, antimicrobial, and anticancer properties. Biology, 11, 926, 2022. <https://doi.org/10.3390/biology11060926>.
- [20] N. Güleşçi, *Viburnum Opulus* L. (Adoxaceae) Meyvesinin Antimikrobiyal, Antioksidan ve Kimyasal İçeriği Yönünden Metabolizmaya Etkilerinin Değerlendirilmesi Üzerine Bir Derleme. IGUSABDER, 9: 920-928, 2019.
- [21] D. Kajszczak, M. Zakłós-Szyda and A. Podszędek, *Viburnum opulus* L.—A Review of Phytochemistry and Biological Effects. Nutrients, 12, 3398, 2020. [doi:10.3390/nu12113398](https://doi.org/10.3390/nu12113398).
- [22] R. Yıldız ve H. Ekici, Gilaburu (*Viburnum opulus* L.)’nun farmakolojik açıdan değerlendirilmesi. Bulletin of Veterinary Pharmacology and Toxicology Association, ISSN: 1309-4769, 10(1): 16-23, 2019.
- [23] D. Polka, A. Podsedek and M. Koziolkiewicz, Comparison of chemical composition and antioxidant capacity of fruit, flower and bark of *Viburnum opulus*. Plant Foods for Human Nutrition, 74:436–442, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11130-019-00759-1>.
- [24] A. Konarska and M. Domaciuk, Differences in the fruit structure and the location and content of bioactive substances in *Viburnum opulus* and *Viburnum lantana* fruits. Protoplasma, 255, 25–41, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00709-017-1130-z>.
- [25] İ. H. Kalyoncu, N. Ersoy, A. Yalçın-Elidemir and M. E. Karalı, Some physico-chemical characteristics and mineral contents of Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) fruits in Turkey. International Scholarly and Scientific Research & Innovation, 7(6), 424-426, 2013.
- [26] C. I. Piñón-Balderrama, C. Leyva-Porras, Y. Terán-Figueroa, V. Espinosa-Solís, C. Álvarez-Salas and M. Z. Saavedra-Leos, Encapsulation of active ingredients in food industry by spray-drying and nano spray-drying technologies. Processes, 8, 889, 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8080889>.
- [27] A. Aktaş-Karaçelik, M. Küçük, Z. İskefiyeli, S. Aydemir, S. D. Smet, B. Miserez and P. Sandra, Antioxidant components of *Viburnum opulus* L. determined by on-line HPLC–UV–ABTS radical scavenging and LC–UV–ESI–MS methods. Food Chemistry, 175, 106–114, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.085>.
- [28] B. Moldovan, O. Ghic, L. David and C. Chisbora, The influence of storage on the total phenols content and antioxidant activity of the cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruits extract. Revista De Chimie, 63, 5, 463-464, 2012a.
- [29] L. Dienaitė, M. Pukalskienė, C. V. Pereira, A. A. Matias and P. R. Venskutonis, Valorization of European cranberry bush (*Viburnum opulus* L.) berry pomace extracts isolated with pressurized ethanol and water by assessing their phytochemical composition, antioxidant, and antiproliferative activities. Foods, 9, 2020. <https://doi.org/10.3390/foods9101413>.
- [30] Y. S. Velioglu, L. Ekici and E. S. Poyrazoglu, Phenolic composition of European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) berries and astringency removal of its commercial juice. International Journal of Food Science and Technology, 41, 1011–1015, 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01142.x>.
- [31] S. Golawska, I. Lukasik, A. A. Chojnacki and G. Chrzanowski, Flavonoids and phenolic acids content in cultivation and wild collection of European cranberry bush *Viburnum opulus* L. Molecules, 28, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28052285>.
- [32] K. Özrenk, M. Gündoğdu, N. Keskin and T. Kaya, Some physical and chemical characteristics of gilaburu (*Viburnum opulus* L.) fruits in Erzincan region. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1: 9-14, 2011.
- [33] A. M. Çolak, F. Alan, K. Mertoğlu and İ. Bulduk, Morphological, biochemical, and bioactive characterization of naturally grown European cranberrybush genotypes. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 46(2), 2022b. <https://doi.org/10.55730/1300-011X.2971>.
- [34] L. Cesoniene, R. Daubaras, P. Viskelis and A. Sarkinas, Determination of the Total phenolic and anthocyanin contents and antimicrobial activity of *Viburnum opulus* fruit juice. Plant Foods for Human Nutrition, 67, 256–261, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11130-012-0303-3>.
- [35] E. Yurteri, H. Küplemez, A. K. Bahram, A. Özcan-Ayutlu and F. Seyis, Phenolic content and antioxidant activity in different plant parts of *Viburnum opulus* at different altitudes. In: New Development on Medicinal

- and Aromatic Plants, Iksad Publications, 265-285, 2021.
- [36] J. Shi, H. Nawaz, J. Pohorly, G. Mittal, Y. Kakuda and Y. Jiang, Extraction of polyphenolics from plant material for functional foods. *Food Reviews International*, 21:1, 139-166, 2005. <https://doi.org/10.1081/FRI-200040606>.
- [37] M. L. Altun, G. Saltan-Çitoğlu, B. Sever-Yılmaz and T. Çoban, Antioxidant properties of *Viburnum opulus* and *Viburnum lantana* growing in Turkey. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 59(3), 175-180, 2008. <https://doi.org/10.1080/09637480701381648>.
- [38] O. Rop, V. Reznicek, M. Valsikova, T. Jurikova, J. Mlcek and D. Kramarova, Antioxidant properties of european cranberrybush fruit (*Viburnum opulus* var. edule). *Molecules*, 15, 4467-4477, 2010. <https://doi.org/10.3390/molecules15064467>.
- [39] M. Cam, Y. Hisil and A. Kescu, Organic acid, phenolic content, and antioxidant capacity of fruit flesh and seed of *Viburnum opulus*. *Chemistry of Natural Compounds*, 43(4), 460-461, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10600-007-0161-7>.
- [40] M. Yaman, Determination of genetic diversity in european cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) genotypes based on morphological, phytochemical and ISSR markers. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 69, 1889-1899, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10722-022-01351-4>.
- [41] V. Kraujalyte, P. R. Venskutonis, A. Pukalskas, L. Cesoniene and R. Daubaras, Antioxidant properties and polyphenolic compositions of fruits from different European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) genotypes. *Food Chemistry*, 141, 3695-3702, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.054>.
- [42] M. Akbulut, S. Çalışır, T. Marakoğlu and H. Çoklar, Chemical and technological properties of European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruits. *Asian Journal of Chemistry*, 20(3), 1875-1885, 2008.
- [43] L. Cesoniene, R. Daubaras, V. Kraujalyte, P. R. Venskutonis and A. Sarkinas, Antimicrobial activity of *Viburnum opulus* fruit juices and extracts. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 9, 129-132, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00003-014-0864-1>.
- [44] B. Şahin, A. S. Bülbül, İ. S. Çelik, N. Kormaz and A. Karadağ, Investigation of biological activities of plant extract and green synthesis silvernanoparticles obtained from Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) fruits. *Turkish Journal of Chemistry*, 46: 224-235, 2022. <https://doi.org/10.3906/kim-2108-48>.
- [45] R. Yu, L. Chen and X. Xin, Comparative assessment of chemical compositions, antioxidant and antimicrobial activity in ten berries grown in China. *Flavour and Fragrance Journal*, 35:197-208, 2019. <https://doi.org/10.1002/ffj.3553>.
- [46] M. Eryılmaz, S. Özbilgin, B. Ergene, B. Sever-Yılmaz, M. L. Altun and G. Saltan, Antimicrobial activity of Turkish *Viburnum* species. *Bangladesh Journal of Botany*, 42(2): 355-360, 2013. <https://doi.org/10.3329/bjb.v42i2.18044>.
- [47] A. S. Sönmezdağ, O. Sevindik, H. Kelebek and S. Selli, Aroma compounds of non-alcoholic fermented beverage: Gilaburu juice. *The EuroBiotech Journal*, 1:3, 226-229, 2017. <https://doi.org/10.24190/ISSN2564-615X/2017/03.05>.
- [48] Y. Ö. Alifakı, Ö. Şakıyan and A. İsci, Investigation of storage stability, baking stability, and characteristics of freeze-dried cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit microcapsules. *Food and Bioprocess Technology*, 15:1115-1132, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02805-4>.
- [49] B. Moldovan, L. David, C. Chisbora and C. Cimpoiu, Degradation Kinetics of Anthocyanins from European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit extracts. Effects of Temperature, pH and Storage Solvent. *Molecules*, 17, 11655-11666, 2012b. <https://doi.org/10.3390/molecules171011655>.
- [50] A. Altan, S. Kuş and A. Kaya, Rheological behaviour and time dependent characterisation of gilaboru juice (*Viburnum opulus* L.). *Food Science and Technology International*, 11(2), 129-137, 2005. <https://doi.org/10.1177/1082013205052763>.





Gıda endüstrisinde immobilize enzim uygulamaları Application of immobilized enzymes in the food industry

Beyza Türköz^{1,*}, Ayşe Özçelik², Erkan Karacabey³

^{1,2,3} Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Öz

İmmobilizasyon terimi, hareketi sınırlama veya hareket edemez hale getirmek anlamına gelmektedir. Uygulamalarda, enzimler genellikle inert ve çözünmez taşıyıcılar üzerinde immobilize edilmektedir. Bu uygulama, çoklu yeniden kullanılabilirlik nedeniyle enzimlerin etkinliklerini artırmaktadır. Immobilize enzimler, belirli bir alanda hapsedilmiş ancak katalitik aktiviteleri korunan enzimleri ifade etmektedir. Immobilize enzimlerin özellikleri immobilizasyon yöntemine ve taşıyıcı tipine bağlıdır. Immobilize enzimlerin; laktozsuz süt üretimi, meyve suyunda acılığının giderilmesi, yüksek fruktozlu mısır şurubu (YFMS) üretimi gibi birçok alanda gıda sektöründe uygulaması mevcuttur. Bu derlemede, öncelikle gıda endüstrisine odaklanarak, immobilize enzimlerin elde edilme yöntemleri ve çeşitli taşıyıcı malzemelerine genel bir bakış açısı sunmak amaçlanmıştır. Ayrıca mevcut immobilize enzim uygulamaları gıda endüstrisi merkez alınarak değerlendirilmiştir. Derleme çalışması immobilize enzim teknolojisinin anlaşılması, bugünü ve geleceğinin değerlendirilmesine ışık tutacaktır.

Anahtar kelimeler: İmmobilizasyon, Taşıyıcı Malzemeler, Gıda endüstrisi, Enzim aktivitesi

1 Giriş

Enzimler, canlıların yaşamını sürdürebilmesi için vazgeçilmez biyokatalizörlerdir. Enzimlerin doğal biyokatalizörler olarak en önemli rollerinden biri, bir hücre içindeki hemen hemen tüm kimyasal reaksiyonların hızını artırma kapasiteleridir. Enzimler, katalize ettikleri reaksiyonlar boyunca değişime uğramadan veya tüketilmeden kimyasal reaksiyonların hızlarını arttırmaktadırlar [1].

Endüstriyel uygulamalarda geniş bir alana sahip olan enzimlerin, işlem koşullarına olan hassasiyeti, stabilitelerinin ve katalitik aktivitelerinin düşüklüğü büyük ölçekli uygulamaların geliştirilmesi için engel olarak görülmektedir. Kataliz sistemlerinde, çoğu enzim suda erimiş halde çalıştığından dolayı yeniden kullanım için reaksiyon karışımından enzimin geri kazanılması mümkün olmamaktadır. Aynı zamanda enzimlerin ürün elde edildikten sonra ekonomik olarak geri kazanılamaması ve pahalı olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır [2-4].

Bu nedenle enzimlerin ekonomik açıdan tekrarlı kullanımını ve bahsi geçen problemlerin aşılmasını

Abstract

The term immobilization refers to limiting movement or rendering something immovable. Enzymes are frequently immobilized on inert and insoluble carriers in practical applications. This application enhances the activities of enzymes due to their multiple reusability. Immobilized enzymes refer to enzymes confined to a specific area while retaining their catalytic activities. The type of carrier and the immobilization process affect the characteristics of the immobilized enzyme. Immobilized enzymes find applications in the food industry in various areas such as lactose-free milk production, reduction of bitterness in fruit juice, and production of high fructose corn syrup (HFCS). This review aims to provide an overview of methods for obtaining immobilized enzymes and various carrier materials, primarily focusing on the food industry. Additionally, existing applications of immobilized enzymes are evaluated with a focus on the food industry. This review work will shed light on understanding immobilized enzyme technology and assessing its present and future prospects.

Keywords: Immobilization, Carrier materials, Food industry, Enzyme activity

sağlamak için birtakım teknikler geliştirilmiştir. Bu tekniklere “immobilizasyon” denilmektedir. İmmobilizasyon, enzimin çözünmeyen bir taşıyıcı üzerine kovalent olarak bağlanması veya adsorbe edilmesi olarak tanımlanmaktadır [3,5]. Bir enzimin immobilizasyonu, o enzimin seçiciliği, kararlılığı ve kinetiği ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerini, birincil rolü biyokatalizörün hem fiziksel hem de enzimatik kararlılığını maksimize eden özel bir formülasyonda birleştirmek anlamına gelmektedir [6].

Enzim immobilizasyonu ile enzimlerin çevresel değişimlere karşı direnci, pH, termal belirgin stabilite, sıcaklık gibi özellikleri gelişmektedir [4,7,8]. Immobilize edilmiş enzimlerin, yüksek sıcaklıklarda ve organik çözücüler varlığında stabilitelerinde gelişme görülmektedir [4,5]. Enzim immobilizasyonunda temel amaç, düşük sentez maliyeti ve uygun yüksek bağlama kapasitesi içeren taşıyıcı kullanılarak enzimin katalizini mümkün olduğunca maksimum seviyeye ulaştırmaktır [7].

Enzim immobilizasyonu için kullanılan yöntemler fiziksel ve kimyasal olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Fiziksel

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: beyzatr61@gmail.com (B. Türköz)

Geliş / Received: 21.05.2024 Kabul / Accepted: 26.06.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1487845

yöntemlerde enzim ve taşıyıcı arasında zayıf etkileşimler oluşurken, kimyasal yöntemlerde güçlü etkileşimler gözlenmektedir [9]. Enzim adsorpsiyon yöntemi; basit, düşük maliyetli ve enzimi en az tahrip eden etkilerinden dolayı sıklıkla tercih edilen yöntemdir [10,11].

İmmobilize enzimin stabilitesi; bağlanma konumu, taşıyıcı ile enzimin etkileşimi ve konformasyonel değişimi gibi faktörlerden etkilenmektedir. İmmobilize enzimin bulunduğu mikro-ortam, taşıyıcının kimyasal ve fiziksel yapısı, enzimin immobilize edildiği koşullar ve enzimi taşıyıcıya bağlayan ajanın özellikleri enzimin aktivite ve stabilitesinde azalma ya da artışa yol açabilmektedir [5,7,8]. Seçilen taşıyıcı malzemenin, düşük maliyetli olmasının yanı sıra enzimatik reaksiyonlar için difüzyonla substratın ve ürünün geçişinde kolaylık ve geniş yüzey alanı sağlaması önem arz etmektedir [3].

Derlemede; çeşitli immobilize enzimlere, enzim immobilizasyon yöntemlerine, kullanılan taşıyıcı malzemelere ve gıda endüstrisinde kullanım alanlarına genel bir bakış sunmak amaçlanmaktadır. Bu çalışmanın farkı, immobilize enzimlerin daha detaylı incelenmesi ve gıda sektöründe kullanımına daha geniş bir perspektiften yaklaşmasıdır. Ayrıca son dönemde gıda alanında yapılan bazı çalışmaları da içermektedir.

2 İmmobilizasyonun avantajları

İmmobilizasyon yönteminin kullanılması endüstriyel uygulamalarda birçok avantaj sağlamaktadır. Bunlardan en önemlisi enzimlerin tekrar kullanılmasıdır [12–14]. Sektör ekonomik açıdan, enzimin yeniden kullanılmasına ve stabilitesindeki gelişmelere önem vermektedir [15,16].

Enzim immobilizasyonu ile belirli bir substrata karşı enzim aktivitesinde geri kazanımlar sağlanabilmektedir. Ayrıca, enzimin yapısındaki iyileştirilmiş stabilitesi enzim özelliğini ve seçiciliğini arttırabilmektedir [14,17].

İmmobilizasyon yönteminin kullanımı ile enzimin üründen kolaylıkla ayrılması ve kontrollü ürün oluşumu sağlanmaktadır. Nihayetinde immobilizasyon ile enzim uygulamaları zahmetsiz hale getirilerek güvenilir ve verimli reaksiyona olanak sağlanmaktadır [10].

Ek olarak immobilizasyonun, enzim inhibisyonunu azalttığı ve enzimi diğer kirleticilerden arındırmada ve ürün kontaminasyonunu engellemede başarılı olduğu belirtilmektedir [18]. Bahsi geçen avantajları ile enzim immobilizasyonu daha yüksek biyokatalizör verimliliği ve birtakım reaksiyonların gerçekleşmesi için olanak sağlamaktadır [10,14].

3 İmmobilizasyon yöntemleri

Yöntem seçimine bağlı olarak, bir enzimin immobilizasyondan sonra kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişiklikler olacağına bilmek önemlidir [19,20]. Taşıyıcı matrisin ve kendi etkilerinin ürünlerinin onlara dayattığı mikro çevre değişikliklerinin, enzimlerin kararlılığını ve aynı zamanda kinetik özelliklerini değiştirdiği yapılan çalışmalarda da ortaya konmuştur [21,22]. Enzimin immobilize edildiği yüzeyin, elektron geçiş kompleksleri oluşturmak veya matris ile hidrojen/kovalent bağlar kurmak enzimin üçüncül yapısını korumak gibi birkaç temel role sahip olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, bir enzimi bir

yüzey üzerinde immobilize ederken göz önünde bulundurulması gereken temel husus, matris yüzeyindeki reaktif gruplar ile enzimin substrat bağlanma bölgesi dışında kalan bölgelerle arasında uygun bir bağlanma yönteminin seçilmesini esas almaktır [20,23].

Enzim immobilizasyon yöntemleri, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, kapsülleme ve sınırlandırma olarak kimyasal yöntemler; kovalent bağlama ve çapraz bağlama olarak sınıflandırılmaktadır [4,9]. Şekil 1'de çeşitli immobilizasyon yöntemlerinin şematik gösterimi verilmektedir.

3.1 Fiziksel yöntemler

3.1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yönteminde enzimler bir taşıyıcı üzerinde Van der Waals bağları, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları veya iyonik bağlar vasıtasıyla immobilize edilmektedir [24,25]. Emilim süreci basit, düşük maliyetlidir. Bu yöntemi tamamlamak için yalnızca iki adım gerekmektedir. Bu adımlar, enzimin ilk olarak taşıyıcının yüzeyinden difüzyonu ve daha sonra taşıyıcıya bağlanması (adsorpsiyon) şeklindedir [24–26].

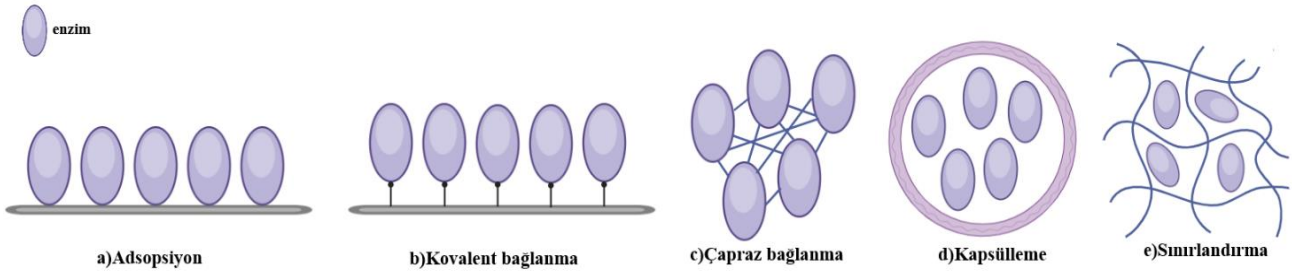
Enzimlerin taşıyıcı matrisleri üzerine adsorpsiyonu, belirli bir inkübasyon süresinde gerçekleşmektedir. Bu yöntemde, enzim immobilizasyonu için ilave birleştirme ajanları ve modifikasyon adımları gerekmez ve taşıyıcı matrisleri yeniden oluşturulabilir [25]. Ayrıca bu yöntemde immobilizasyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Bu nedenle enzimin yapısında çok az veya hiç değişiklik olmaz ve katalitik aktivitesi etkilenmez [24].

Fiziksel bir süreç olduğu için, enzim ve taşıyıcı arasındaki etkileşimler, ortamın iyonik gücündeki değişiklikler, pH, sıcaklık, reaktör akış hızı, ajitasyon ve partikül çarpışmalarından etkilenmektedir. Bunun sonucunda matriksten enzim salınımı görülebilmektedir. Bu etkileri azaltmak için gözenek boyutunun küçültülmesi ve taşıyıcının gözenekleri içinde enzimatik çapraz bağlanma gibi bazı taşıyıcı değişikliklerin yapılması mümkündür [25–27].

3.1.2 Sınırlandırma ve kapsülleme

Sınırlandırma, enzimlerin düşük maliyetli polimerik ağlarda tutulduğu (hapsedildiği) bir immobilizasyon yöntemi olarak açıklanmaktadır. Bu, enzimlerin bir arada toplanmasını önlemek için pratik bir strateji olarak da görülmektedir [25,28]. Bu süreçte gözenekli matris genellikle immobilize edilecek biyokatalizörün etrafında oluşur. Polimerizasyon ilerledikçe, polimer matrisi enzimi sararak kendi yapısı içinde hapseder, substratlar ve ürünler taşıyıcı matrisi boyunca yayılırken enzimler matris içerisinde hareketsiz kalır [29].

Kapsülleme yönteminde enzimler ağlarda tutulurken, substratların ve ürünlerin geçmesine izin verilir. Bu da enzimlerin kapsül dışına salınımını sınırlarken, stabilizeyi arttıracak ve enzimatik reaksiyonların oluşmasına izin vermeyecektir [30].



Şekil 1. İmmobilizasyon yöntemleri

Bu yöntemde, enzimin reaksiyon ortamı ile doğrudan teması bulunmamaktadır. Böylece ortamda oluşabilecek inaktivasyon kısmen engellenmektedir. İlave, yöntem enzimlerin nispeten uzun süre stabil kalmasına olanak sağlamaktadır [28].

Kapsülleme ve sınırlandırma gibi kapalı alanda immobilizasyon yöntemlerinin düşük maliyetli olmalarının yanı sıra basit ve hızlı oldukları da söylenebilir. Kapalı alanda immobilizasyon yöntemleri küçük ölçekler için daha elverişlidir. Ayrıca, bu iki immobilizasyon yönteminin temel sorunu; taşıyıcı matrisinin gözenek boyutlarının kontrol edilmesidir. Gözenek boyutlarındaki yetersizlikler enzimlerin sızmasına ve/veya taşıyıcı matris içindeki substratların ve ürünlerin difüzyonunu hızlandırmada sınırlamalara yol açabilmektedir [28]. Alternatif olarak, kapsülleme ve sınırlandırma yöntemlerinin enzimin desteğe daha iyi bağlanmasına izin veren kovalent bağlanma gibi diğer yöntemlerle birlikte kullanılması önerilmektedir [31].

3.2 Kimyasal metotlar

3.2.1 Kovalent bağlanma

Kovalent bağlanmanın prensibi atomlar arasında elektron çifti kullanımına dayanmaktadır. Enzimlerin taşıyıcı malzemenin yüzeyine kovalent bağlanması “doğrudan” bağlanma olarak adlandırılmaktadır [32]. Ancak yüzeylerde kovalent bağ oluşturan reaktif gruplar genellikle taşıyıcı malzemelerde bulunmamaktadır. Bu nedenle ilk aşamada, taşıyıcı malzeme yüzeyine reaktif grupların eklenmesiyle taşıyıcı aktive edilmektedir. İkinci aşamada ise aktive edilmiş taşıyıcı materyal üzerine enzim bağlanması gerçekleştirilmektedir [33].

Güçlü bir kimyasal bağ olduğu için enzimin desteğe iyi tutunmasını sağlayarak yapısında bir rijitlik (sertlik) sağlamakta ve enzimin yapısını ısı, organik çözücüler, pH gibi denatüre edici etkilere karşı değiştirmeden koruyabilmektedir [33,34].

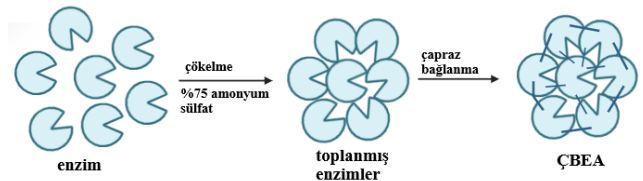
Enzim-taşıyıcı bağlanmasında taşıyıcının aktive edilmesi gerekmektedir. Bunun için enzim ve taşıyıcı arasında bir reaktif kullanılmaktadır. Ara madde olarak adlandırılan reaktif, taşıyıcıyı aktif etmenin yanı sıra enzime serbestçe salınma yeteneği sağlamaktadır. Dolayısıyla enzim daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir [35]. En sık kullanılan ara madde glutaraldehitir. Glutaraldehit kovalent bağı sağlayan, etkileşimin sertliğini koruyan ve amid oluşturulan enzimin amino grubu ile aynı anda etkileşime girebilen aldehit gruplarına sahiptir [24].

3.2.2 Çapraz bağlanma

Çapraz bağlama, enzimin bağlanması için taşıyıcı gerektirmeyen, enzimlerin stabilitesini arttırmak için kullanılan bir enzimatik immobilizasyon yöntemidir. İmmobilizasyon işlemi, bir reaktif (ara madde) kullanılarak çözünmüş enzimin yüzeyinde bulunan belirli amino asit grupları ile molekül içi ve moleküller arası çapraz bağlar oluşması şeklinde gerçekleşmektedir [36].

Çapraz bağlama ajanları, enzimin yüzeyinde bulunan amino asitlerle spesifik bir kovalent bağ oluşturabilen fonksiyonel gruplara sahip moleküller olarak tanımlanmaktadır [37]. Çapraz bağlama ajanlarının ana işlevi, enzimi dış ortamdan korumaktır [36]. Bu amaçla, kovalent bağlarla enzimler, yeniden kullanılabilirliği ve stabiliteyi geliştirmek için sıkça immobilize edilmektedir. Sonunda yüksek molekül ve suda çözünmez bir enzim örgüsü oluşmaktadır [25].

En çok tercih edilen çapraz bağlama yöntemleri, kristalleştirme, atomizasyon ve agregasyon yoluyla elde edilen enzimlerden yapılanlardır. Bu enzimlerin immobilizasyonu, çapraz bağlama maddesi içeren ortamda gerçekleşmektedir. Çapraz bağlı enzim agregatı (ÇBEA) şu anda üzerinde en çok çalışılan çapraz bağlama türüdür. Çapraz bağlı enzim agregatlarını (Şekil 2) sentezlemek için enzimler birbirine çapraz bağlanır. ÇBEA'ların hazırlanması için, çökeltiler önce enzim agregasyonu için kullanılmalı, ardından iki işlevli reaktifler kullanılarak agrega enzimler birbirine çapraz bağlanmalıdır. Agregasyondan sonra, enzim aktif bölgeleri ve katalitik aktiviteler korunmaktadır [11].



Şekil 2. Çapraz bağlı enzim agregatlarının oluşumu

Çapraz bağlanan enzimlerin ana avantajları, yüksek enzimatik aktivite, stabilite ve katı desteğin hariç tutulması nedeniyle düşük üretim maliyetidir. Çok yönlü bir proses olmasının yanı sıra endüstriyel uygulamalar için daha sağlam ve stabil enzimler elde etmeyi de mümkün kılmaktadır

[19,24,38]. Tablo 1’de yukarıda bahsedilen immobilizasyon yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları özetlenmiştir.

Enzim immobilizasyonunun temel yöntemleri yukarıda bahsedildiği gibi birkaç farklı yöntem olarak kategorize edilse de bu orijinal yöntemlerin kombinasyonlarına dayanan yüzlerce varyasyon geliştirilmiştir [39].

4 İmmobilizasyon taşıyıcı seçimi

Matrisin özellikleri, immobilize enzim sistemi performansının belirlenmesinde önemli bir parametredir. İdeal taşıyıcı özellikleri; sıkıştırmaya karşı fiziksel direnç, hidrofiliklik, enzimlere karşı inertlik, biyouyumluluk, mikrobiyal saldırıya karşı direnç ve düşük maliyetli erişilebilirliği içermelidir [40]. Selüloz, aljinat, kitin, kollajen, kitosan, nişasta, pektin gibi çeşitli doğal polimerler taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadır [39]. Ayrıca, doğal polimerler dışında çeşitli sentetik polimerik malzemeler de iyi mekanik stabiliteye sahip oldukları ve kolayca modifiye edilebildikleri için taşıyıcı olarak değerlendirilmektedir [41]. Alümina, silika, zeolitler ve gözenekli silikalar gibi çeşitli inorganik taşıyıcılarda enzimlerin immobilizasyonu için tercih edilmektedir [39].

Doğru taşıyıcı ve immobilizasyon yönteminin seçilmesi endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Taşıyıcının türü; enzimlerin depolama stabilitesi, enzim aktivitesi, sıcaklık ve optimum pH aralığı üzerinde etki göstermektedir.

Taşıyıcılardan biri enzim aktivitesinin birkaç gün devam etmesine izin verirken, diğeri sadece birkaç saat aktivitenin korunmasını sağlayabilir [42–46].

Bu bölümde yaygın olarak kullanılan taşıyıcı malzemeler, organik ve inorganik olmak üzere iki grup altında sınıflandırılarak açıklanmaktadır.

4.1 Organik taşıyıcılar

4.1.1 Biyopolimerler

Enzim immobilizasyonuna yönelik taşıyıcılar arasında biyopolimer organik taşıyıcılar destek yüzeyinde enzim immobilizasyonu için olanak sağlayan birçok serbest reaktif hidroksil ve amino grubuna sahiptir [47–49]. Özellikle suda çözünmeyen polisakkaritlerin; nişasta, agaroz, karragenanlar ve kitosan gibi biyopolimerlerin [50]; biyo-işlevsellik, biyouyumluluk, biyo-kararlılık ve biyo-bozunurluk dahil olmak üzere “biyo” özelliklerinden dolayı birtakım avantajları mevcuttur [51].

Bunun yanı sıra biyopolimerler, yüksek yapısal ve kimyasal çeşitliliğe, ekstrem olmayan sentez koşullarına da sahiptir [4,52]. Ek olarak biyopolimerler düşük konsantrasyonda bile yüksek jel kuvvetine sahip, inert sulu jeller oluşturur [50].

4.1.2 Sentetik polimerler

Sentetik polimerler, doğada çözünmeyen ve gözenekli bir yüzeye sahip olan iyon değiştirici reçinelerdir [26]. Enzim immobilizasyonu için yaygın olarak kullanılan sentetik polimerlerden Eupergit® C veya Sepabead® EC-EP akrilik reçinelerdir [53].

Sentetik polimerler, gözenekli yapılarından dolayı enzimi çok güçlü bir şekilde bağlayabilmektedir.

Tablo 1. İmmobilizasyon yöntemlerinin değerlendirilmesi

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar	Kaynak
Adsorpsiyon	Uygulaması kolay ve kısa sürelidir, Nispeten ucuzdur, Reaktif gerektirmez, Gözenek difüzyon sınırlaması yoktur, Minimum aktivasyon adımları içerir, Enzimler için kimyasal yöntemlere (kovalent ve çapraz bağlanma) göre daha az bozucudur.	Düşük verim elde edilir, Bölünme veya difüzyon olayları nedeniyle kinetiğin bozulması ve bu durumun enzimin pH stabilitesini veya pH optimumunu değişimi gözlenir, Enzimlerin taşıyıcıdan desorpsiyonu gerçekleşir.	[4,5,24–27]
Kovalent Bağlanma	Daha geniş uygulanabilirlik gösterir, Nispeten basit yöntemdir, Çeşitli taşıyıcılar mevcuttur, Taşıyıcılara enzimlerin güçlü bağlantısı vardır, Taşıyıcılardan çok işlevli grup mevcuttur, Sızıntı veya desorpsiyon yoktur.	Rekabetçi inhibisyon sorunları içerir, Enzimlerin kimyasal modifikasyonu ve fonksiyonel konformasyon kaybı gerçekleşir.	[4,5,33–35]
Sınırlandırma	Hızlı immobilizasyon yöntemidir, Algılama uygulamaları için kullanılabilir, Düşük maliyetli matrisler mevcuttur, Daha az konformasyonel değişiklik gerçekleşir, Küçük ölçeklerde uygulaması kolaydır.	Mikrobiyal kontaminasyon olasılığı vardır, Enzim sızıntısı ve gözenek difüzyon sınırlamaları mevcuttur, Düşük endüstriyel uygulama seviyeleri ve küçük ölçekli operasyonlarla sınırlıdır.	[5,28,30]
Enkapsülasyon	Uygun maliyetlidir, Enzimler uzun vadede stabildir, Ekstraksiyon/saflaştırma adımları gerektirmez, Çoklu enzimlerin "tek kaptan" immobilizasyonu gerçekleşir, Enzimlerin doğal yapısı en iyi şekilde korunur, Hücre organelleri, örneğin mitokondri immobilize edilebilir.	Daha düşük enzim konsantrasyonları içerir, Son ürünlerin diğer enzimler tarafından değiştirilir, Gözenek boyutu sınırlıdır, İstenmeyen ürünler oluşabilir.	[5,28,30]
Çapraz Bağlanma	Matris veya taşıyıcı içermez, nispeten basit bir yöntemdir, Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır, Hızlı ve ucuzdur, Aynı anda büyük miktarda enzim çapraz bağlanabilir.	Çapraz bağlayıcılar tarafından denatürasyon veya yapısal modifikasyon gerçekleşir, Çok işlevli reaktifler (glutaraldehit) gereklidir.	[4,5,19,20,24,36,38]

Bu tür malzemeler, mevcudiyet, rejenerasyon kolaylığı ve mikroorganizmalara karşı matris direnci ile karakterize edilmektedir [26]. Ek olarak, geniş pH aralığında hem kimyasal hem de mekanik olarak oldukça hidrofilik ve stabildirler. Hidrofilik reçinelerin önemli bir dezavantajı, difüzyon sınırlamalarıdır [53].

4.2 İnorganik taşıyıcılar

4.2.1 İnorganik sol-jel malzemeler

İnorganik malzemelerin immobilizasyonu, sol-jel yoğunlaştırma işlemi ile enzime tutunması şeklinde gerçekleşmektedir [54]. Immobilizasyon işleminde taşıyıcı olarak kullanılan inorganik sol-jel malzemeler; metal oksitler, silika ve organosiloksandır [55]. Bu matrisler; hazırlama basitliği, optik şeffaflık, mekanik, kimyasal ve termal direnç gibi özelliklere sahiptir.

Sol-jel teknolojisi, nanokompozit malzeme elde etmenin drenajsız bir yöntemi olmakla birlikte çevre açısından da güvenilirliği bulunmaktadır. Hammadde olarak kullanılan bileşikler nihai ürünü safsızlıklarla kirletmediğinden, bu yöntem çok sayıda tekrardan oluşan yıkama adımına ihtiyaç duymaktadır [56]. Sol-Jel matrislerinin, enzimlerin konformasyonel hareketliliğinin ve katalitik özelliklerinin nerdeyse tamamen korunması ve daha uzun bir biyokatalizör yarı ömrü sağlaması gibi önemli avantajları da bulunmaktadır [57].

4.2.2 Gözenekli seramik

Silika bazlı malzemeler gözenekli yapılar oluşturma yeteneğine sahiptir [58]. Alüminyum oksit, zirkonyum oksit, silisyum oksit ve titanyum dioksit gibi gözenekli membranlar yüksek mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip malzemelerdir. Bu tür malzemeler, gözenekli yapıları ve mikro kanalların varlığı nedeniyle hacim birimi başına geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır [59].

Gözenekli malzemelerin yüksek gözenek yoğunluğu, düşük maliyet ve organik çözücülere karşı direnç gibi özelliklerinden dolayı enzim immobilizasyonu için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [60,61]. Ayrıca bu malzemeler, gözenekli yapıları sebebiyle geniş yüzey alanı sağlamaktadır [62]. Bu gözenekli yapılar mikrobiyolojik saldırılara karşı enzim moleküllerini korumaktadır. Fakat gözenekli yapıların çokluğu kırılma ve gözeneklerin tıkanması durumunda katalitik etkinin azalmasına sebep olmaktadır [63].

4.2.3 Hibritler

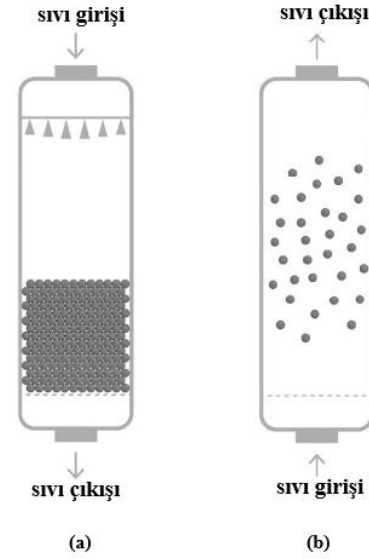
Organik-inorganik malzemeler içeren hibrit taşıyıcılar, enzim immobilizasyonu için alternatif sistemler olarak kullanılmaktadır [64]. Bu malzemeler taşıyıcıya uygun bir mikro ortamda mukavemet, elastikiyet, esneklik ve kimyasal bağlanma gibi mekanik özellikleri artıran yeni özellikler sağlamaktadır. Esneklik ve kolay şekil alabilme özelliklerini inorganik malzemedan, ısı stabilitesi ve kimyasal direnç gibi özellikleri ise organik malzemedan almaktadır [65].

Enzim immobilizasyonu için inorganik-organik kompozitlerin uygulanması, enzimlerin sık kullanımında daha yüksek aktivite ve stabilite sağlamaktadır [66].

5 Gıda endüstrinde immobilize enzim içeren biyokataliz reaksiyonları için kullanılan tipik reaktörler

İmmobilize enzimler hem kesikli hem de sürekli işlemlerde kullanılma avantajına sahiptir [22]. Gıda endüstrisinde, immobilize enzimlerle kullanılacak reaktör seçimi söz konusu olduğunda, Şekil 3'te gösterildiği gibi iki seçenek mevcuttur. Çözünür enzimlerin kullanıldığı sistemlerde proses kurulumu, immobilize enzimlerin kullanıldığı sistemlerde göre daha karmaşıktır. İmmobilize enzimler prosesin basitleştirilmesine olanak sağlamaktadır [6].

Dolgulu yataklı kolon reaktörleri (Şekil 3(a)), gıda ve kimya endüstrisi tarafından sıklıkla tercih edilmektedir. Gıda endüstrisinde tatlandırıcı gibi ürünlerin üretimi bu sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Çok yüksek hacimlerde ürün üretilebilen ve zaman içerisinde verimliliğin önemli olduğu sistemlerdir. Büyük hacimli, fiyata duyarlı ürünler için dolgulu yataklı reaktörler kullanılırken proses üretkenliği ve maliyet önem arz etmektedir. Sürekli çalışması için gereken vana düzeni, gerekli hat içi kontroller ve yüksek basınçlara dayanıklılık göz önüne alındığında, reaktörler bu durumda oldukça büyük bir yatırım olarak görülmektedir [6,67].



Şekil 3. Gıda endüstrinde immobilize enzimlerle kullanılacak reaktör tipleri [6]

Dolgulu yataklı reaktörlere bir alternatif, akışkan yataklı reaktörlerdir (Şekil 3(b)). Yağlar gibi oldukça viskoz ürünler işlendiğinde ve immobilize enzim partikülleri, substratın yukarı akışı ile süspansiyon halinde tutulduğu sistemlerde tercih edilebilir [6,67].

Biyokatalizörlerin tasarlanmasında; reaksiyon sıcaklığı, substrat miktarı, immobilize enzim miktarı ve immobilize enzimlerin değiştirilmesi önemli parametrelerdir [6,13,14,67]. Reaksiyon sıcaklığının kinetik üzerinde önemli

etkisi bulunmaktadır. İmmobilize enzimler çözünür enzimlere kıyasla daha kararlı ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Bu sistemlerde kullanılan immobilize enzim miktarı maliyeti etkileyen önemli bir faktördür.

Kesikli modda veya akışkan modda tipik endüstriyel yöntemlerde immobilize enzim toplam hacminin %3-10'unda (a/h) yürütülmektedir. Maliyeti etkileyen bir diğer etken substrat miktarıdır. Biyokatalizli bir reaksiyona birden fazla substrat dahil olduğunda, hedef eş molar konsantrasyonlarda çalışmak olmaktadır. Çünkü bu aşağı akış prosesi sırasında maliyetleri önemli ölçüde etkilemektedir [13].

İmmobilize enzimlerin uzun reaksiyon sürelerinden sonra değiştirilmesi, maliyetleri önemli düzeyde etkileyen diğer bir parametredir. Genel olarak endüstri, kalıntı aktivite başlangıç aktivitesinin %10-50'u arasında olduğunda immobilize enzimi değiştirmektedir. Dolgulu kolon işlemleri kullanılırken, kolonun ön ucunu kısmen taze enzimle değiştirip, böylece kolonun çalışma ömrünü uzatmak da bir çözüm olarak görülmektedir [13].

6 İmmobilize enzimlerin gıda endüstrisinde kullanımı

İmmobilize enzimler, tatlandırıcılar, şuruplar, şekerlemeler, sütlü gıdalar, alkollü ve meyve içecekleri, unlu mamuller için mayalar, peynir altı suyu laktoz hidrolizatları dahil olmak üzere çeşitli ürün imalatında gıda endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir [39]. Ek olarak çeşitli bileşenlerin içeriğini belirlemek ve ürünlerin kalitesini kontrol etmek için biyosensör olarak da kullanılmaktadır [68]. Bunların dışında, raf ömrünü uzatmak ve paketlenmiş gıda kalitesini iyileştirmek için perspektif uygulama olan gıda ambalajlarında kullanımı mevcuttur [69]. Gıda endüstrisinde immobilize enzimlerin hem sürekli hem kesikli proseslerde uygulanabilmesi çözünür enzimlere göre oldukça avantajlıdır [70]. Tablo 2'de, gıda bileşenlerinin endüstriyel üretimi için kullanılan bazı örnek immobilize enzimler ve uygulama alanları verilmiştir.

6.1 Süt teknolojisi

Son yıllarda laktaz enzimi süt endüstrisinde önem arz etmektedir. Laktaz (β -galaktosidaz), laktozun glikoz ve galaktoza hidrolizinden sorumlu olan enzimdir. Laktaz enzimi eksikliği olan insanlar süt ürünlerindeki laktozu sindiremedikleri için "laktoz intoleransı" olarak isimlendirilen sağlık sorunuyla karşı karşıya kalmaktadırlar [4].

Laktaz enzimi ile süt ürünlerinde bulunan laktozun parçalanması sağlanmaktadır. Nihayetinde, laktoz içeriği düşük veya laktoz içermeyen ürünler üretilmektedir. Bu ürünler laktoz intoleransı olan bireyler tarafından rahatlıkla tüketilebilmektedir [22,71].

Laktaz enzimi çözünür formda tam yağlı süte eklendiğinde laktozu monomerleri olan glikoz ve galaktoza hidrolize eder ve enzimatik hidroliz tamamlandıktan sonra enzim ısı ile işlemle (pastörizasyonla) devre dışı bırakılır. Bu işlem immobilize lipazın kullanılması ile de gerçekleştirilmektedir [72]. Yağsız sütün, immobilize edilmiş laktaz (β -galaktosidaz) ile hidroliz edilmesi ve sonrasında içeriğini ayarlamak için hidrolize süte tekrar yağ eklenmesi şeklinde uygulanmaktadır. Bu uygulama, çözünür enzim lavesine kıyasla, immobilize enzimi geri dönüştürme ve alerjen etkiye sahip ek bileşenlerin uzaklaştırılması avantajına sahiptir [22].

Normal süt, immobilize laktaz içeren kolondan geçirilir ve elde edilen süt, glikoz ve galaktoz gibi ürünlere parçalanarak laktoz hassasiyetine sahip insanlar tarafından tüketime hazır hale getirilmektedir. Laktoz hidrolizi şekerin tatlılığını ve çözünürlüğünü artırır. Bu biyokimyasal reaksiyon, farklı süt ürünlerinin hazırlanmasında kullanılabilir. Peynir altı suyu bazlı bir içecekte, laktozun hidrolize edildiği peynir altı suyu bileşen olarak kullanılabilir. Laktoz etanol üretmek için fermente edilebilir veya bir mayalama maddesi ve yem maddesi olarak kullanılabilir. Bu sayede ucuz olan yan ürün, oldukça besleyici ve kaliteli bir gıda maddesine dönüştürülebilir [73].

Tablo 2. Gıda endüstrisinde kullanılan immobilize enzimler ve uygulama alanları

Ürün	Uygulama alanı	İmmobilize enzim	Kaynak
Alüloz	Tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır.	3- epimeraz	[74]
C vitamin esteri	Lipit bakımından zengin gıdalarda antioksidan olarak kullanılmaktadır	<i>Candida antarctica</i> kaynaklı Lipaz B	[75]
-	Biranın soğumaya karşı korunmasında ve kazein hidrolizinde kullanılmaktadır.	Proteaz	[16,76]
Akrilamid/akrilik asit ve amonyak	Ürünlerdeki akrilamid içeriğini belirlemek amacıyla biyotestlerde kullanılmaktadır.	Akrilamidaz	[77]
Sükroz/glikoz ve fruktoz	Depolama sırasında çeşitli ürünlerin (reçel, şekerleme) şekerlenmesini önlemek için kullanılmaktadır.	β -fruktofuranosidaz (invertaz)	[78]
Üre/karbon dioksit ve amonyak	Sütün kalitesini kontrol etmek için biyotestlerde kullanılmaktadır.	Üreaz	[79]
Nişasta/oligosakkaritler	Şekerleme endüstrisinde, meyve suları üretiminde ve bira yapımında glikoz ve fruktoz çözeltilerinin üretiminde kullanılmaktadır.	Glukoamilaz	[39]
Trigliseritler	Kakao yağı eşdeğeri olarak kullanılmaktadır.	<i>Thermomyces lanuginosus</i> kaynaklı Lipaz B	[12]

İmmobilizasyon için en yaygın kullanılan laktaz, *Escherichia coli* ve *Aspergillus niger*'den elde edilmektedir [70]. Yapılan bir çalışmada, laktaz kitosan ve slika üzerine kovalent bağlanma ile immobilize edilmiş ve laktaz hidrolizi için kullanılmıştır. Sonucunda %62'ye varan yüksek oranda laktaz hidrolizi sağlanmıştır [80]. Farklı bir çalışmada; polizosiyanat (bir polimer) ile kaplanmış teflon karıştırma çubukları üzerinde immobilize edilen laktaz enziminin pH 8.75'e kadar kararlı olduğu tespit edilmiştir. Etkinlikte kayda değer kayıplar olmadan 137.6 saat boyunca sürekli olarak kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir [4,70].

1970'lerde İtalya'nın Snam Progetti işletmesinde, selüloz triasetat liflerinde tutulan *Saccharomyces lactis*'ten immobilize bir galaktosidaz geliştirmiş ve Centrale del Latte (İtalya) ve Snow Brand Milk Products (Japonya)'da %9'dan daha az enzim aktivite kaybıyla 50 döngü boyunca kullanıldığı rapor edilmiştir [6]. Başka bir benzer uygulamada, Sumitomo Chemical (Japonya), *Aspergillus oryzae*'den immobilize bir beta-galaktosidaz enzimini, polifenolik formaldehit (Duolit tipi reçineler) bazlı bir iyon değişim reçinesine kovalent olarak bağlanması ile geliştirmiş ve Avustralya'daki Drouin Kooperatif Tereyağı Fabrikası tarafından başarıyla kullanılmıştır [81]. İmmobilize beta-galaktosidaz endüstride yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun nedeni çözünür enzime kıyasla özel bir süreç tasarlamaya ihtiyaç duyulmasıdır. Ayrıca, immobilize lipaz, süt ürünlerinde konjuge linoleik asit (KLA) oluşturmaktadır [82].

Akin vd. [83] üç farklı polimerde (k-karragenan, gellan ve sodyum aljinat) kapsüllenmiş lipazı, Türkiye'de, Akdeniz bölgesinde ve Balkan Yarımadası'nda yaygın olarak bulunan bir peynir olan kaşarın olgunlaşmasının hızlanmasında kullanmıştır. İmmobilize enzimlerle işlenen peynirler, kontrole göre önemli ölçüde daha yüksek miktarlarda serbest yağ asitleri içermiş, bu da duyuşal özelliklerin artırılması için enzim ilavesinin olumlu etkisini kanıtlar nitelikte bulunmuştur. Duyuşal özelliklerdeki değişimler olgunlaşmanın ileri aşamalarında istenmeyen hale gelmiştir. Bunun nedenlerinden birisinin de ekşimede artışa yol açan aşırı lipoliz olabileceği ifade edilmektedir. Bu sonuçlar, pozitif duyuşal özelliklerin enzimlerin varlığından dolayı erken ortaya çıkması anlamında, olumlu bir durumu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, aşırı bozunmayı önlemek için olumsuz duyuşal özelliklere yol açan peynir bileşenlerinin salınımının daha kontrollü olması gerektiğini bildirmişlerdir.

Mikrobiyal kontaminasyon, sütün büyük ölçekli sürekli işlenmesinde önemli bir sorun olarak görülmektedir [14]. Bu sorunun üstesinden gelmek için birtakım yöntemler kullanılmaktadır. Yardımcı immobilizat kullanımı bunlardan birisidir. Uygulamada sonuç con A (Concanavalin A) kullanılarak glikoz oksidazın mikrobiyal hücre duvarına bağlanmasıyla elde edilmektedir [26]. Başka bir uygulama, laktosuz süt üretimi gerçekleştirilmeden önce, biyoreaktörün mikrobiyal büyümeyi önlemek için 10°C'de %10 gliserol çözeltisine daldırılmakta ve sanitasyon işlemi gerçekleştirilmektedir [84].

6.2 Meyve ve sebze teknolojisi

Turunçgil meyvelerinin birçoğunda naringin "ani" acılıktan, limonin ise "gecikmiş" acılıktan sorumludur [85]. İçerdiği naringin bileşeninden dolayı, üretilen meyve sularında depolama süresine bağlı olarak acılığın arttığı gözlenmektedir [86].

Narenciye meyvelerinde acılık, narenciye suyu endüstrisindeki en önemli sorunlardan birisi olarak görülmekte ve ekonomik anlamda önemli kayba neden olmaktadır. Narenciye sularındaki acılığı tüketici tarafından kabul edilebilirlik eşik seviyesinin altına düşürmek için bir dizi fizyokimyasal ve enzimatik işlem geliştirilmiştir [87]. Bunlardan birisi işlem sırasında immobilize enzim kullanmaktır.

Şekeroğlu vd. [88] basit adsorpsiyon yöntemini kullanarak naringinazın selit üzerinde immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Adsorbe edilmiş naringinazın aktivitesi, optimum koşullarda (enzim konsantrasyonu 0.1 mg·mL⁻¹, pH 3.5, sıcaklık 60°C ve süre 15 dk) %83 olarak bulunmuştur. Naringin hidrolizi için optimum reaksiyon koşullarında immobilize enzimin aktivitesi beşinci çalıştırmaya kadar takip edilmiştir. İmmobilize naringinaz aktivitesi, ikinci kullanımdan sonra yaklaşık %68, üçüncü kullanımdan sonra yaklaşık %60 olarak rapor edilmiştir. İkinci kullanımdan sonra aktivitedeki gözlemlenen hızlı düşüşün nedeni, zayıf etkileşim ve sızmaya bağlanmıştır. Üçüncü kullanımdan sonra aktivitenin hemen hemen hiç değişmediği tespit edilmiştir.

Roitner vd. [89] naringini prunine dönüştürmek için naringinazın katı faz formunu gözenekli cam üzerinde immobilize etmiştir. İşlem, pH 12'de 0.1 M glisinol NaOH tamponunda gerçekleştirilmiştir, %98 oranında dönüşüm sağlanmıştır.

Turunçgil meyve sularının acılığını gidermek ve durultmak için kullanılan immobilize enzimlerin, çözünür enzimlere kıyasla birçok avantaj sunduğu görülmektedir. Biyokatalizörlerin immobilizasyonu ile enzimin tekrar kullanımındaki yüksek oran, reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılması, sürekli çalışması, işlenmiş ürünün kontaminasyonunun önlenmesi, daha yüksek enzim aktivitesi, depolama sırasında artan stabilite, daha geniş optimum sıcaklık ve kısa işlem süresi gibi birçok avantaja sahiptir [87].

Greylfurt suyunun acılığının giderilmesi üzerine yapılan bir çalışmada; lif ile sınırlandırılmış enzim, greylfurt suyunda naringini hidrolize etmek ve eş zamanlı olarak limonini parçalamak için kullanılmıştır. Greylfurt suyunun acılığı giderildiğinde; şeker bileşenleri, toplam organik asitler ve bulanıklık seviyeleri değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Tespit edilebilir sızıntı olmadan 4°C'de depolama sırasında artan stabilite, daha geniş sıcaklık optimizasyonu ve daha kolay geri kazanım sağlamıştır. Ek olarak çözünür enzime kıyasla daha kısa (1 saat) acılık giderme süresi ile işlem tamamlanmıştır [90]. Farklı bir çalışmada, greylfurt suyunda naringin hidrolizi, k-karragenan boncuklarında immobilize naringinazın kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın (9–51°C) ve naringinaz konsantrasyonunun (0.29–1.7 g·L⁻¹)

bir fonksiyonu olarak k-karragenan boncuklarında immobilize edilmiş naringinaz tarafından naringin hidrolizinin modellenmesi için tepki yüzey metodolojisi kullanılmıştır. 30°C'den yüksek sıcaklıklarda daha yüksek naringin dönüşümü (%95), 800 mg·L⁻¹'den yüksek naringinaz konsantrasyonları elde edilmiştir [91].

Ono vd. [92] mandalina suyunda acılığın giderilmesinde immobilize naringinaz kullanmıştır. Naringinazın immobilizasyonu, %1 glutaraldehit yoluyla tavuk yumurtası akı boncukları üzerinde kovalent bağlanma yoluyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, %68 oranında acılık giderme etkinliği sağlanmıştır.

Meyve sıkma işleminden sonra ham meyve suyu, ağırlıklı olarak koloidal yapıda pektin bileşikler içerdiğinden çok bulanık bir formda bulunmaktadır. Meyve suyu sektöründe pektin istenmeyen bir bileşendir. Bu nedenle meyve suyunun berraklaştırılması işlemi ile pektin hidrolize edilmektedir [93]. Bu işlem için immobilize pektinazlar kullanımı mevcuttur. Immobilize pektinaz, pektini hidrolize etmekte ve böylece pektin kalıntısı olmayan meyve suyu üretim miktarını arttırmaktadır [94]. Ek olarak; birlikte immobilize edilmiş amilaz, poligalakturonaz ve naringinazdan oluşan bir sistem, meyve ve sebze sularında nişasta ve pektin hidrolizi için, meyve suyunun ayrı ayrı immobilize edilmiş pektinaz ve amilaz ile işlendiği sisteme göre daha üstün olduğunu ifade etmektedir [95].

6.3 Şeker teknolojisi

Immobilize enzimlerin gıda endüstrisindeki en önemli kullanım alanı, glikoz şuruplarının glikoz izomeraz enzimi tarafından yüksek fruktozlu mısır şurubuna (YFMS) dönüştürülmesidir. Immobilize enzimler ortam pH'ı ve sıcaklığı altında, glikozu sakarozdan daha tatlı ve düşük glisemik indekse sahip olan fruktoza dönüştürmektedir [96]. Immobilize izomeraz enzimi kullanıldığında, daha yüksek fruktoz konsantrasyonu ile daha az yan ürün oluşmaktadır. Tüm hücre immobilizasyonu çoğunlukla ısı işlem görmüş hücrelerin glutaraldehit ile çapraz bağlanmasıyla yapılmaktadır [97]. Yılda 500 tonun üzerinde immobilize D-Glikoz/ksiloz izomeraz tüketilmekte ve bu da yılda yaklaşık 10 milyon ton YFMS üretimini mümkün kılmaktadır [98]. YFMS ayrıca içecekler ve gıda maddeleri için bir tatlandırıcı olarak veya bir gıda bileşeni olarak doğrudan kullanım için fruktoz üretiminde kullanılmaktadır [96].

Şekerli izomaltuloza (palatinoz) dönüştürmek için izomaltuloz sentaz enzimi kullanılmaktadır. İzomaltuloz balda bulunan doğal indirgeyici şekerdir. Düşük kalorili bir şeker olan izomaltuloz; asit çözeltilerinde stabilite, insan bağırsağında *Bifidobakter*lerin büyümesini teşvik etme ve antikaryojenik gibi birtakım özelliklere sahiptir [99]. İzomaltuloz üretiminde immobilize edilmiş *Erwinia rhapsodica*, *Protaminobacter rubrum* veya *Serratia plymuthica* hücrelerinden herhangi birinin kullanıldığı immobilize hücre reaktörleri bulunmaktadır [100].

Şekerleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılan fruktoz şurubu elde edilmesinde immobilize inulinazın kullanımı mevcuttur. Wenling vd. [101] yaptıkları bir çalışmada, inulinaz enzimini DEAE A-500 selüloz üzerinde kovalent bağlanma yöntemi ile immobilize etmişlerdir. Immobilize

inulinazın optimum koşulları (pH'ı 5.0, sıcaklık 55°C), çözünür enziminkinden (pH 4.5, sıcaklık 5°C) biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Immobilize inulinaz ve serbest inulinazın aktivitesi, 24 saat boyunca ölçülmüştür. Immobilize inulinaz, 50°C'de başlangıç aktivitesinin %95'ini korurken, çözünür enzimin aktivitesi %67'ye düştüğü tespit edilmiştir. Ancak çözünür inulinaz, immobilize enzime göre çok daha düşük bir termal stabilite ortaya çıkarmıştır. Enzimin birçok noktada taşıyıcılarla moleküler çapraz bağlanması, immobilize enzimin uzaysal konfigürasyonunu daha 'sert' hale getirmekte ve ısıtıldığında açılmasını zorlaştırmaktadır. Böylece stabil konfigürasyonu korunabilir ve termal stabilite geliştirilebilir [102].

İnvertaz (β -fruktofuranozidaz), fruktoz şurubu üretiminde kullanılan farklı bir enzimdir. Smaali vd. [103] *Aspergillus awamori*'den elde edilen invertazı, kovalent bağlanma yoluyla kitosan üzerinde immobilize etmiştir. Immobilize invertaz, sakkarozdan yüksek fruktozlu mısır şurubu üretmek için dolgu yataklı reaktörde (50°C, pH 6 ve 17 mL/saat akış hızında) kullanılmıştır. Başlangıçta 139.2 g/L toplam şeker ve 78.6 g/L sakaroz içeren ekstraktan, 0.95'lik bir dönüşüm faktörü ile 69 g/L fruktoz şurubu elde edilmiştir. Farklı bir çalışmada, invertaz polivinil alkol-aljinat taneciklerine sınırlandırma yöntemi ile immobilize edilmiştir. Immobilize invertaz, %1 (a/h) sakaroz çözeltisinin tam hidrolizi için 14 döngüde etkili bir şekilde kullanılmış ve aktivitede herhangi bir bozulma olmadan 60 gün boyunca 4°C'de saklanmıştır. Dahası, immobilize edilmiş invertaz, ananas atıklarında bulunan sakkarozun %91.4'ünü başarılı bir şekilde glikoza dönüştürmüştür [104]. Ek olarak, immobilize invertaz enzimi depolama sırasında çeşitli ürünlerin (reçel, şekerleme) şekerlenmesini önlemek için de kullanılmaktadır [78].

D-Tagatoz, süt ürünlerinde az miktarda, doğal olarak bulunan bir monosakkarittir. D-Tagatoz'un gıdalarda tatlandırıcı olarak kullanılması ABD'de genel olarak güvenli kabul edilmektedir. Alkali koşullar altında, bir metal hidroksit ile izomerizasyon yoluyla galaktozdan üretilebilir [105]. Ek olarak, *Thermotoga neapolitana*'dan elde edilen immobilize formda termostabil L-arabinoz izomeraz enziminin immobilize formu kullanılarak galaktozdan izomerizasyon yoluyla da üretilebilmektedir. Yapılan bir çalışmada, ermostabil L-arabinoz izomerazın immobilize edilmiş formunun aktivitesi, 20 günlük bir ısı işleminden sonra %80'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir [106].

6.4 Yağ teknolojisi

Yağ endüstrisinde, immobilize lipazın büyük bir uygulama alanı mevcuttur. Enzimin stabilitesi ve aktivitesi immobilizasyon ile geliştirildiğinden, immobilize lipaz çözünür enzime göre daha çok tercih edilmektedir. *Rhizomucor miehe* tarafından üretilen immobilize lipaz, hurma yağındaki transesterifikasyon reaksiyonu için kullanılmış ve palmitik asit, stearik asit ile değiştirilmiştir [107].

Immobilize lipaz enzimi, trans yağ içermeyen yağ üretiminde; mısır, ayçiçeği ve/veya soya yağı gibi kaynaklardan sıfır veya düşük trans yağ, katı yağ ve margarin üretmek için kullanılmaktadır. Örnek olarak; trans

yağ içermeyen ancak aynı zamanda stearik asit açısından da zengin olan, yaklaşık %25 oranında tamamen doymuş soya fasulyesi yağı ile %75 sıvı soya fasulyesi yağının birleştirilmesi ile neredeyse trans içermeyen ancak oda sıcaklığında işlevsel özelliklere sahip katı bir nihai ürün elde sağlanabilmektedir. Soya yağı, yüksek miktarda doymamış yağ asidi içermekte ve buna bağlı olarak zayıf oksidatif stabilite göstermektedir. Bu nedenle kısmen hidrolize edilerek, trans yağı içermeyen katı yağ üretilmektedir. Çok düşük bir sulu ortamda, interesterifikasyon enzimatik olarak yapılabilmektedir. Bu reaksiyon çok spesifik, hafif ve çok az işlem gerektirmektedir [108]. İmmobilize lipaz enziminin bir başka kullanım alanı, işlevselleştirilmiş fenollerin esterleştirilmesi için de kullanılmasıdır. Doğada lipofilik karakterde olan ve ayçiçeği yağında kullanılan antioksidanların sentezinde immobilize lipaz enziminden faydalanılmaktadır [107].

İmmobilize lipaz kullanımı, hidroliz uygulamalarında avantaj sağlamaktadır [27]. Li ve Wu [109] çalışmalarında poliakrilonitril (PAN) nanolifli membranlar üzerinde lipaz immobilizasyonunu inceleyip bunu soya fasulyesi yağı hidrolizinde kullanmışlardır. Reaksiyon sisteminde soya fasulyesi yağının hidroliz dönüşümünün 10 dakika sonra %72 ve 1.5 saat sonra %85 olduğunu ve immobilize lipazın 20 döngü yeniden kullanımdan sonra orijinal formunun %65'ini koruyabildiğini tespit etmişlerdir. Ek olarak, immobilize lipazın az yağlı peynirlerde lezzet artırıcı olarak kullanıldığı bir çalışmada, lipaz α -laktalbümin nanotüpleri üzerine kapsülleme yöntemi ile immobilize edilmiştir. Bu çalışma ile immobilize lipazın, az yağlı peynirlerde lezzeti artırdığı tespit edilmiştir [110].

Omega-3 yağ asitleri gibi çoklu doymamış yağ asitlerinin (ÇDYA), günlük yaşam ve işlev için hayati öneme sahip olduğu bilinmektedir [111]. Gıda endüstrisi, organoleptik ve biyoyararlanım özelliklerini iyileştirmek için omega-3 balık yağlarının bileşimini değiştirmeye odaklanmıştır [6]. Kralovec vd. [112] balık yağlarında esterleştirme ve bunun sonucunda ÇDYA'nın azaltılması için immobilize CalB'nin kullanılabileceğini bildirmiştir. İşlemden, stiren/divinil benzen (XAD-1180) bazlı polimerik boncuklar üzerine immobilize edilmiş CalB kullanılarak çalışma başına 4000 ve 8000 kg işleyebilen sabit yataklı bir enzim reaktörüne SYA balık yağı ve gliserol ilave edilir. Sistem, 24 saatlik bir reaksiyon döngüsü ile 70°C'de ısıtılmış ve nihai bileşim, %15 SYA ve %85 trigliserit olarak elde edilir.

Pronova BioPharma Norge AS, balık yağının doğrudan esterifikasyon ile immobilize CalB kullanarak, EPA (eikosapentaenoik asit, C20:5) açısından zenginleştirilmiş etil ester (EE) fraksiyonlarının, DHA (dokosaheksaenoik asit, C22:6) açısından zenginleştirilmiş serbest yağ asidi fraksiyonundan (SYA) balık yağının doğrudan esterleştirilmesiyle ayrılmasına yönelik bir işlem bildirmiştir. Bunun için immobilize CalB kullanılmıştır. 4 saatlik reaksiyondan sonra %78'in üzerinde etil ester (EE) ve kalan %22 serbest yağ asidi (SYA) dönüşümü gerçekleşmiş ve kalıntı SYA, %49 DHA ve %6 EPA içerecek şekilde artırılmıştır [113].

6.5 Bira ve şarap teknolojisi

Bira gibi fermente içeceklerin üretimi, proses ve kapasite gereği yaklaşık 6-7 gün sürmektedir. İmmobilizasyon tekniği, bira endüstrisinde maya hücrelerinin konsantrasyonlarını artırmak için enzimlerin sınırlandırılması tekniği ile kullanılmaktadır. İmmobilize maya hücreleri, ürün kalitesini etkilemeden işlem süresini azaltmaktadır [70]. İmmobilize enzim uygulaması ile biranın 2 günden kısa sürede üretildiği bildirilmiştir [73].

Bira üretiminde malttaki çözünebilir proteinler, ürün soğutulduğunda 'üşüme' adı verilen, bir kalite sorununa sebep olmaktadır. Bu kusur biranın bulanıklaşmasıdır. İmmobilize enzimlerin kullanılması ile proteinlerin hidrolizi gerçekleştirilir ise bu sorun önlenir. Glutaraldehit ve papain bu bağlamda kullanılmıştır [16,114].

Bira üretiminde diketonlar diasetil ve 2,3-pentanedion bileşiklerinin aroma olgunlaşma aşamasında uzaklaştırılması gerekmektedir. İmmobilize maya hücrelerinin kullanımı ile çözünür enzimlere kıyasla işlem süresi azalmaktadır. Yaklaşık 2 saatte üretim gerçekleştirilir [97]. Yapılan bir çalışmada, serbest α -amilaz yerine immobilize enzim kullanımının arpa maltı hidrolizatlarında 1.5 kat verim artışına yol açtığı tespit edilmiştir [115]. Ek olarak, bir çalışmada gluteni giderilmiş bira üretmek için immobilize proteaz enzimi kullanılmıştır. Proteaz çapraz bağlanma ile kitosan boncukları üzerine immobilize edilmiştir. Çalışma sonunda, gluten içeriği 65'ten 15 mg/kg'a düşmüş bira elde edilmiştir [116].

Farklı bir fermente ürün ise şaraptır ve elde edilen karmaşık bir sürece sahiptir. Biyokatalitik sistemde sırasıyla alkol ve malolaktik fermantasyon için maya ve laktik asit bakterilerinin aynı anda aktivasyon oluşturmasıdır [117]. Bu süreç, *Saccharomyces bayanus* ve *Leuconostoc oenos* hücrelerinin, kalsiyum aljinat matrisinde immobilize edilmesiyle elde edilen immobilize enzimlerin kullanımı ile kolaylaştırılabilir [118]. Bu da gıda endüstrisinde pratik uygulama potansiyeline bir örnek teşkil etmektedir.

İmmobilize enzimler, şarapta aromayı artırmak için kullanılabılır [119,120].

6.6 Aroma teknolojisi

Lezzet ve koku maddeleri, gıda formülasyonlarına, içeceklere, ilaçlara ve kişisel bakım ürünlerinin içerisine eklenmektedir [121]. Aroma bileşikleri; metil/bütül bütirat (ananas veya elma aroması), etil bütirat (ananas veya çilek aroması) ve izomil asetat/bütirat (muz aroması) gibi kısa zincirli yağ asitleri ve alkollerdir [121,122].

İmmobilize lipazlar, ekstrem olmayan koşullar altında doğal tat maddelerinin sentezini katalize etmektedir [70]. İmmobilize lipazların kullanımı, doğal aromaların üretimi için daha uygun koşullarda sentez imkanı sunmaktadır [123]. İmmobilize lipazın uygulandığı çalışmalara; bütirik asit ve bütanolde bütül bütiratın üretimi [122], bütirik asit ve izoamil alkolden izoamil bütirat üretimi [124] örnek verilebilir.

Eterler, ana lezzet bileşimidir ve bu bileşiklerin aşırı maliyeti, işlemi uygulanamaz hale getirmektedir. Ayrıca kimyasal proseslerin kullanılması, gıda ve içecek endüstrilerinde, uygulamalarını çok sınırlı hale getiren

istenmeyen bileşiklerin oluşumuna yol açmaktadır [121]. Sadighi vd. [125] valerik asit ve etanol bileşiklerini etil valerat (yeşil elma aroması) sentezi için kullandıklarında, n-hekzan ve dimetilsülfoksit ortamında 24 saatlik inkübasyondan sonra sırasıyla %60 ve %53'lük bir azalma gözlemlenmiştir.

Silva vd. [126] bütanol ve bütirik asidin heptan ortamında esterleştirilmesiyle ananas aromasının sentezinde kullanılan domuz pankreatik lipazını (PPL) immobilize etmek için polihidroksibutirat (PHB) partikülleri kullanmışlardır. Esterleştirme reaksiyonunda, 2 saatlik sürenin ardından optimum dönüşüm yaklaşık %93 olmuş ve 6 döngü esterleştirmeden sonra biyokatalizörün başlangıç aktivitesinin %63'ünü koruduğunu ortaya koymuştur.

Caldini vd. [119] şarapta aroma artışı için mantar glukosidazlarında kinetik ve immobilizasyon çalışmaları yürütmüşlerdir. Çalışmada uygun şarap aromasının gelişimi için hazırlanan *A. niger*'in enzim preparasyonu içerisinde, β -glukosidaz, α -arabinosidaz ve α -ramnosidaz bulundurmaktadır. Şarap aromasının artırılması için enzimler bir bentonit katı taşıyıcıya immobilize edilmiştir. Farklı bir çalışmada, *A. niger*'den saflaştırılmış α -L-ramnosidazın, şarabın aromasını artırdığı bildirilmiştir [120].

Aroma maddesi olarak kullanılan aspartam, kimyasal olarak aspartik asit ve fenilalaninden sentezlenebilir. Ancak bu, acı bir tada sahip optik izomerin oluşmasına sebep olmaktadır [14]. Karbobenzoksi-L-aspartat ve D,L-fenilalanin metil esteri yoğunlaştırmak için immobilize Thermolase™ kullanan bir işlem geliştirilmiştir [97,127].

6.7 Besin takviyesi

Amino asitler ve oligosakkaritlerin bulunduğu çeşitli gıda takviyeleri bulunmaktadır. Amino asitler, tek başlarına veya kombinasyon halinde geliştirilmiştir. Genellikle L-amino asitler, rasemik karışımlar, d-amino asitleri ve l-amino asitleri üreten kimyasal bir yöntemle sentezlenir. Bunun için DEAE-sephadex üzerinde immobilize edilmiş amino asilaz enzimi kullanılır. Sonunda d-, ve l-asil amino asit grupları oluşmaktadır [128].

Prebiyotikler, insan kalın bağırsağının simbiyotik mikroflorasının büyümesini ve geçimini sağlayan sindirilemez gıda bileşenleridir [129]. Galakto-oligosakkaritler (GOS) ve genel olarak oligosakkaritler, birçok yararlı sağlık etkileri ve prebiyotik gıda olarak geniş uygulamaları nedeniyle son zamanlarda çok fazla ilgi görmektedir. β -galaktosidaz enzimi, GOS üretmek için kullanılmaktadır [130]. Kovalent olarak immobilize edilmiş β -galaktosidaz, laktozdan sürekli GOS üretimi için dolgu yatak veya akışkan yataklı reaktörlerde başarıyla kullanılabilir. Reaksiyondaki veya laktoz karışımındaki yüksek laktoz konsantrasyonlarının, bu süreçte kullanılan immobilize enzimin stabilitesini destekleyeceği tespit edilmiştir. 24 saatlik reaksiyon süresinde %57'ye kadar GOS oluşumunun sağlandığı rapor edilmiştir [131]. GOS üretimi için ayrıca PVA (polivinil alkol) jelde kullanılmaktadır. PVA jeli ucuzdur, mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir ve yüksek stabiliteye sahiptir. Dolayısıyla immobilize formda bu amaç için kullanılabilir. 2008 yılında,

Aspergillus oryzae'den β -galaktosidaz enzimi lentiküler formdaki polivinil alkol kapsüllerine immobilize edilmiştir. Immobilizasyon, enzim pH aralığının genişlemesine yol açmamıştır, ancak 45°C'de 530 saatlik laktoz hidrolizi sırasında β -galaktosidaz stabilitesinin korunduğu gözlemlenmiştir. Immobilize enzimin orijinal aktiviteyi 4°C'de ve pH 4.5'te 14 ay boyunca koruduğu tespit edilmiştir [129].

Fonksiyonel oligosakkaritlerin (ksilo-, frukto-, izomalto- ve inulo-) sentezinde immobilizasyon teknolojilerinden yararlanılmaktadır. Bunlar, prebiyotik olan çözünür diyet lifleri gibi davranarak prebiyotik mikroorganizmaların (*Bifidobacterium spp.* ve *Lactobacillus spp.*) bağırsakta gelişmesini teşvik edebilir. Fonksiyonel oligosakkaritlerin üretiminde kullanılan enzimler glikozidazlar (EC 3.2) ve glikosiltransferazlar (transglikosilazlar (EC 2.4)) olmak üzere iki gruba ayrılır. Bunlar immobilize formda fonksiyonel oligosakkaritleri üretmek için kullanılırlar [96].

Ek olarak immobilize enzimler, nutrasötiklerin üretiminde de kullanılmaktadır. Immobilizasyon tekniği ile nutrasötiklerin tıbbi değerlerini artırmak için gıdalara izolasyonları yapılmakta veya dahil edilmektedir [70].

6.8 Karbonhidratların hidrolizi

Amilazlar, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir enzim grubudur. Nişastanın şekerlere, şuruplara ve dekstrinlere dönüştürülmesi, nişasta işleme endüstrisinin büyük bölümünü oluşturmaktadır. Amilazın, esas olarak suda çözünmeyen taşıyıcılar üzerinde immobilizasyonu, enzimlerin daha kararlı ve yeniden kullanılabilir formlarını elde etmenin en umut verici yolu gibi görünmektedir [132].

Kitosanın karbonhidrat parçalayıcı enzimlerin immobilizasyonu için uygun olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir [47,49]. Hosseinipour vd. [66] α -amilazı yeni geliştirilen nanopartiküllerin üzerinde immobilize etmişler ve çözünür enzime göre fizikokimyasal özelliklerini karşılaştırmışlar. Ayrıca, farklı pH ve sıcaklıklarda kapsamlı kinetik ve kararlılık çalışmaları da yapmışlardır. Bahsedilen çalışmada, α -amilaz tek başına glutaraldehit ile aktive edilmiş, amino fonksiyonelleştirilmiş silika kaplı manyetik nanopartiküller (AFSMNP'ler) üzerinde başarılı bir şekilde immobilize edilmiştir ve kovalent bağlama yöntemi kullanılarak kitosan ile kaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda; termal, pH, depolama stabilitesinde ve immobilizasyona bağlı olarak α -amilazın sık kullanımında önemli bir gelişme gözlemlenmiştir. Kinetik çalışmalar immobilize enzimin performansında çözünür enzime kıyasla bir gelişme olduğunu göstermektedir.

Maltoz, hafif tatlı olması ve esmerleşmeye neden olmaması nedeniyle gıda endüstrilerinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Maltoz üretimine yönelik olarak farklı uygulamalar mevcuttur. Das vd. [128] β -amilaz molibden sülfid nano tabakalar üzerinde immobilize etmiştir. Immobilize β -amilaz gıda ve ilaç endüstrilerinde maltoz üretimi için kullanılabilir. Diğer bir çalışmada ise Noda vd. [133] kitosan boncukları ile immobilize edilmiş β -amilazları yatay bir döner kolonlu reaktöre maltoz üretmek için eklemiştir.

Reshmi vd. [132] zirkonya üzerinde α -amilaz immobilizasyonu adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen immobilize enzim nişasta hidroliz reaksiyonunda kullanılmış ve aktivasyonu çözünür enzim ile karşılaştırılmıştır. Optimum stabilite için pH değerinin immobilize enzimde artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Immobilize α -amilaz ve çözünür formu için en yüksek stabilitenin gözlemlendiği pH değerleri sırasıyla pH 6 ve pH 7 olarak bulunmuştur. Immobilizasyon sonucunda pH değişikliklerine duyarlılığın azaldığı gözlemlenmiştir.

Aktif kömür, taşıyıcı malzeme olarak gıda endüstrilerinde herhangi bir çapraz bağlama maddesi olmaksızın nişasta hidrolizi için amiloglukosidazın immobilize edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca taşıyıcı aktif kömür %90 katalitik aktiviteye sahiptir [134]. Daha önce Kibar & Akovali [135] tarafından bildirildiği üzere; kömür, yüksek adsorplama kapasitesi ve minimum ince partikül madde salınımı ile mükemmel bir adsorban olarak tercih edilebilmektedir.

6.9 Kakao işleme teknolojisi

Lipazlar, yağların erime özelliklerini değiştirmek ve sonucunda daha değerli bir ürün oluşturmak için kullanılmaktadır. Kakao yağı 37°C'lik bir erime noktasına sahip, ana bileşenleri POS (1(3)-palmitoil-3(1)-stearoil-2-mono-olein) ve SOS (1,3-distearoil-2-mono-olein)'tur [136].

İmmobilize lipaz, kakao yağı muadili üretmek için kullanılmaktadır. 1980'lerde Unilever, hurma orta fraksiyonu ve stearik asit karışımını, arzu edilen trigliseritler, POS ve SOS'tan yüksek düzeyde içeren bir kakao yağı eşdeğerine dönüştürmüştür. Ticari uygulamada *Rhizomucor miehei* tarafından üretilen immobilize lipaz kullanılmaktadır. Bu süreç, palmitik asidin stearik asit ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Hedeflenen stearik asit-oleik asit-stearik asit trigliserid oluşumu sağlanmaktadır [6,137]. Benzer bir zamanda, Fuji Oil Company, 1,3-dipalmitoil-2-olein (hurma yağı orta fraksiyonundan) ve etil stearat arasındaki transesterifikasyonu katalize etmek için immobilize lipaz kullanımına yönelik bir süreç geliştirmiştir. İmmobilizasyon için *Rhizopus niveus*'tan 1,3'e özgü lipaz enzimi iki atomlu toprağa adsorbe edilmiştir. Buradaki amaç, çikolata üretimi için uygun bir kakao yağı ikamesi üretmektir [6,138].

6.10 Protein modifikasyonu

Proteinler daha kolay sindirilebilmeleri için hidrolize edilmektedir. Bu amaçla immobilize formda pepsin, tripsin, kimotripsin gibi enzimler ve bağırsak mukozal peptidazlar kullanılmaktadır. Enzimatik hidroliz, aromatik amino asitlerden yüksek oranda dallı zincirli amino asitler içeren hidrolize kazein üretmek için yapılmaktadır. Bu ürün, fenilketonüri, hepatik ensefalopatiler ve tirozinemiden muzdarip hastalarda kullanılmaktadır [139].

İmmobilize proteazların, gelişmiş işlevselliğe sahip gıda proteinlerinin sınırlı proteolizi için kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Huang vd. [140] immobilize edilmiş tripsin ile β -Laktoglobulin hidrolizatlarını, geliştirmiştir. Bu sayede daha düşük bir jel noktası elde edilmiş ve doğal proteine göre daha hızlı jelleşme tespit edilmiştir. Jelleşme sıcaklığındaki azalma ile içsel viskozitenin arttığı ve sonuç olarak, ısıtmadan sonra daha güçlü ve daha kırılğan jeller oluştuğu

bildirilmektedir. Farklı bir çalışmada; immobilize transglutaminaz enzimi tarafından peynir altı suyu proteini elde edilmiştir [21,97].

Ticu vd. [141], immobilize domuz pepsin kullanarak hemoglobin hidrolizinden çeşitli biyoaktif peptitlerin üretimini araştırmıştır. Ek olarak, kazeinden fosfopeptitleri elde etmek için hareketsizleştirilmiş tripsin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur [142,143].

6.11 Organik asit

İmmobilize hücreler glukonik asit, fumarik asit, malik asit, propiyonik asit, süksinik asit ve bütirik asit gibi diğer organik asitleri üretmek için kullanılmaktadır.

Mantar fermentasyonlarında immobilize hücrelerin kullanımı ile büyüme kısıtlanabilir. Çünkü büyüme ortam viskozitesini artmasına ve beraberinde ortamda oksijen transferinin yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu sayede fermentör ortam viskozitesini etkilemeden çalıştırılabilir [70,144].

7 Sonuç

Enzimlerin işlem koşullarına hassasiyeti, operasyonel stabilitesinin, katalitik aktivitesinin düşüklüğü ve yeniden kullanımına yönelik geri kazanım problemleri gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu problemlerin aşılması için immobilizasyon teknikleri geliştirilmiştir [3]. İmmobilizasyon hareketsizleştirme tekniğidir. Bu teknik, enzimin üründen kolay ayrılması, kontrollü ürün oluşumu, enzimin tekrar kullanılabilmesi, enzim inhibisyonunu azaltması, enzim stabilitesini geliştirmesi gibi avantajlar sağlamaktadır.

Gıda endüstrisinde, dünya çapında ana gıda bileşenleri olarak kullanılan YFMŞ, amino asit, kakao yağı analogları üretimi gibi köklü endüstriyel işlemlerde yüksek miktarda immobilize enzim kullanılmaktadır. Bunların dışında, laktozsuz süt üretimi, meyve suyunun acılığının giderilmesi gibi oldukça önem arz eden işlemlerde de kullanımı mevcuttur. Glikoz izomeraz (YFMŞ üretiminde), immobilize lipazlar (diasilgliserollerin transfree katı ve/veya sıvı yağların üretiminde), immobilize β -galaktosidaz (Galakto-oligosakkaritlerin üretiminde) gibi enzimler gıda endüstrisinde immobilize edilerek kullanılan önemli enzimlerdir.

İmmobilizasyon, enzim teknolojisinin problem arayışına bir çözümdür. Gıda alanında kullanımı artan bu teknoloji oldukça umut vaat edicidir. Nüfusun artması ve doğal kaynakların azalması ile, immobilize enzimlerin gelecekte kullanımı artabilir. Bu çalışma ile immobilizasyon teknikleri ve gıda endüstrisi uygulamaları açısından bir derleme amaçlanmıştır. Bu çalışma bu alanda yapılacak olan diğer araştırmalar açısından bir başlangıç niteliğinde olacak mevcut durumun anlaşılması ve geleceğinin değerlendirilebilmesi adına hizmet edecektir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %6

Kaynaklar

- [1] D. Sutay Kocabaş, Gıda Endüstrisinde Enzimlerin Rolü ve İlgili Yasal Düzenlemeler, Gıda Biyoteknolojisi, 1st ed., Ögel ZB, pp. 29–38, Ankara: Türkiye Klinikleri, 2021.
- [2] M. Misson, H. Zhang, B. Jin, Nanobiocatalyst advancements and bioprocessing applications, Journal of The Royal Society Interface. 12, 20140891, 2015. <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0891>.
- [3] N.M. Mubarak, J.R. Wong, K.W. Tan, J.N. Sahu, E.C. Abdullah, N.S. Jayakumar, P. Ganesan, Immobilization of cellulase enzyme on functionalized multiwall carbon nanotubes, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 107, 124–131, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2014.06.002>.
- [4] A. Homaei, Enzyme Immobilization and its Application in the Food Industry, Advances in Food Biotechnology, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 145–164, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118864463.ch09>.
- [5] B. Brena, P. González-Pombo, F. Batista-Viera, Immobilization of Enzymes: A Literature Survey, in: J.M. Guisan (Ed.), Immobilization of Enzymes and Cells: Third Edition, Humana Press, pp. 15–31, Totowa, NJ, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-550-7_2.
- [6] A. Basso, S. Serban, Industrial applications of immobilized enzymes—A review, Molecular Catalysis. 10, 110607, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607>.
- [7] R.A.M. Sardar, Enzyme Immobilization: An Overview on Nanoparticles as Immobilization Matrix, Biochemistry & Analytical Biochemistry. 4, 2015. <https://doi.org/10.4172/2161-1009.1000178>.
- [8] J.R. Xavier, K.V. Ramana, R.K. Sharma, β -galactosidase: Biotechnological applications in food processing, Journal of Food Biochemistry. 42, e12564, 2018. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12564>.
- [9] R.C. Rodrigues, J.J. Virgen-Ortíz, J.C.S. dos Santos, Á. Berenguer-Murcia, A.R. Alcántara, O. Barbosa, C. Ortiz, R. Fernandez-Lafuente, Immobilization of lipases on hydrophobic supports: immobilization mechanism, advantages, problems, and solutions, Biotechnology Advances. 37, 746–770, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.04.003>.
- [10] S. Jakovetić Tanasković, B. Jokić, S. Grbavčić, I. Drvenica, N. Prlainović, N. Luković, Z. Knežević-Jugović, Immobilization of *Candida antarctica* lipase B on kaolin and its application in synthesis of lipophilic antioxidants, Applied Clay Science. 135, 103–111, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.011>.
- [11] M. Bilal, H.M.N. Iqbal, H. Hu, W. Wang, X. Zhang, Development of horseradish peroxidase-based cross-linked enzyme aggregates and their environmental exploitation for bioremediation purposes, Journal of Environmental Management. 188, 137–143, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.015>.
- [12] R. Fernandez-Lafuente, Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and prospects as an industrial biocatalyst, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 62, 197–212, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.11.010>.
- [13] A. Illanes, L. Wilson, C. Vera, Problem Solving in Enzyme Biocatalysis, John Wiley & Sons, 2013.
- [14] H.E. Swaisgood, The use of immobilized enzymes to improve functionality. Proteins in food processing, Proteins in Food Processing, pp. 607–630, 2004.
- [15] K. Khoshnevisan, F. Vakhshiteh, M. Barkhi, H. Baharifar, E. Poor-Akbar, N. Zari, H. Stamatis, A.-K. Bordbar, Immobilization of cellulase enzyme onto magnetic nanoparticles: Applications and recent advances, Molecular Catalysis. 442, 66–73, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.006>.
- [16] A. Homaei, H. Barkheh, R. Sariri, R. Stevanato, Immobilized papain on gold nanorods as heterogeneous biocatalysts, Amino Acids. 46, 1649–1657, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00726-014-1724-0>.
- [17] N. Rueda, J.C.S. dos Santos, C. Ortiz, R. Torres, O. Barbosa, R.C. Rodrigues, Á. Berenguer-Murcia, R. Fernandez-Lafuente, Chemical Modification in the Design of Immobilized Enzyme Biocatalysts: Drawbacks and Opportunities, The Chemical Record. 16, 1436–1455, 2016. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600007>.
- [18] M. Ali, Q. Husain, S. Sultana, M. Ahmad, Immobilization of peroxidase on polypyrrole-cellulose-graphene oxide nanocomposite via non-covalent interactions for the degradation of Reactive Blue 4 dye, Chemosphere. 202, 198–207, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.073>.
- [19] L. Cao, L. van Langen, R.A. Sheldon, Immobilised enzymes: Carrier-bound or carrier-free?, Current Opinion in Biotechnology. 14, 387–394, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(03\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(03)00096-X).
- [20] R.A. Sheldon, Enzyme Immobilization: The Quest for Optimum Performance, Advanced Synthesis & Catalysis. 349, 1289–1307, 2007. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700082>.
- [21] V.-D. Truong, D.A. Clare, G.L. Catignani, H.E. Swaisgood, Cross-Linking and Rheological Changes of Whey Proteins Treated with Microbial Transglutaminase, J. Agric. Food Chem. 52, 1170–1176, 2004. <https://doi.org/10.1021/jf034397c>.
- [22] P.S. Panesar, S. Kumari, R. Panesar, Potential applications of immobilized β -galactosidase in food processing industries, Enzyme Research. 2010, 2010.
- [23] D. Brady, J. Jordaan, Advances in enzyme immobilisation, Biotechnol Lett. 31, 1639–1650, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10529-009-0076-4>.
- [24] D.G. Filho, A.G. Silva, C.Z. Guidini, Lipases: sources, immobilization methods, and industrial applications, Appl Microbiol Biotechnol. 103, 7399–

- 7423, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10027-6>.
- [25] D.-M. Liu, J. Chen, Y.-P. Shi, Advances on methods and easy separated support materials for enzymes immobilization, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 102, 332–342, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.011>.
- [26] V.L. Sirisha, A. Jain, A. Jain, Chapter Nine - Enzyme Immobilization: An Overview on Methods, Support Material, and Applications of Immobilized Enzymes, in: S.-K. Kim, F. Toldrá (Eds.), *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press, pp. 179–211, 2016. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2016.07.004>.
- [27] W. Shuai, R.K. Das, M. Naghdi, S.K. Brar, M. Verma, A review on the important aspects of lipase immobilization on nanomaterials, *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 64, 496–508, 2017. <https://doi.org/10.1002/bab.1515>.
- [28] S. Voběrková, V. Solčány, M. Vršanská, V. Adam, Immobilization of ligninolytic enzymes from white-rot fungi in cross-linked aggregates, *Chemosphere*. 202, 694–707, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.088>.
- [29] X. Ji, Z. Su, C. Liu, P. Wang, S. Zhang, Regulation of enzyme activity and stability through positional interaction with polyurethane nanofibers, *Biochemical Engineering Journal*. 121, 147–155, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.02.007>.
- [30] K. Liang, R. Ricco, C.M. Doherty, M.J. Styles, S. Bell, N. Kirby, S. Mudie, D. Haylock, A.J. Hill, C.J. Doonan, P. Falcaro, Biomimetic mineralization of metal-organic frameworks as protective coatings for biomacromolecules, *Nat Commun*. 6, 7240, 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms8240>.
- [31] J.W. Wilkerson, S.-O. Yang, P.J. Funk, S.K. Stanley, B.C. Bundy, Nanoreactors: Strategies to encapsulate enzyme biocatalysts in virus-like particles, *New Biotechnology*. 44, 59–63, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2018.04.003>.
- [32] S. Nordholm, G.B. Bacskay, The Basics of Covalent Bonding in Terms of Energy and Dynamics, *Molecules*. 25, 2667, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25112667>.
- [33] G. Cirillo, F.P. Nicoletta, M. Curcio, U.G. Spizzirri, N. Picci, F. Iemma, Enzyme immobilization on smart polymers: Catalysis on demand, *Reactive and Functional Polymers*. 83, 62–69, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.010>.
- [34] M. Sharifi, S.-M. Robotjazi, M. Sadri, J.M. Mosaabadi, Immobilization of organophosphorus hydrolase enzyme by covalent attachment on modified cellulose microfibrils using different chemical activation strategies: Characterization and stability studies, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 27, 191–199, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.023>.
- [35] İ. Saldamlı, Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 2007.
- [36] C.E. La Rotta Hernandez, S. Lütz, A. Liese, E.P.S. Bon, Activity and stability of *Caldariomyces fumago* chloroperoxidase modified by reductive alkylation, amidation and cross-linking, *Enzyme and Microbial Technology*. 37, 582–588, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.02.025>.
- [37] N. Aissaoui, J. Landoulsi, L. Bergaoui, S. Boujday, J.-F. Lambert, Catalytic activity and thermostability of enzymes immobilized on silanized surface: Influence of the crosslinking agent, *Enzyme and Microbial Technology*. 52, 336–343, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2013.02.018>.
- [38] L. Cao, F.V. Rantwijk, R.A. Sheldon, Cross-linked enzyme aggregates: A simple and effective method for the immobilization of penicillin acylase, *Organic Letters*. 2, 1361–1364, 2000. <https://doi.org/10.1021/ol005593x>.
- [39] S. Datta, L.R. Christena, Y.R.S. Rajaram, Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials, *3 Biotech*. 3, 1–9, 2013. <https://doi.org/10.1007/s13205-012-0071-7>.
- [40] K. Mosbach, P. Brodelius, Immobilized enzymes and cells. B. II: Immobilization technique for cells/organelles, *Methods Enzymol*. 135, 171–472, 1987.
- [41] Y. Yong, Y.X. Bai, Y.F. Li, L. Lin, Y.J. Cui, C.G. Xia, Characterization of *Candida rugosa* lipase immobilized onto magnetic microspheres with hydrophilicity, *Process Biochemistry*. 43, 1179–1185, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.05.019>.
- [42] M. Rebroš, M. Rosenberg, Z. Mlichová, L. Křištofiková, M. Paluch, A simple entrapment of glucoamylase into LentiKats® as an efficient catalyst for maltodextrin hydrolysis, *Enzyme and Microbial Technology*. 39, 800–804, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.01.001>.
- [43] G.A. Kovalenko, L.V. Perminova, T.G. Terent'eva, G.V. Plaksin, Catalytic properties of glucoamylase immobilized on synthetic carbon material Sibunit, *Appl Biochem Microbiol*. 43, 374–378, 2007. <https://doi.org/10.1134/S0003683807040023>.
- [44] A.S. Drozdov, O.E. Shapovalova, V. Ivanovski, D. Avnir, V.V. Vinogradov, Entrapment of Enzymes within Sol–Gel-Derived Magnetite, *Chem. Mater*. 28, 2248–2253, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00193>.
- [45] T. Nakamura, Y. Ogata, A. Shitara, A. Nakamura, K. Ohta, Continuous production of fructose syrups from inulin by immobilized inulinase from *Aspergillus niger* mutant 817, *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 80, 164–169, 1995. [https://doi.org/10.1016/0922-338X\(95\)93213-4](https://doi.org/10.1016/0922-338X(95)93213-4).
- [46] Q. Shen, R. Yang, X. Hua, F. Ye, W. Zhang, W. Zhao, Gelatin-templated biomimetic calcification for β -galactosidase immobilization, *Process Biochemistry*. 46, 1565–1571, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.04.010>.

- [47] M. Sureshkumar, C.K. Lee, Polydopamine coated magnetic-chitin (MCT) particles as a new matrix for enzyme immobilization, *Carbohydrate Polymers*. 84, 775–780, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.036>.
- [48] V. Zargar, M. Asghari, A. Dashti, A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications, *ChemBioEng Reviews*. 2, 204–226, 2015. <https://doi.org/10.1002/cben.201400025>.
- [49] P. Tripathi, A. Kumari, P. Rath, A.M. Kayastha, Immobilization of α -amylase from mung beans (*Vigna radiata*) on Amberlite MB 150 and chitosan beads: A comparative study, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 49, 69–74, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2007.08.011>.
- [50] F. van de Velde, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, M. Bakker, Carrageenan: A Food-Grade and Biocompatible Support for Immobilisation Techniques, *Advanced Synthesis & Catalysis*. 344, 815–835, 2002. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200209\)344:8<815::AID-ADSC815>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200209)344:8<815::AID-ADSC815>3.0.CO;2-H).
- [51] B. Bayón, I.R. Berti, A.M. Gagneten, G.R. Castro, Biopolymers from Wastes to High-Value Products in Biomedicine, Energy, Environment, and Sustainability, Springer Nature, pp. 1–44, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7431-8_1.
- [52] M.L. Cacicedo, R.M. Manzo, S. Municoy, H.L. Bonazza, G.A. Islan, M. Desimone, M. Bellino, E.J. Mammarella, G.R. Castro, Chapter 7 - Immobilized Enzymes and Their Applications, in: R.S. Singh, R.R. Singhanian, A. Pandey, C. Larroche (Eds.), *Advances in Enzyme Technology*, Elsevier, pp. 169–200, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64114-4.00007-8>.
- [53] E. Katchalski-Katzir, D.M. Kraemer, Eupergit® C, a carrier for immobilization of enzymes of industrial potential, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 10, 157–176, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(00\)00124-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(00)00124-7).
- [54] V.V. Vinogradov, D. Avnir, Exceptional thermal stability of therapeutical enzymes entrapped in alumina sol-gel matrices, *Journal of Materials Chemistry B*. 2, 2868–2873, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3TB21643H>.
- [55] M.N. Gupta, M. Kaloti, M. Kapoor, K. Solanki, Nanomaterials as matrices for enzyme immobilization, *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*. 39, 98–109, 2011. <https://doi.org/10.3109/10731199.2010.516259>.
- [56] S. Escobar, C. Bernal, M. Mesa, Relationship between sol-gel conditions and enzyme stability: A case study with β -galactosidase/silica biocatalyst for whey hydrolysis, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 26, 1126–1138, 2015. <https://doi.org/10.1080/09205063.2015.1078929>.
- [57] E.T. Hwang, M.B. Gu, Enzyme stabilization by nano/microsized hybrid materials, *Engineering in Life Sciences*. 13, 49–61, 2013. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100225>.
- [58] M. Hartmann, Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis, *Chem. Mater.* 17, 4577–4593, 2005. <https://doi.org/10.1021/cm0485658>.
- [59] N. Carlsson, H. Gustafsson, C. Thörn, L. Olsson, K. Holmberg, B. Åkerman, Enzymes immobilized in mesoporous silica: A physical–chemical perspective, *Advances in Colloid and Interface Science*. 205, 339–360, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.08.010>.
- [60] S. Tanvir, H. Adenier, S. Pulvin, Screening and prediction of reactive intermediates in a microreactor with immobilized rat hepatic microsomes using acetaminophen as a model drug, *Enzyme and Microbial Technology*. 45, 112–117, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2009.05.006>.
- [61] S. Hudson, J. Cooney, E. Magner, Proteins in Mesoporous Silicates, *Angewandte Chemie International Edition*. 47, 8582–8594, 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200705238>.
- [62] L. Treccani, T. Yvonne Klein, F. Meder, K. Pardun, K. Rezwan, Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications, *Acta Biomaterialia*. 9, 7115–7150, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.036>.
- [63] M. Hartmann, X. Kostrov, Immobilization of enzymes on porous silicas – benefits and challenges, *Chem. Soc. Rev.* 42, 6277–6289, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CS60021A>.
- [64] K. Ashtari, K. Khajeh, J. Fasihi, P. Ashtari, A. Ramazani, H. Vali, Silica-encapsulated magnetic nanoparticles: Enzyme immobilization and cytotoxic study, *International Journal of Biological Macromolecules*. 50, 1063–1069, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.12.025>.
- [65] G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I.G. Loscertales, A Method for Making Inorganic and Hybrid (Organic/Inorganic) Fibers and Vesicles with Diameters in the Submicrometer and Micrometer Range via Sol–Gel Chemistry and Electrically Forced Liquid Jets, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 1154–1155, 2003. <https://doi.org/10.1021/ja028983i>.
- [66] S.L. Hosseinipour, M.S. Khiabani, H. Hamishehkar, R. Salehi, Enhanced stability and catalytic activity of immobilized α -amylase on modified Fe_3O_4 nanoparticles for potential application in food industries, *J Nanopart Res.* 17, 382, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3174-3>.
- [67] A. Illanes, C. Altamirano, Enzyme Reactors, in: A. Illanes (Ed.), *Enzyme Biocatalysis: Principles and Applications*, Springer Netherlands, pp. 205–251, Dordrecht, 2008. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8361-7_5.
- [68] S.K. Sharma, R.M. Leblanc, Biosensors based on β -galactosidase enzyme: Recent advances and perspectives, *Analytical Biochemistry*. 535, 1–11, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.07.019>.

- [69] J.-W. Rhim, H.-M. Park, C.-S. Ha, Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Progress in Polymer Science*. 38, 1629–1652, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>.
- [70] S. Adhikari (Nee Pramanik), Chapter 41 - Application of Immobilized Enzymes in the Food Industry, in: M. Kuddus (Ed.), *Enzymes in Food Biotechnology*, Academic Press, pp. 711–721, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813280-7.00041-4>.
- [71] H.A.R. Gomes, L.R.S. Moreira, E.X.F. Filho, *Enzymes and Food Industry: A Consolidated Marriage*, *Advances in Biotechnology for Food Industry*, Elsevier Inc., pp. 55–89, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811443-8.00003-7>.
- [72] P. Brodelius, Industrial applications of immobilized biocatalysts, *Advances in Biochemical Engineering*. 10, 75–129, 2005. <https://doi.org/10.1007/BFb0004472>.
- [73] D. Abdel, R. Mahmoud, D.A.R. Mahmoud, W.A. Helmy, Potential Application of Immobilization Technology in Enzyme and Biomass Production, *Journal of Applied Sciences Research*. 5, 2466–2476, 2009.
- [74] Y.H. Hong, J.H. Kim, S.B. KIM, J.H. Kim, Y.M. Lee, S.W. Park, Immobilization of psicose-epimerase and a method of producing D-psicose using the same, *US8735106B2*, 2014.
- [75] P. Villeneuve, Lipases in lipophilization reactions, *Biotechnology Advances*. 25, 515–536, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.06.001>.
- [76] S.-J. Gea, H. Bai, H.-S. Yuan, L.-X. Zhang, Continuous production of high degree casein hydrolysates by immobilized proteases in column reactor, *Journal of Biotechnology*. 50, 161–170, 1996. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(96\)01561-1](https://doi.org/10.1016/0168-1656(96)01561-1).
- [77] F. Xu, M.-J. Oruna-Concha, J.S. Elmore, The use of asparaginase to reduce acrylamide levels in cooked food, *Food Chemistry*. 210, 163–171, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.105>.
- [78] C.-J. Chiang, L.-T. Hsiau, W.-C. Lee, Immobilization of cell-associated enzymes by entrapment in polymethacrylamide beads, *Biotechnology Techniques*. 11, 121–125, 1997. <https://doi.org/10.1023/B:BITE.0000034016.43050.22>.
- [79] B. Sujoy, A. Aparna, Enzymology, immobilization and applications of urease enzyme, *Int. Res. J. Biol. Sci.* 2, 51–56, 2013.
- [80] N.C. Ricardi, E.W. de Menezes, E. Valmir Benvenuti, J. da Natividade Schöffer, C.R. Hackenhaar, P.F. Hertz, T.M.H. Costa, Highly stable novel silica/chitosan support for β -galactosidase immobilization for application in dairy technology, *Food Chemistry*. 246, 343–350, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.026>.
- [81] H. Hirohara, H. Yamamoto, E. Kawano, S. Nabeshima, Immobilized lactase, its preparation and use, *EP 0037667B1*, 1981.
- [82] S. Chauhan, A. Vohra, A. Lakhanpal, R. Gupta, Immobilization of Commercial Pectinase (Polygalacturonase) on Celite and Its Application in Juice Clarification, *Journal of Food Processing and Preservation*. 39, 2135–2141, 2015. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12457>.
- [83] M.S. Akin, M.B. Güler-Akin, H.A. Kirmaci, A.F. Atasoy, H. Türkoğlu, The effects of lipase-encapsulating carriers on the accelerated ripening of Kashar cheese, *International Journal of Dairy Technology*. 65, 243–249, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.2012.00821.x>.
- [84] V. Gekas, M. Lopez-Leiva, Hydrolysis of lactose: a literature review, *Process Biochem*. 20, 1985.
- [85] D.A. Kimball, S.I. Norman, Processing effects during commercial debittering of California navel orange juice, *J. Agric. Food Chem*. 38, 1396–1400, 1990.
- [86] M. Puri, S.S. Marwaha, R.M. Kothari, J.F. Kennedy, Biochemical Basis of Bitterness in Citrus Fruit Juices and Biotech Approaches for Debittering, *Critical Reviews in Biotechnology*. 16, 145–155, 1996. <https://doi.org/10.3109/07388559609147419>.
- [87] M. Puri, A. Kaur, R.S. Singh, J.R. Kanwar, Immobilized enzyme technology for debittering citrus fruit juices, *Transworld Research Network*, 2008.
- [88] G. Şekeroğlu, S. Fadiloğlu, F. Gögüş, Immobilization and characterization of naringinase for the hydrolysis of naringin, *European Food Research and Technology*. 224, 55–60, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0288-y>.
- [89] M. Roitner, Th. Schalkhammer, F. Pittner, Preparation of prunin with the help of immobilized naringinase pretreated with alkaline buffer, *Appl Biochem Biotechnol*. 9, 483–488, 1984. <https://doi.org/10.1007/BF02798402>.
- [90] H.-Y. Tsen, G.-K. Yu, Limonin and Naringin Removal from Grapefruit Juice with Naringinase Entrapped in Cellulose Triacetate Fibers, *Journal of Food Science*. 56, 31–34, 1991. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb07968.x>.
- [91] I.A.C. Ribeiro, M.H.L. Ribeiro, Kinetic modelling of naringin hydrolysis using a bitter sweet alfa-rhamnopyranosidase immobilized in k-carrageenan, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 51, 10–18, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2007.09.023>.
- [92] M. Ono, T. Tosa, I. Chibata, Preparation and properties of immobilized naringinase using tanninaminohexyl cellulose, *Agricultural and Biological ChemistryAgric. BioI. Chem*. 42, 1847–1853, 1978. <https://doi.org/10.1080/00021369.1978.10863264>.
- [93] P. Kohli, M. Kalia, R. Gupta, Pectin Methylsterases: A Review, *Journal of Bioprocessing &*

- Biotechniques. 5, 2015. <https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000227>.
- [94] K. Hiteshi, S. Chauhan, R. Gupta, Immobilization of microbial pectinases: a review, *CIBTech J Biotechnol.* 2, 37–52, 2013.
- [95] Magindag, Amylase, polygalacturonase and naringinase co-immobilization, *EP* 298, 954, 1989.
- [96] R.D. Cosimo, J.M. Auliffe, A.J. Poulouse, G. Bohlmann, Industrial use of immobilized enzymes, *Chemical Society Reviews.* 42, 6437–6474, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CS35506C>.
- [97] M.K. Walsh, 4 - Immobilized enzyme technology for food applications, in: R. Rastall (Ed.), *Novel Enzyme Technology for Food Applications*, Woodhead Publishing, pp. 60–84, 2007. <https://doi.org/10.1533/9781845693718.1.60>.
- [98] B. Hauer, C.K. Branneby, K. Hult, A. Magnusson, A. Hamberg, Enzymatically catalyzed method of preparing mono-acylated polyols, *US8715970B2*, 2014.
- [99] P.S.J. Cheetham, C.E. Imber, J. Isherwood, The formation of isomaltulose by immobilized *Erwinia rhapsontici*, *Nature.* 299, 628–631, 1982. <https://doi.org/10.1038/299628a0>.
- [100] P. Cheetham, Applications of immobilized enzymes and cells in the food industry', *Chemical Aspects of Food Enzymes*, AT Andrews, pp. 53–93, 1987.
- [101] W. Wenling, W. Wuguang Le Huiying, W. Shiyuan, Continuous preparation of fructose syrups from Jerusalem artichoke tuber using immobilized intracellular inulinase from *Kluyveromyces sp.* Y-85, *Process Biochemistry.* 34, 643–646, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00140-X).
- [102] P. Bajpai, A. Margaritis, Immobilization of *Kluyveromyces marxianus* cells containing inulinase activity in open pore gelatin matrix: 2. Application for high fructose syrup production, *Enzyme and Microbial Technology.* 7, 459–461, 1985. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(85\)90048-1](https://doi.org/10.1016/0141-0229(85)90048-1).
- [103] I. Smaali, A. Soussi, H. Bouallagui, N. Chaira, M. Hamdi, M.N. Marzouki, Production of high-fructose syrup from date by-products in a packed bed bioreactor using a novel thermostable invertase from *Aspergillus awamori*, *Biocatalysis and Biotransformation.* 29, 253–261, 2011. <https://doi.org/10.3109/10242422.2011.615924>.
- [104] N.A. Mohd Zain, S. Mohd Suardi, A. Idris, Hydrolysis of liquid pineapple waste by invertase immobilized in PVA–alginate matrix, *Biochemical Engineering Journal.* 50, 83–89, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.02.009>.
- [105] J.R. Beadle, J.P. Saunders, T.J.W. Jr, Process for manufacturing tagatose, *US5002612A*, 1991.
- [106] S. Jung, B.P. Lamsal, V. Stepien, L.A. Johnson, P.A. Murphy, Functionality of soy protein produced by enzyme-assisted extraction, *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 83, 71–78, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1178-y>.
- [107] S. Sharma, S.S. Kanwar, *Organic Solvent Tolerant Lipases and Applications*, The Scientific World Journal. 2014, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/625258>.
- [108] W. Nawar, *Lipids*, ed. or fennema food chemistry, 3rd ed., New York, 1996.
- [109] S.F. Li, W.T. Wu, Lipase-immobilized electrospun PAN nanofibrous membranes for soybean oil hydrolysis, *Biochemical Engineering Journal.* 45, 48–53, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.02.004>.
- [110] T. Guan, B. Liu, R. Wang, Y. Huang, J. Luo, Y. Li, The enhanced fatty acids flavor release for low-fat cheeses by carrier immobilized lipases on O/W Pickering emulsions, *Food Hydrocolloids.* 116, 106651, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106651>.
- [111] J.A. Nettleton, *Omega-3 Fatty Acids and Health*, Springer US, Boston, MA, 1995. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2071-9_2.
- [112] J. Kralovec, W. Wang, J.C. Barrow, Enzymatic modification of oil, *US8420349B2*, 2013.
- [113] G.G. Haraldsson, A. Halldorsson, O. Thorstad, Lipase-catalysed esterification of marine oil, *US7491522B2*, 2009.
- [114] P.R. Witt, R.A. Sair, T. Richardson, N.F. Olson, Chillproofing beer with insoluble papain., *Brewers Digest.* 45, 70, 1970.
- [115] E.A. Raspopova, A.A. Krasnoshtanova, Characterizing the properties and evaluating the efficiency of biocatalysts based on immobilized fungal amylase, *Catalysis in Industry.* 8, 75–80, 2016. <https://doi.org/10.1134/S2070050416010104>.
- [116] I. Benucci, M.C. Caso, T. Bavaro, S. Masci, M. Keršienė, M. Esti, Prolyl endopeptidase from *Aspergillus niger* immobilized on a food-grade carrier for the production of gluten-reduced beer, *Food Control.* 110, 106987, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106987>.
- [117] R. Willaert, H. Verachtert, K. van den Bremt, F. Delvaux, G. Derdelinckx, *Bioflavouring of Foods and Beverages, Applications of Cell Immobilisation Biotechnology*, Springer, Dordrecht, pp. 355–372, 2005.
- [118] A. Durieux, X. Nicolay, J.-P. Simon, Application of Immobilisation Technology to Cider Production: A Review, *Applications of Cell Immobilisation Biotechnology*, Springer, Dordrecht, pp. 275–284, 2005. https://doi.org/10.1007/1-4020-3363-X_16.
- [119] C. Caldini, F. Bonomi, P.G. Pifferi, G. Lanzarini, Y.M. Galante, Kinetic and immobilization studies on fungal glycosidases for aroma enhancement in wine, *Enzyme and Microbial Technology.* 16, 286–291, 1994. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0141-0229(94)90168-6).
- [120] G. Spagna, R.N. Barbagallo, A. Martino, P.G. Pifferi, A simple method for purifying glycosidases: α -l-rhamnopyranosidase from *Aspergillus niger* to increase the aroma of Moscato wine, *Enzyme and*

- Microbial Technology. 27, 522–530, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00236-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00236-2).
- [121] K.P. Dhake, D.D. Thakare, B.M. Bhanage, Lipase: A potential biocatalyst for the synthesis of valuable flavour and fragrance ester compounds, *Flavour and Fragrance Journal*. 28, 71–83, 2013. <https://doi.org/10.1002/ffj.3140>.
- [122] C.M.F. Soares, H.F. de Castro, J.E. Itako, F.F. de Moraes, G.M. Zanin, Characterization of Sol-Gel Bioencapsulates for Ester Hydrolysis and Synthesis, in: B.H. Davison, B.R. Evans, M. Finkelstein, J.D. McMillan (Eds.), *Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Humana Press, pp. 845–859, Totowa, NJ, 2005. https://doi.org/10.1007/978-1-59259-991-2_72.
- [123] A.R.M. Yahya, W.A. Anderson, M. Moo-Young, Ester synthesis in lipase-catalyzed reactions, *Enzyme and Microbial Technology*. 23, 438–450, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00065-9).
- [124] S.H. Krishna, B. Manohar, S. Divakar, N.G. Karanth, Lipase-catalyzed synthesis of isoamyl butyrate: Optimization by response surface methodology, *J Amer Oil Chem Soc*. 76, 1483–1488, 1999. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0189-x>.
- [125] A. Sadighi, S.F. Motevalizadeh, M. Hosseini, A. Ramazani, L. Gorgannezhad, H. Nadri, B. Deiham, M.R. Ganjali, A. Shafiee, M.A. Faramarzi, M. Khoobi, Metal-Chelate Immobilization of Lipase onto Polyethylenimine Coated MCM-41 for Apple Flavor Synthesis, *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 182, 1371–1389, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2404-9>.
- [126] N.C.A. Silva, J.S. Miranda, I.C.A. Bolina, W.C. Silva, D.B. Hirata, H.F. de Castro, A.A. Mendes, Immobilization of porcine pancreatic lipase on poly-hydroxybutyrate particles for the production of ethyl esters from macaw palm oils and pineapple flavor, *Biochemical Engineering Journal*. 82, 139–149, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.11.015>.
- [127] K. Oyama, S. Irino, N. Hagi, [46] Production of aspartame by immobilized thermoase, *Methods in Enzymology*, Academic Press, pp. 503–516, 1987. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(87\)36048-3](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(87)36048-3).
- [128] R. Das, H. Mishra, A. Srivastava, A.M. Kayastha, Covalent immobilization of B-amylase onto functionalized molybdenum sulfide nanosheets, its kinetics and stability studies: A gateway to boost enzyme application, *Chemical Engineering Journal*. 328, 215–227, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.019>.
- [129] Z. Grosová, M. Rosenberg, M. Rebroš, M. Šipocz, B. Sedláčková, Entrapment of β -galactosidase in polyvinylalcohol hydrogel, *Biotechnology Letters*. 30, 763–767, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10529-007-9606-0>.
- [130] X.Y. Chen, M.G. Gänzle, Lactose and lactose-derived oligosaccharides: More than prebiotics?, *International Dairy Journal*. 67, 61–72, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.10.001>.
- [131] Z. Kovács, E. Benjamins, K. Grau, A.U. Rehman, M. Ebrahimi, P. Czermak, Recent developments in manufacturing oligosaccharides with prebiotic functions, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 143, 257–295, 2013. https://doi.org/10.1007/10_2013_237.
- [132] R. Reshmi, G. Sanjay, S. Sugunan, Immobilization of α -amylase on zirconia: A heterogeneous biocatalyst for starch hydrolysis, *Catalysis Communications*. 8, 393–399, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.07.009>.
- [133] T. Noda, S. Furuta, I. Suda, Sweet potato β -amylase immobilized on chitosan beads and its application in the semi-continuous production of maltose, *Carbohydrate Polymers*. 44, 189–195, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00226-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00226-5).
- [134] A.S. Rani, M.L.M. Das, S. Satyanarayana, Preparation and characterization of amyloglucosidase adsorbed on activated charcoal, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 10, 471–476, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(99\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(99)00116-2).
- [135] G.D. Kibarer, G. Akovali, Optimization studies on the features of an activated charcoal-supported urease system, *Biomaterials*. 17, 1473–1479, 1996. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)89771-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)89771-7).
- [136] M.-K. Chang, G. Abraham, V.T. John, Production of cocoa butter-like fat from interesterification of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 67, 832–834, 1990. <https://doi.org/10.1007/BF02540501>.
- [137] R. Aravindan, P. Anbumathi, T. Viruthagiri, Lipase applications in food industry, *IJBT Vol.6(2)*. 2007.
- [138] N. Sawamura, Transesterification of Fats and Oils, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 542, 266–269, 1988. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1988.tb25840.x>.
- [139] J. Pedroche, M.M. Yust, H. Lqari, J. Girón-Calle, J. Vioque, M. Alaiz, F. Millán, Production and characterization of casein hydrolysates with a high amino acid Fischer's ratio using immobilized proteases, *International Dairy Journal*. 14, 527–533, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2003.11.002>.
- [140] X.L. Huang, G.L. Catignani, H.E. Swaisgood, Improved Emulsifying Properties of β -Barrel Domain Peptides Obtained by Membrane-Fractionation of a Limited Tryptic Hydrolysate of β -Lactoglobulin, *J. Agric. Food Chem*. 44, 3437–3443, 1996. <https://doi.org/10.1021/jf960038o>.
- [141] E.-L. Ticu, D. Vercaigne-Marko, R. Froidevaux, A. Huma, V. Artenie, D. Guillochon, Use of a protease-modified-alumina complex to design a continuous stirred tank reactor for producing bioactive hydrolysates, *Process Biochemistry*. 40, 2841–2848, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.01.003>.
- [142] P.C. Lorenzen, E. Schlimme, Characterization of trypsin immobilized on oxirane-acrylic beads for obtaining phosphopeptides from casein, *Z Ernährungswiss*. 34, 118–130, 1995. <https://doi.org/10.1007/bf01636945>.

[143] O. Park, H.E. Swaisgood, J.C. Allen, Calcium Binding of Phosphopeptides Derived from Hydrolysis of α -Casein or β -Casein Using Immobilized Trypsin, Journal of Dairy Science. 81, 2850–2857, 1998. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(98\)75844-8](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(98)75844-8).

[144] K. Garg, A.C.B. Sharma, Continuous Production of Citric Acid by Immobilized Whole Cells of *Aspergillus Niger*, J. Gen. Appl. Microbiol. 38, 605–615, 1992. <https://doi.org/10.2323/jgam.38.605>.

