

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVILARIN SELÜLOZ ÇÖZÜNDÜRME
ÖZELLİĞİNİN KİMYASAL YAPI İLE İLİŞKİSİNİN
İNCELENMESİ

ÇAĞLA KESKİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVILARIN SELÜLOZ
ÇÖZÜNDÜRME ÖZELLİĞİNİN
KİMYASAL YAPI İLE İLİŞKİSİNİN
İNCELENMESİ

ÇAĞLA KESKİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF THE
RELATIONSHIP OF IONIC LIQUID'S
CELLULOSE SOLVING PROPERTIES
WITH CHEMICAL STRUCTURE**

ÇAĞLA KESKİN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE

2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/06/2021 tarih ve 2021/24 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/06/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Çağla Keskin'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut Rahim Bayramoğlu

ÜYE

: Doç. Dr. Ercan Özdemir

ÜYE

: Dr. Öğretim Üyesi İbrahim Korkut

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Selüloz uzun polimerik zincire sahip olan, doğada en yaygın bulunan yenilenebilir bir polimer malzemedir. Selülozun sert biyomolekülleri ve selülozun uzun inter ve intra hidrojen bağ zincirleri nedeniyle yaygın teknolojiler kullanılarak ayrıştırılması son derece zordur, selülozun çözünmesi için kullanılan bazı yöntemler yüksek sıcaklık ve pH kullanımı, organik sülfür bileşiklerinin salınımı veya su kirlenmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bunlar nedeniyle, asıl zorluk, toksik ve geri dönüştürülemez kimyasalların kullanımını içermeyen daha iyi stratejiler kullanarak lignin ve hemiselülozu tahrip etmeden biyokütlenin ayrılması ve saflaştırılmasıdır.

Selülozu çözündürmek ve işlemek için kullanılan mevcut yöntemlerle ilişkili dezavantajlar nedeniyle, çevre dostu ve daha verimli çözücüler gereklidir. Son on yılda, iyonik sıvılar, yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri, yanmaz nitelikleri ve diğer birçok çözücü sistemiyle karışabilirlikleri nedeniyle etkili ve yeşil çözücüler olarak ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada iyonik sıvıların katyon zincir uzunluğuna, erime noktasına, molekül ağırlığına ve deney sıcaklık koşuluna bağlı olarak selülozun çözünmesine etkisinin Yapay Sinir Ağları ve Uyarlanır Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS) kullanılarak modellenmesi yapılmıştır. Bu iki model karşılaştırılmış ve sonuçları raporlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyonik Sıvılar, Selüloz, Yapay Sinir Ağları, Bulanık Mantık

SUMMARY

Cellulose is a renewable polymer material with a long polymeric chain, the most common in nature. Due to the hard biomolecules of cellulose and the long inter and intra hydrogen bond chains of cellulose, it is extremely difficult to separate using common technologies. Some methods used to dissolve cellulose have disadvantages such as the use of high temperatures and pH, the release of organic sulfur compounds or water contamination. Because of these, the main challenge is to separate and purify biomass without destroying lignin and hemicellulose using better strategies that do not involve the use of toxic and non-recyclable chemicals.

Because of the disadvantages associated with current methods used to dissolve and process cellulose, environmentally friendly and more efficient solvents are required. In the last decade, ionic liquids have emerged as effective and green solvents due to their high thermal and chemical stability, non-flammable qualities and miscibility with many other solvent systems.

In this study, the effect of ionic liquids on dissolution of cellulose depending on cation chain length, melting point, molecular weight and experimental temperature condition was modeled using Artificial Neural Networks and Adaptive Neural Fuzzy Inference System (ANFIS). These two models have been compared and their results are reported.

Key Words: Ionic Liquids, Cellulose, Artificial Neural Networks, Fuzzy Logic

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, özellikle tüm hayatım boyunca yanımda olan, aldığım kararları her zaman destekleyen, sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili babam Abdusselam KAYA'ya ve annem Esma KAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. SELÜLOZUN YAPISI	3
2.1 Polisakkaritlerin Çözünürlük Sorunları	6
2.2 Selülozun Çözülmesine Yönelik Girişimler	6
3. İYONİK SIVILAR	8
3.1 İyonik Sıvıların Fizikokimyasal Özellikleri	11
3.1.1 İyonik Sıvıların Viskoziteleri	11
3.1.2 İyonik Sıvıların Erime Noktası	11
3.1.3 Katyonik Zincir Uzunluğu	12
3.1.4 Anyon Çeşitleri	12
3.1.5 Hidrojen Bağının Bazlığı	13
3.2 İyonik Sıvı Çeşitleri	13
3.2.1 İmidazolyum Bazlı İyonik Sıvılar	13
3.2.2 Amonyum Bazlı İyonik Sıvılar	16
3.2.3 Fosfonyum Bazlı İyonik Sıvılar	17
3.2.4 Piridinyum ve Morfolinyum Bazlı İyonik Sıvılar	18
3.3 İyonik Sıvıların Polisakkaritleri Çözme Mekanizması	19
4. YAPAY SİNİR AĞLARI	21
4.1 Yapay Sinir Ağlarının Temel Özellikleri	22
4.2 Yapay Sinir Hücresi	23

4.3 Yapay Sinir Ağları Yapısı	25
4.3.1 İleri Beslemeli Yapay Sinir Ağları	26
4.3.2 Geri Beslemeli Yapay Sinir Ağları	26
4.4 Yapay Sinir Ağlarında Öğrenme	27
4.5 Yapay Sinir Ağlarının Kullanım Alanları	28
5. BULANIK MANTIK	29
5.1 Bulanık Mantığın Genel Özellikleri	29
5.2 Bulanık Sistem	30
5.3 Üyelik Fonksiyonları	32
5.4 Uyarlamalı Neuro-Fuzzy Çıkarım Sistemi: ANFIS	33
5.5 Bulanık Mantığın Avantajları ve Dezavantajları	35
5.6 Bulanık Mantığın Kullanıldığı Alanlar	35
6. SELÜLOZUN ÇÖZÜNMESİNDE İYONİK SIVILARININ ETKİSİNİN YSA VE BULANIK MANTIK YÖNTEMİ İLE MODELLENMESİ	37
6.1 YSA ile Modelleme	39
6.2 Bulanık Mantık (ANFIS) ile Modelleme	41
7. SONUÇLAR	53
 KAYNAKLAR	 55
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kisaltmalar

Amim	:	1-allyl-3-methylimidazolium, C ₁ mim
ANFIS	:	Adaptive neuro fuzzy inference system (Adaptif Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi)
Bmim	:	1-butyl-3-methylimidazolium, C ₄ mim
Emim	:	1-ethyl-3-methylimidazolium, C ₂ mim
FIS (BÇS)	:	Fuzzy Inference System (Bulanık Çıkarım Sistemi)
IL	:	İyonik sıvı
RMSE	:	Root mean square error (Ortalama hatanın karekökü)
YSA	:	Yapay Sinir Ağları

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Odun lifinin yapısını gösterir. Lignin zengini orta lamel (ML), birincil tabaka (P) ve selülozun çoğunun hemiselülozlarla çevrili mikrofibrillerin içindeki fibril agregatlarında bulunduğu ikincil tabakalar (S1, S2, S3).	3
2.2: Selülozun (β) 1 $\rightarrow$ 4 glukozidik bağlarla bağlanmış anhidroglikoz birimleri (AGU) ile moleküler yapısı. Kırmızı sayılar AGU'daki karbon numaralandırmasını ifade eder.	4
2.3: Selüloz hidroksimetil grubunun olası dönme konformasyonu. t ve g, trans ve gauche anlamına gelir, yani halka oksijenine ve C4'e göre kırmızı çizgilerle işaretlenmiş 60 ° ve 180 ° dihedral açıları anlamına gelir.	5
3.1: İyonik sıvıların tavsiye edilen ve önerilmeyen toksik ve biyolojik olarak parçalanabilmesi için gerekli olan iyonik sıvı katyonlarının ve anyonlarının yapısını gösteren akış diyagramı.	9 19
3.2: Polisakkaritlerin iyonik sıvı içerisindeki çözünme mekanizması.	20
4.1: Yapay sinir ağı ve biyolojik sinir hücresinin karşılaştırılması.	21
4.2: Yapay Sinir Hücresinin Yapısı.	24
4.3: Yapay Sinir Ağları Yapısı.	25
4.4: İleri Beslemeli Yapay Sinir Ağ Modeli.	26
4.5: Geri Beslemeli Yapay Sinir Ağ Modeli.	27
5.1: Bulanık sistemin temel şeması.	30
5.2: Üçgensel üyelik fonksiyonu (Trimf).	32
5.3: Gaussian üyelik fonksiyonu (Gaussmf).	33
5.4: Yamuk üyelik fonksiyonu (Trapmf).	33
5.5: Beş girdili dört kurallı ANFIS modeli.	34
6.1: Tahmin modeline ilişkin Sinirsel Bulanık Çıkarım (Neuro-Fuzzy) sisteminin genel yapısı.	41
6.2: ANFIS açılış ekranı.	41
6.3: Eğitim ve test verilerinin ANFIS'e yüklenmesi.	42
6.4: Alt kümeleme yönteminin başlangıç parametreleri.	43

6.5:	Devir sayısını belirlemek için 100 devirli bir deneme.	44
6.6.:	İyonik sıvılarda eğitim aşaması için gerçek sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması.	47
6.7:	İyonik sıvılarda test aşaması için gerçek sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması.	48
6.8:	İyonik sıvılarda kontrol aşaması için gerçek sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması.	48
6.9:	Selülozun çözünmesinde iyonik sıvıların etkisinin model yapısı.	49
6.10:	C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin eğitim ölçüm grafiği.	50
6.11:	C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin test ölçüm grafiği.	50
6.12:	C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin kontrol ölçüm grafiği.	51
6.13:	Test verileri arttırılmış C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin test ölçüm grafiği.	52

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Farklı imidazolyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.	15
3.2: Farklı amonyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.	17
3.3: Farklı morfolinyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.	18
4.1: Yapay sinir sistemi ve biyolojik sinir sistemi elemanlarının karşılıkları.	22
5.1: Üyelik fonksiyonları ve denklemleri.	33
6.1: Farklı imidazolyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.	37
6.2: Farklı girdiler ile selülozun çözünme tahmini için R değerleri (gizli tabaka nöron sayısı=10).	40
6.3: Girdiler M_p , M_w , T ile gizli tabakada nöron sayısına bağlı olarak selülozun çözünme tahmini için R değerleri.	40
6.4: Girdiler C, M_p , M_w , T ile gizli tabakada nöron sayısına bağlı olarak selülozun çözünme tahmini için R değerleri.	40
6.5: Değişken çeşidine göre ağırlık RMSE türünden eğitim hatası.	44
6.6: Farklı girdi ve etki aralığı değerlerine sahip R^2 değerleri.	47
6.7: Test verileri arttırılmış ağırlık RMSE türünden eğitim hataları.	51
6.8: Test verileri arttırılmış ağırlık R^2 değerleri.	52

1. GİRİŞ

Lifli bir homo-polisakkarit olan selüloz, doğada en yaygın bulunan, en bol yenilenebilir polimer malzemelerdir. Bu biyopolimer toksik olmayan, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve ucuz bir polimerdir [1], [2]. Selüloz molekül zinciri çok sayıda -OH grubu içerir, bu selülozdaki -OH grupları nedeniyle molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturulmuştur. Bu çeşitli etkileşimler daha yüksek sıralı yapıların, yarı kristalin polimerlerin oluşumuna yol açar, böylece yüksek gerilme mukavemetine sahip olur [1]. Selüloz her türlü organik çözücünde ve suda neredeyse hiç çözünmez. Bu biyopolimerin uzun polimerik zinciri glikoz elde etmek için kolayca parçalanmaz [2].

Selüloz esas olarak dört kaynaktan elde edilir; ormancılık, tarımsal ürünler, endüstriyel ve hayvan kalıntıları. Tüm bu kaynaklardan elde edilen ekstrakte edilmiş biyokütle üç ana bileşen içerir: yüzdeleri sırasıyla %40 ila %50, %18 ila %35 ve %25 ila %35 arasında değişen selüloz, lignin ve hemiselülozdur. Bileşenlerin yüzdeleri büyük ölçüde kullanılan kaynağa bağlıdır. Bu nedenle, ekstrakte edilen biyokütle, farklı bileşenleri ayırmak ve selülozu izole etmek için işlenmelidir. Örneğin Kraft işlemi en yaygın kullanılan hamurlaştırma yöntemi olmasına rağmen, lignin ve hemiselülozun bozulması, yüksek sıcaklık ve pH kullanımı, organik sülfür bileşiklerinin salınımı veya su kirlenmesi gibi bu işlemin kullanımıyla ilgili ölümcül dezavantajlara sahiptir. Bunlar nedeniyle, asıl zorluk, toksik ve geri dönüştürülemez kimyasalların kullanımını içermeyen daha iyi stratejiler kullanarak lignin ve hemiselülozu tahrip etmeden biyokütlenin ayrılması ve saflaştırılmasıdır.

Selülozu çözündürmek ve işlemek için kullanılan mevcut yöntemlerle ilişkili dezavantajlar nedeniyle, çevre dostu ve daha verimli çözücüler gereklidir. Son on yılda, iyonik sıvılar, esas olarak yüksek termal ve kimyasal stabiliteleri, yanmaz nitelikleri ve diğer birçok çözücü sistemiyle karışabilirlikleri nedeniyle etkili ve yeşil çözücüler olarak ortaya çıkmıştır [3].

"İyonik sıvı" (IL) terimi, tamamen iyonlardan oluşan, erime noktası 100° C'nin altında ve ayrışma sıcaklığının altında çok düşük bir buhar basıncı olan maddeleri karakterize eder. İlk IL, etilamonyum nitrat ([EtNH₃] [NO₃]), 12 °C'lik bir erime noktasına sahiptir ve 1914'te Paul Walden tarafından sentezlenmiştir [4].

Olası hidrojen bağları, IL iyonları, çözünmüş maddeler ve yüzeyler arasındaki Coulomb ve Van-Der-Waals etkileşimleri arasındaki karmaşık korelasyon çok yönlü özelliklere yol açar. Moleküler çözücülerle karşılaştırıldığında IL'ler nispeten yüksek bir viskozite ve yoğunluk gösterir. Ek olarak, mükemmel çözünürlük ve karışabilirlik özelliklerine sahiptirler. IL'lerin çoğu değişmezdir ve uçucu olmamaları ile birlikte genellikle uçucu organik çözücüler için “yeşil çözücüler” veya “yeşil alternatifler” olarak tartışılırlar [4].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

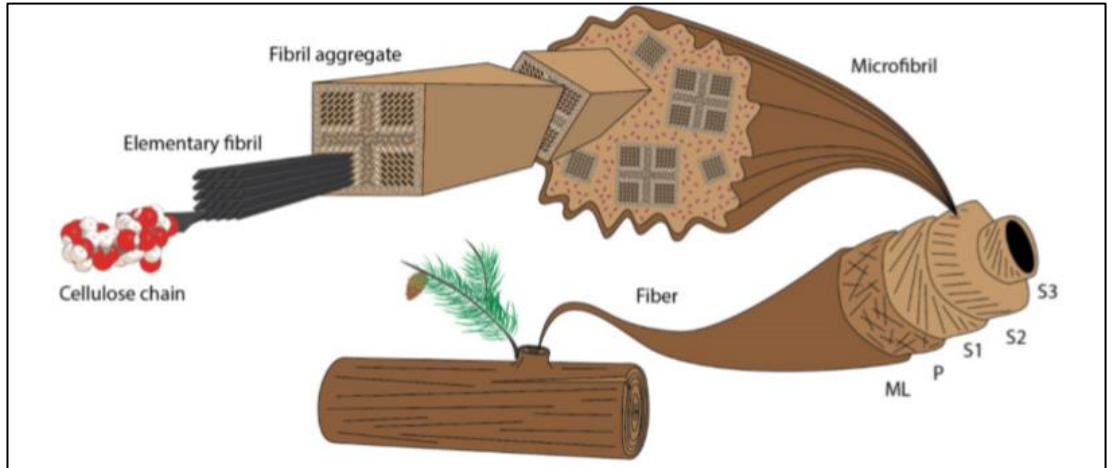
İyonik sıvıların termal stabiliteleri, çözeltilerden rejenere edilebilme kabiliyetleri ve katyon-anyon çiftinin çok sayıda kombinasyonu ile fiziksel ve kimyasal özelliklerini kontrol etme olasılığı endüstriyel işlemlerde özel bir öneme sahiptir. Doğal polimerlerin etkili bir şekilde çözünmesi için ayarlanmış fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni iyonik sıvı çözücülerin keşfedilmesine yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Katyon ve anyonların kombinasyonları, bilinen moleküler organik çözücülerin sayısından 1000 kat daha fazla IL verdiklerinden, bu araştırma karmaşık bir sorundur. Bununla birlikte, tüm IL'ler az miktarda selülozu bile çözme yeteneğine sahip değildir. Selüloz için uygun çözücülerin katyonlardaki azotlu atomları, yani amonyum-, imidazolyum- ve piridinyum bazlı IL'leri ve $[OAc]^-$, Cl^- , Br^- ve diğerleri gibi anyonları içerdiği bilinmektedir [5]. Bu tez kapsamında iyonik sıvıların kimyasal yapısı incelenerek selülozu çözündürme olan ilişkisinin matematik modelleme yoluyla incelenmesi amaçlanmaktadır.

Tezde uygulanacak yöntemler şu şekilde özetlenebilir: iyonik sıvıların çözündürme özellikleri ile ilgili verilerin uygun kaynaklardan temin edilerek bilgisayar ortamında veri madenciliği kapsamında yapay sinir ağları, bulanık mantık ve kombinasyonları gibi yöntemler kullanılarak iyonik sıvıların selülozu çözündürme ilişkisi araştırılacaktır.

2. SELÜLOZ YAPISI

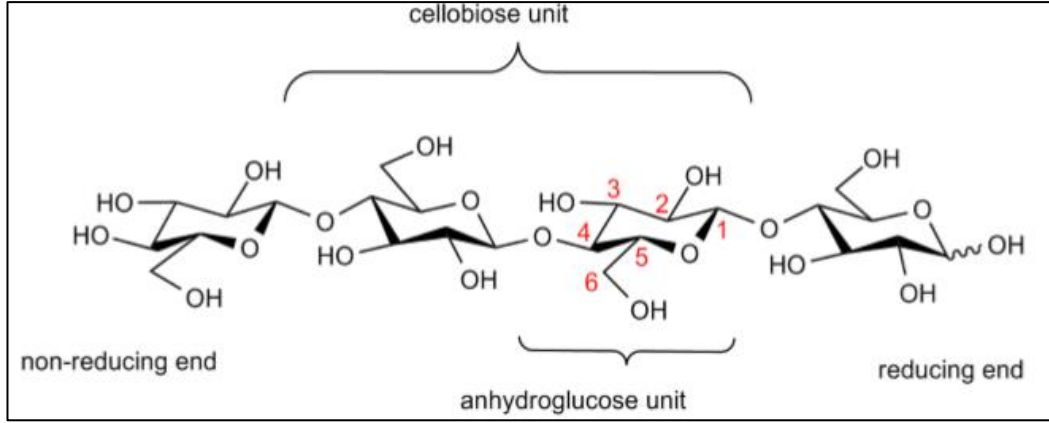
Selüloz dünyadaki en zengin biyopolimer ve yenilenebilir kaynaktır. Selüloz, tekstil, boya, ilaç, kağıt, sigara filtre kağıdı, filtrasyon malzemesi gibi birçok alanda kullanılır. Selüloz mısır kabuğu, pirinç samanı, buğday samanı ve şeker kamışı küspesi gibi tarımsal ürünlerden elde edilebilir ve ayrıca bazı amiplerin yanı sıra hayvanlardan ve bakterilerden de elde edilebilir. Bu kaynakların çoğu selüloz içerir. Örnek olarak, ahşap türleri tipik olarak %40-50 selüloz, %10-30 hemiselüloz ve %20-30 lignin içerir. Selüloz bakımından en zengin tür, neredeyse %100 selüloz içeren pamuktur [6], [7].

Sanayide kullanılan selülozun ana miktarı, odun gibi bitkilerin ikincil duvarlarında bulunur; burada, bir lignin matrisinin ve hemiselülozlar ve pektin olarak bilinen daha kısa heteropolisakkaritlerin içinde yer alır [6].



Şekil 2.1: Odun lifinin yapısını gösterir. Lignin zengini orta lamel (ML), birincil tabaka (P) ve selülozun çoğunun hemiselülozlarla çevrili mikrofibrillerin içindeki fibril agregatlarında bulunduğu ikincil tabakalar (S1, S2, S3).

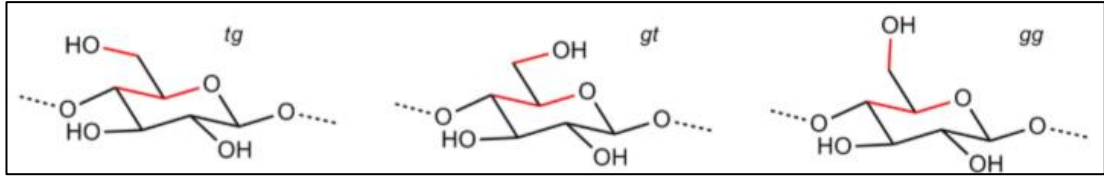
Selüloz, doğrusal ve sadece bir tip monomer içeren basit bir polimerdir ve yine de tüm işlem seviyelerinde zorluklar sağlar. Proteinler gibi diğer bazı biyopolimerlerden farklı olarak, doğal formundaki selüloz oldukça çok çeşitlidir [6]. Selüloz kristalin ve amorf bölgelerden oluşur. Farklı büyüme koşulları, bitkilerin kendileri tarafından biyosentez nedeniyle doğal selülozun çeşitli mikro fibril yapılarına yol açar [7].



Şekil 2.2: Selülozun (β) 1 $\rightarrow$ 4 glukozidik bağlarla bağlanmış anhidroglikoz birimleri (AGU) ile moleküler yapısı. Kırmızı sayılar AGU'daki karbon numaralandırmasını ifade eder.

Selülozun moleküler yapısı Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi glikoz halkaları bir sandalye oluşumunu üstlenir [6]. Bununla birlikte, selülozun yapısı esas olarak iki anhidroglikoz halkası ($C_6H_{10}O_5$)_n, n 100000 ila 150000 (n, hammaddenin kaynağına bağlıdır) arasında değişir. Oksijenler, bir glikozun C1'ini başka bir anhidroglikoz halkasının C4'ü ile bağlayarak kovalent bağ ile birleştirir. Ek bağlantılar, hidroksi grupları ile bitişik halkanın veya bitişik moleküllerin oksijeni arasındaki zincir içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıdır. Bütün bunlar selülozu çoklu selüloz zincirinin istiflenmesini içeren doğrusal bir yapı haline getirir. Bu tür yapıların binlercesi tekrarlanır ve katı ve nispeten daha güçlü bir ağ oluşturur; zincir içi veya zincirler arası hidrojen bağlama ağı selülozu çok kararlı bir biyopolimer haline getirir. Böylece, büyük miktarda anhidroglikoz halkaları birbirine bağlanır [7].

Anhidroglikoz biriminde üç hidroksil grubu bulunur; C2 ve C3'te ikincil ve C6'da birincil. Birincil alkolün C6 üzerindeki dönme konformasyonu, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi değiştirilebilir ve bunun selüloz meta-yapısının hidrojen bağlanma modeli ve dolayısıyla kristallliği üzerinde derin bir etkisi olacaktır. Tg konformasyonu, selüloz I adı verilen doğal selülozun kristal yapısı için karakteristiktir. Gt, rejenere veya merserize selüloz kristalleri, selüloz II için karakteristiktir. gg, gt ve tg ile birlikte, sıralanmamış bölgede bulunur [6].



Şekil 2.3: Selüloz hidroksimetil grubunun olası dönme konformasyonu. t ve g, trans ve gauche anlamına gelir, yani halka oksijenine ve C4'e göre kırmızı çizgilerle işaretlenmiş 60 ° ve 180 ° dihedral açıları anlamına gelir.

Şekil 2.2'te gösterilen selülozun indirgeyici ve indirgeyici olmayan uçları, selüloz zincirinin doğal bir yöne sahip olduğunu gösterir. Selüloz zincirinin bir ucunda, anomerik karbon, C1, bir glikosidik bağda yer alır. Buna indirgeyici olmayan uç denir. Polimerin diğer ucunda, C1'de bir serbest hidroksil grubu vardır ve yapı, aldehyd formuna dönüşmekte serbesttir. Bu uca indirgeyici uç denir. Selüloz zincirinin bu kimyasal polaritesi, farklı kristal yapıları söz konusu olduğunda önemlidir. Doğal selüloz I kristallerinde, tüm zincirler paraleldir, selüloz II kristallerinde ise anti-paraleldir. Bu anti-paralel sıralamanın zincir katlanmasına mı yoksa çözünme sırasında kristalitlerin karışmasına mı bağlı olduğu hala tartışılmaktadır. Selüloz I, selüloz la ve selüloz Iβ olarak alt gruplara ayrılabilir. la'nın bakteri ve alglerde baskın ve Iβ bitkilerde baskın olduğu görülmüştür [6]. la ve Iβ aynı atom iskeletine sahip olsada, farklı hidrojen bağlanma modelleri oluşturur Nishiyama ve meslektaşları, Iα ve Iβ'nin farklı kafes düzlemleri ve farklı geometriye sahip olduğunu bulmuşlardır ve bu sonuçlara dayanarak Iα'nın hidrojen bağının Iβ'dan daha zayıf olduğu söylenebilir. Bu nedenle, la düşük sıcaklıklarda termal olarak bozunabilir ve daha düşük bir stabiliteye sahiptir [7].

Selülozun sert biyo - molekülleri ve selülozun uzun inter ve intra hidrojen bağ zincirleri nedeniyle yaygın teknolojiler kullanılarak ayrıştırılması son derece zordur ve ayırma işlemlerinin çoğu çevre ve insan sağlığına zararlıdır. Örneğin Viskoz işlemi elyaf endüstrisinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bu teknolojinin büyük miktarda tatlı suya ihtiyacı vardır ve sodyum hidroksit ve sülfürik asit gibi çok aşındırıcı kimyasallar kullanır. Dahası, karbon disülfür insanlar üzerinde ciddi sinir sistemi problemlerine neden olabilir. Bu nedenlerden dolayı, düşük basınç ve yüksek sıcaklık altında ayrışma olmadan kolayca damıtılabilen, bu özelliği ile geri dönüşüm olasılığını arttıran ve genellikle “yeşil kimyasallar (çözücüler)” olarak adlandırılan iyonik sıvılar kullanılmaya başlanmıştır [7].

2.1. Polisakkaritlerin Çözünürlük Sorunları

Karbonhidrat polimerleri bol miktarda bulunan doğal ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerdir. Bununla birlikte, sınırlı çözünürlükleri, uygulamalarını sınırlar. Karbonhidrat polimerlerinin çoğu çözünmezdir veya monomerlerle karşılaştırıldığında suda çok daha az çözünürdür. Polimerik zincirler arasında onlara yüksek derecede kristallik sunan güçlü moleküller arası etkileşimler nedeniyle polisakkaritlerin çözünürlüğü yoktur veya çok azdır. Polisakkaritlerdeki sterik engelleme veya moleküler kalabalık, hidroksil grupları ve su molekülleri arasındaki moleküller arası etkileşimde azalmaya neden olur ve bu da bunların çözünürlüğünün azalmasına neden olur. Doğrusal polisakkaritler (örneğin selüloz), dallı zincirli polisakkaritlere (nişasta) kıyaslandığında yüksek düzeyde kristallik ile oldukça düzenli bir yapıya sahip olmasından dolayı su gibi polar ortamda çözünmeyen davranış sergilerler. Polisakkaritlerin çözünmesi, kristal yapılarının parçalanmasını ve su-polisakkarit bağlarının oluşumunu içerir. Polisakkaritlerin çözünürlüğü, moleküller arası etkileşim faktörü temelinde açıklanabilir. Moleküller arası etkileşim faktörü, polisakkarit-çözücü etkileşimi ile karşılaştırıldığında polisakkarit-polisakkarit etkileşimi için daha büyükse, polimer çözücü içinde pıhtı çökeltisi olacaktır ve bunun tersi de geçerlidir. Polar asidik fonksiyonel grupların varlığı ve bunların göreceli sayıları polisakkaritlerin çözünmesinde önemli bir rol oynar. Polar asidik gruplar, sodyum, kalsiyum, potasyum, amonyum vb. tuzları şeklinde mevcut olabilir. Karbonhidrat polimerlerin yapısal özelliklerinin yanı sıra, çözeltinin pH'ındaki değişiklik ve tuzların eklenmesi de çözünme davranışını önemli ölçüde etkileyebilir [8].

2.2. Selülozun Çözülmesine Yönelik Girişimler

Polisakkaritler, doğada en bol bulunan yenilenebilir malzemelerdir ve enerji depolama gibi çeşitli işlevler ve bitki hücre duvarının temel yapısal bileşeni olarak hizmet ederler. Bununla birlikte, yaygın çözücülerin çoğunda sınırlı çözünmeleri nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Selüloz, nişasta, kitin, kitosan ve glikojen, en yaygın karbonhidrat polimerleridir. Açıktır ki, polisakkaritler, polimerik zincirler arasındaki moleküller arası ve moleküler H bağlanması nedeniyle iyi tanımlanmış

kristal ve amorf yapıya sahiptir. Polisakkaritlerdeki kuvvetli intramoleküler van der Waals'ın (çoğunlukla H-bağlayıcı) çekim gücü, onları yaygın çözücülerin çoğunda çözünmez hale getirir. Polisakkaritlerin bazıları organik çözücüler içinde çözünür, bunlar toksik olabilmekle birlikte aynı zamanda normal fizyokimyasal özelliklerinin kaybına neden olan birkaç istenmeyen yan reaksiyona neden olabilir. Bununla birlikte, çözücülerin çoğu, doğası gereği toksiktir ve oldukça seçicidir, yani bu çözücüler sadece bazı seçilmiş polisakkaritleri çözebilir [8].

Son zamanlarda, IL uygulamalarının, karbonhidrat polimerlerinin çözünmesinde şaşırtıcı bir etkisi olduğu bulunmuştur. IL'ler, polar fonksiyonel (-OH, -NH₂) polisakkarit grupları ile güçlü bir şekilde etkileşime girebilen ve onları çözünür hale getirebilen gevşek bağlı anyonlara sahip olduklarından, karbonhidrat polimerlerinin çözünmesi için en iyi çözücülerden biri olarak kabul edilir [8].

Selüloz çözündürme için viskoz işlemi dışında alkali /üre/tiyoüre işlemide sıklıkla kullanılmaktadır. Alkali selülozun üretilebileceği ve karbon disülfür dışındaki diğer çözücülerde çözülebileceği varsayımıyla, alkali/üre/tiyoüre işlemi icat edildi. Genel olarak, alkali sodyum hidroksit kullanılmıştır. Selülozun düşük sıcaklıklarda ağırlıkça %9,5 NaOH/ağırlıkça %4,5 sulu üre çözeltisinde çözülebildiği bildirilmektedir. Ancak bu solvent sistemlerinin selüloz için daha yüksek bir çözünürlük kapasitesine sahip olmasına ve oldukça ucuz ve daha az toksik olmalarına rağmen, başka problemler devam etmektedir: Yüksek alkalinite ve solventin geri dönüştürülememesi ve dolayısıyla ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır [7].

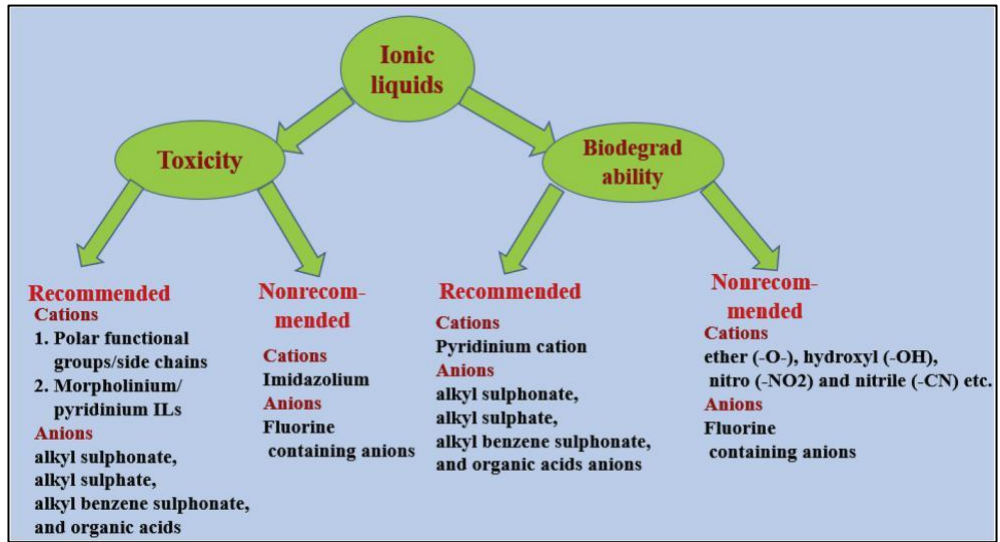
3. İYONİK SIVILAR

İyonik sıvılar “IL” ile temsil edilmektedir. İyonik sıvılar genellikle katyonlar ve anyonlardan oluşan ve erime noktaları 100 ° C'nin altında olan kaynaşmış tuzlar veya iyonik tuzlar olarak tanımlanır [7].

Yeşil kimyanın artan talepleri nedeniyle, iyonik sıvıların özellikle piridinyum, amonyum, imidazolyum, fosfonyum, sülfonyum, pirazolum, oksazolum ve tiyoazolum katyonlarının kullanımı, son derece yüksek termal stabiliteleri, düşük erime noktası, düşük buhar basıncı, metal yüzeylere adsorbe etme, polisakkaritleri çözme, katalitik davranış, kimyasal dönüşüm için çözücü, yağlama davranışları ve daha birçok arzu edilen özellikleri nedeniyle bilim ve teknolojinin tüm alanlarında önemli ilerlemeler sağladı. Ayrıca geleneksel uçucu organik çözücülerden daha yüksek güvenlik ve verimlilik gibi avantajlar da sunabilirler [7], [8].

IL'lerin viskozitesi ve erime sıcaklığı, anyonların doğasına önemli ölçüde bağlıdır, ancak bunlar üzerindeki katyonların etkisi göz ardı edilemez. Yüksek simetri katyonlarına kıyasla düşük erime sıcaklığı düşük simetri katyonları ile ilişkilidir. Alkil zincirinin uzunluğunun da erime sıcaklığı üzerinde önemli bir etki yaptığı bildirilmiştir. Karbon atomu sayısının yediden az olması, daha düşük erime sıcaklığı şeklinde ortaya çıkan katyonik simetrinin bozulmasına neden olur. Bununla birlikte, yediden fazla karbon atomuna sahip alkil zincir uzunluğu, simetride iyileşmeye neden olan güçlü moleküller arası van der Waals çekim kuvveti ile ilişkilidir. H-bağının varlığı ve doğası her zaman IL'lerin erime sıcaklığını etkiler. H-bağının varlığı ilk kez 1986 yılında imidazolyum bazlı iyonik sıvılar için çalışılmış ve rapor edilmiştir. Genel C – H – X etkileşimi zayıf moleküller arası kuvvetten oluşmasına rağmen, ancak –H – X bağında önemli kovalent karakterin bulunduğu imidazolyum bazlı halojenürler durumunda nispeten daha güçlü hale gelir. IL'lerin viskozitesi, kontaminasyondan (safsızlıklar) büyük ölçüde etkilenir. Halojenür iyonlarının varlığı IL'lerin viskozitesini arttırırken, su varlığı sadece ters etkiye sahiptir. Alkil zinciri uzunluğunun artması ve dallanma, IL'lerin viskozitesini azaltır. IL'lerin çoğu suya ve diğer ticari solventlere kıyasla daha yüksek viskoziteye sahiptir ve IL'lerin viskozitesi, sıcaklık arttıkça azalır. Benzer şekilde iyonik sıvıların yüzey gerilimi, sıcaklık arttıkça azalır. IL'ler, 300-400 °C'lik başlangıç parçalanma sıcaklığına sahiptir bu da yüksek termal stabiliteleri olduğunu gösterir.

Literatürde, IL'lerin çeşitli kullanımlar için kullanılacak yeşil ve çevresel iyi huylu tasarımcı çözücüler / kimyasallar olduğu belgelenmiştir. Düşük basınç ve yüksek sıcaklık altında ayrışmadan kolaylıkla damıtılabilirler. İyonik sıvıların bu özelliği, geri dönüşüm olasılığını artırır ve genellikle "yeşil kimyasallar (çözücüler)" olarak adlandırılmalarının nedenlerinden biridir. IL'lerin çoğu düşük uçuculukları nedeniyle hava kirliliğini azaltabilmesine rağmen, çevredeki ortamlardan uzaklaşmaları, büyük toksisiteleri ve biyolojik olarak parçalanamazlıkları nedeniyle ciddi su ve toprak kirliliğine neden olabilir. Sulu ortamdaki toksisiteleri, mevcut birçok organik bileşik kadar şiddetlidir. IL'lerin biyolojik olarak parçalanamaz olması, atık depolama alanı atık riskleri gibi çevre sorunlarında birikmelerine neden olmaktadır. Bu nedenle, IL'ler alanındaki mevcut araştırmalar esas olarak biyobozunur IL'lerin gelişimine odaklanmıştır. IL'lerin sentezleri, anyon değişimini sağlamak için çok miktarda çözücü ve tuz gerektirdiğinden çevresel iyi huylu olarak kabul edilmez. IL'lerin varlığında kimyasal dönüşümler yüksek saflık gerektirir, çünkü az miktarda kirlilik fizyokimyasal özelliklerini değiştirebilir. Ek olarak, IL'ler nispeten pahalıdır ve bu nedenle kullanımları yüksek enerji maliyeti elde eder. IL'lerin birkaçı yüksek sıcaklıkta ayrışır [8].



Şekil 3.1: İyonik sıvıların tavsiye edilen ve önerilmeyen toksik ve biyolojik olarak parçalanabilmesi için gerekli olan iyonik sıvı katyonlarının ve anyonlarının yapısını gösteren akış diyagramı.

Küçük hidrofobik zincirlere sahip morfolinyum ve piridinyum bazlı iyonik sıvıların, polar ve hidrofilik fonksiyonel gruplara sahip katyonların ve alkil sülfonat,

alkil sülfat, alkil benzen sülfonat ve organik asit anyonları çevreye karşı zararsız olarak önerilmektedir. Bununla birlikte, iyonik sıvıların uygun biyobozunurluğu için alkil sülfonat, alkil sülfat, alkil benzen sülfonat ve organik asit anyonları ile piridinyum katyonunda uzun hidrofobik zincirler tavsiye edilir. Florür anyonlu katyonlar içeren eter (-O-), hidroksil (-OH), nitro (-NO₂) ve nitril (-CN) vb. gibi polar fonksiyonel grupların varlığı, biyolojik olarak bozunabilirlik için önerilmez. Bununla birlikte, IL'ler uçucu, toksik ve organik emsallerinden daha çevre dostu olarak kabul edilmektedir [8].

1934'te Graenacher ve arkadaşları 1-etilpiridinyum klorürün selülozu çözebileceğine dikkat çekti. Swatoski ve diğerleri selülozun imidazolyum bazlı iyonik sıvılar içinde çözünmesini incelemiştir. Cl⁻, PF₆⁻, Br⁻, SCN⁻ ve BF₄⁻ anyonları ile birleştirilmiş 3-butil-1-metil - imidazolium katyonunu kullandılar. Sonuçlar, sadece Cl⁻, SCN⁻ ve Br⁻ anyonları içeren iyonik sıvıların selülozu 100-110 ° C'de çözme yeteneğine sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca mikrodalga ısıtmasının, bu iyonik sıvılardaki selülozun çözünmesinde geleneksel ısıtmadan daha etkili olduğunu kanıtladılar. 2005 yılında, yeni bir iyonik sıvı 3-alil-1-metil-imidazolium klorür sentezlendi, bu yeni iyonik sıvı, herhangi bir ön işlem yapılmadan selülozu çözebilir. Luo ve diğ. yeni bir iyonik sıvı 1-(2-hidroksietil)-3-metil imidazolium klorür [Eohmim][Cl] sentezledi, böylece -OH gruplarını imidazolyum katyonu ile birleştirdi ve bu iyonik sıvının selülozun çözünmesinde daha iyi performans gösterdiğini buldu (ağırlıkça % 6.8, 70 ° C'de) [7].

Bu iyonik sıvılar neden selülozu çözer? Elektron verici-alıcı mekanizmasına göre, imidazolyum katyonu bir elektron alıcı ve klorür anyonu bir elektron vericidir. Böylece, iyonik sıvı selülozun OH gövdesinin oksijen ve hidrojeniyle etkileşime girebilir. [Eohmim] [Cl] iyonik sıvı için OH grubu ayrıca selülozun hidrojen bağlanması ile etkileşime girerek iyonik sıvının selülozu çözme kapasitesini artırır. Selülozun amorf bölgesi başlangıçta çözülmüş, ardından iyonik sıvı selülozun kristalli kısmı ile reaksiyona girmiştir. İyonik sıvı molekülleri daha sonra selüloz yapısının kılcal damarlarına ve boşluklarına nüfuz eder ve selülozun çözünmesine yol açan H-bağının daha fazla kırılmasına neden olur. Fukaya ve diğ. 1,3-dialkil-imidazolium format iyonik sıvılardan oluşan bir seri yaptı. Bu iyonik sıvılar düşük viskoziteye, polariteye sahipti ve halojen içermiyordu. Tüm bu iyonik sıvılar, 3-alil-1-metil-imidazolium klorür [Amim] [Cl] (β 0.83) ve 3-butil-1-metil-imidazolium klorür (β 0.84) gibi klorür anyonlu iyonik sıvılar ile karşılaştırıldığında düşük

viskoziteleri ve yüksek hidrojen bağı baziklikleri β (0.99) (hidrojen bağı yapabilme) nedeniyle selülozu çözme potansiyeline sahiptir [7].

Selülozun yapısı, moleküller içi ve moleküler arası hidrojen bağlarından oluştuğu için, iyonik sıvıların yüksek hidrojen bazikliği selülozun moleküler arası ve moleküler hidrojen bağlarını zayıflatarak selülozun çözünmesine neden olabilir [7].

3.1. İyonik Sıvıların Fizikokimyasal Özellikleri

3.1.1. İyonik Sıvıların Viskoziteleri

IL'lerin viskoziteleri, biyomakromoleküllerin çözünmesinde hayati bir rol oynar. Düşük viskoziteye sahip iyonik sıvıların performansı, kepekten saf karbonhidratı çıkarmak için daha iyi olduğu bulunmuştur. Araştırmacılar, düşük viskoziteli IL'lerde kepeklerin kolayca dağıldığını ve polisakkaritlerin daha kısa sürede parçalandığını yorumladılar [2].

Küçük miktarlarda klorür safsızlıklarının varlığı iyonik sıvıların viskozitesinde dramatik bir artışa neden olabilir. Saf iyonik sıvıların viskozitesindeki değişim, iyonik sıvıların yapısındaki bir değişikliklerle değişir. Katyonun etkisi anyon etkisine kıyasla daha küçüktür [9].

3.1.2. İyonik Sıvıların Erime Noktası

Erime noktaları, iyonik sıvıların viskoziteleri ile ilişkilidir. Bu iki parametre doğrudan orantılıdır. [Emim] [OAc], [Emim] Cl ve [Bmim] [Cl] 'den daha iyi çözünme özellikleri gösterdi. Oda sıcaklığında [Emim] [Cl] ve [Bmim] [Cl] katı haldeyken [Emim] [OAc] sıvı haldedir. Bu nedenle, yukarıda bahsedilen bu iki IL'nin birinci fazda eritilmesi ve daha sonra reaksiyonun ikinci fazında substrat biyokütlesinin çözündürülmesi için daha yüksek bir sıcaklık gerekir. [2]

Erime noktası, iyonik sıvıların yapısı ve bileşimi ile ilişkilendirilen en önemli karakteristik özelliğidir. Hem katyonun hem de anyonun seçilmesi, bir iyonik sıvının erime noktasını belirler. Düşük simetriye sahip katyonlu bir iyonik sıvı, yüksek simetriye sahip olandan daha düşük erime noktalarına sahiptir. Zayıf moleküller arası etkileşimler ve katyonda iyi bir yük dağılımı iyonik sıvının düşük erime noktasını desteklemektedir [9].

İyonik sıvıların çoğu 400°C ve üstünde kararlıdır. Termal bozunma katyonlardan ziyade anyonların doğasına bağlıdır. Ayrıca, anyonların hidrofilikliğindeki artışla termal ayrışma da azalır [9].

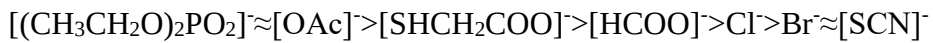
3.1.3. Katyonik Zincir Uzunluğu

Kısa bir katyonik zincirin biyopolimerlerin çözülmesini desteklediği gözlenmiştir. Araştırmacılar, büyük hacimli katyonların halojenür iyonları ile kombinasyonunun, hem selüloz hem de ligninin çözünmesini engellediğine sonucuna varmışlardır. Büyük boyutlu katyonlar, selülozik matris ile hidrojen bağları oluşturma eğilimini azaltır. 1-heptil-3-metilimidazolium klorür gibi zincirdeki tek sayıda karbonun, selülozun 100 °C'de çözündürülmesi için oldukça etkili olduğu bulunmuştur. 1-butil-3- (3,6,9-trioksadesil) imidazolium asetat, 1-etil-3- (4,8,12-trioksatridesil) imidazolium asetat ve 1-(3,6-dioksaheptil) -3- (3,6,9-trioksadesil) imidazolium asetat gibi katyonlarda dallı bir alkil zincirinin varlığı, katyonun daha hacimli olması nedeniyle en az etkiye sahiptir [2].

Katyonlardaki fonksiyonel gruplar, biyopolimerlerin çözünmesinde anahtar rol oynar. Katyonik zincir bir hidroksil uç grubu içeriyorsa, selülozun çözünürlüğünü büyük ölçüde azaltır. Katyondaki bir hidroksil grubu, anyonlarla etkileşime girebilir, bu da selülozun kendileriyle hidrojen bağı oluşturmalarını engeller [2].

3.1.4. Anyon Çeşitleri

Klorür anyonu, selüloz çözünme potansiyeli olan küçük bir anyondur. Bununla birlikte PF_6^- ve BF_4^- gibi büyük, koordine edici olmayan anyonlar, Br^- ve SCN^- ile birlikte nispeten daha az çözünme kapasitesine sahiptir. [Bmim] $[Br^-]$ ve [Bmim] $[I^-]$ gibi Br^- ve I^- anyonları içeren iyonik sıvılar selüloz için iyi çözücüler değildir. Aynı katyonların kullanılmasıyla, anyonların aktivitesinin şu sırayı takip ettiği bulundu:



[Prmim] $[Cl^-]$ gibi klorür içeren bir iyonik sıvının bile selüloz için zayıf bir çözücü olduğu bulunmuştur. Bu, sadece anyonların değil, aynı zamanda katyonların yapısının da çözünme sürecini önemli ölçüde etkilediği anlamına gelir. Dolayısıyla, klorür anyonu ile küçük polarize katyon içeren iyonik sıvılar selülozun çözünmesi için daha iyi seçimlerdir. Farklı anyonların yarıçapları aşağıdaki sırayla artar: Cl^-

$\text{Br}^- < \text{I}^- < \text{PF}_6^-$, iyonik sıvılar tarafından gösterilen selüloz çözünme eğilimi şu şekilde takip eder: $[\text{Bmim}][\text{Cl}] > [\text{Bmim}][\text{I}]$ ve $[\text{Bmim}][\text{Br}]$ (kısmi çözünürlük). Ayrıca, $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ ve $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ selülozu çözmek için yetersiz kalmıştır [2].

3.1.5. Hidrojen Bağı'nın Bazlığı

Güçlü hidrojen bağı bazikliğine sahip IL'ler, biyopolimer zincirlerini bozmak için daha etkilidir. $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ anyonlarının artan bazikliği, biyopolimerlerdeki moleküller ve moleküller arası hidrojen bağı'nı bozmasına izin verir. Kamlet-Taft parametresi β , lignoselülozu bozmada belirli bir IL'nin etkinliğini tahmin etmek için önemli bir araçtır. $\beta = 1.20$ olan $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ esaslı IL'ler, çam odun yongalarının parçalanması için $\beta = 0.83$ olan klorür bazlı IL'lerden daha iyi verim göstermiştir. $\beta \geq 1.0$ olan IL'ler fermente edilebilir şeker verimini destekler. $[\text{Bmim}][\text{MeSO}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$ ve $[\text{Bmim}][\text{MeSO}_3]$ gibi anyonlar içeren IL'ler, düşük hidrojen bağı bazikliğinden dolayı biyokütlenin tamamen çözünmesini gerçekleştirmez [2].

3.2. İyonik Sıvı Çeşitleri

3.2.1. İmidazolyum Bazlı İyonik Sıvılar

İmidazolyum bazlı iyonik sıvılar, olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle en önemli iyonik sıvılar sınıfını temsil eder, en belirgin özellikleri nispeten düşük buhar basıncı, yüksek sıvı aralığı, yüksek ısı kapasitesi ve çeşitli kimyasal dönüşümler için çözücü olarak potansiyel olmalarıdır. İmidazolyum esaslı iyonik sıvıların bu özellikleri, termal depolama, kataliz, metalik korozyon inhibisyonunu içeren elektrokimyasal uygulamalar ve boyaya duyarlı güneş pilleri gibi çeşitli endüstriyel ve akademik uygulamalar için kullanılmaları iyi adaylar olmalarını sağlar. Bilim ve teknoloji alanındaki önemlerine bakıldığında, son zamanlarda birkaç imidazolyum bazlı iyonik sıvı sentezlenmekte ve karbonhidrat polimerlerinin çözündürülmesi için çözücüler de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır [8].

İmidazolyum esaslı iyonik sıvıların yoğun kullanımı, yüksek verime sahip ucuz olarak temin edilebilen başlangıç materyalleri kullanılarak kolayca sentezlenebilmelerine dayanmaktadır. Selüloz ve diğer polisakkaritlerin

öz nd r lmesi için etkili çözücüler olarak imidazolyum bazlı iyonik sıvılar kullanılmıştır. 1-Alil-3-metilimidazolyum [AMIM], -Butil-3-metilimidazolyum [BMIM] ve 1-Etil-3-metilimidazolyum [EMIM] arasında yapılan araştırmalarda 1-Etil-3-metilimidazolyum asetat [EMIM] [Ac] selüloz çözünmesi için en etkili iyonik sıvı iken, 1-Alil-3-metilimidazolyum klorür [AMIM] [Cl], talaşların çözünmesi için en etkili iyonik sıvı olduğu görülmüştür [8].

İmidazolyum bazlı iyonik sıvıların, selülozun çözündürülmesi için yüksek bir verimlilik sergilediği bulunmuştur. Swatoski ve diğ. 1-butil-3-metilimidazolium katyonları [C₄mim]⁺, küçük hidrojen-bağ alıcılarından Cl⁻, büyük koordine edici olmayan anyonlar [PF₆]⁻, ayrıca Br⁻, SCN⁻ ve [BF₄]⁻ dahil olmak üzere bir dizi anyon ile kombine edilerek çalışılmışlardır. Bu iyonik sıvılarla selülozun  n işlemden geçirilmeden eridiğini buldular. Tablo 3.1, selülozun farklı imidazolyum bazlı iyonik sıvılardaki çeşitli parametreler altında çözünmesini özetlemektedir [7,8].

Tablo 3.1: Farklı imidazolyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.

İyonik Sıvıların Kısaltması	İyonik Sıvıların Açılımı	Deney koşulu	Çözünürlük (%wt)	Ref.
[C4mim] [Cl]	1-butyl-3-methylimidazolium chloride	100°C	%10	7
[C4mim] [Cl]	1-butyl-3-methylimidazolium chloride	70°C	%3	7
[C6mim] [Cl]	1-hexyl-3-methylimidazolium chloride	100°C	%5	7
[C8mim] [Cl]	1-octyl-3-methylimidazolium chloride	100°C	Çok az çözünür	7
[C4mim] [Br]	1-butyl-3-methylimidazoliumbromide	Mikrodalga	%6	7
[C4mim] [SCN]	1-butyl-3-methylimidazoliumisocyanate	Mikrodalga	%6	7
[C4mim] [BF4]	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	Mikrodalga	Çözünmez	7,2
[C4mim] [PF6]	1-butyl-3-ethylimidazoliumhexafluorophosphate	Mikrodalga	Çözünmez	8
[amim][Cl]	1-allyl-3-methylimidazolium chloride	100°C	%10	8
[Bmim][Cl]	1-butyl-3-methylimidazolium chloride	85°C	%13,6	2
[C4mim][Cl]	1-butyl-3-methylimidazolium chloride	110 °C	%17,5	2
[C4mim][Br]	1-butyl-3-methylimidazolium Bromide	Mikrodalga	%5-7	2
[Bmim][NTf2]	1-butyl-3-methylimidazoliumbis-(trifluoromethanesulfonyl) imide	110 °C	<%0,5	2
[Emim][Cl]	1-ethyl-3-methylimidazolium chloride	85°C	%15,8	2
[Emim][OAc]	1- ethyl -3-methylimidazolium acetate	85°C	%13,5	2

[C₄mim] [Cl], geleneksel çözücülerden daha yüksek selüloz konsantrasyonunu daha hızlı çözme kabiliyetine sahip olduğundan, [C₄mim] [Cl] 'un klorür iyonlarının varlığı nedeniyle selülozdaki geniş hidrojen bağlanmasını kırmada oldukça etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bununla birlikte, [C₆mim] [Cl] ve [C₈mim] Cl gibi imidazolyum iyonik sıvılara bağlı daha büyük alkil zincirleri, selülozun çözündürülmesinde daha az etkilidir. Selülozun çözünmesinde, altıdan az karbon birimine ve tek sayılı alkil zincir uzunluğuna sahip alkil zinciri, çift sayılı alkil zincir uzunluğuna sahip alkil zincirlerine göre daha verimlidir, ancak C₄ zincir uzunluğu selüloz için en yüksek çözünürlüğe sahiptir. Son zamanlarda, 1-butyl-3 metilimidazolium asetat [C₄mim] [OAc] iyonik sıvı, selülozun daha iyi çözünme kapasitesini gösterdi. Wu ve diğerleri, kitin için 1 - butil-3 metilimidazolium asetat

[C₄mim] [OAc] 'nin çözündürme gücünün [Amim] [Cl] veya [C₄mim] [Cl]' den daha verimli olduğunu göstermiştir.

IL'lerin endüstriyel kullanımında öncülerden biri olan BASF şirketinin, düşük toksisite, daha düşük aşındırıcılık, daha düşük erime noktası ve viskozite gibi daha iyi fizikokimyasal özellikleri nedeniyle selülozun endüstriyel ölçekte çözülmesi için [C₂mim] [OAc] 'ye dönüştüğü bildirilmiştir. Ayrıca, önemli olarak, uygun biyobozunurluk profilide vurgulanmalıdır [7].

3.2.2. Amonyum Bazlı İyonik Sıvılar

Amonyum bazlı iyonik sıvılar, format (HCOO⁻), asetat (CH₃COO⁻), klorür (Cl⁻), bromür (Br⁻) vb. Gibi farklı anyonlara sahip kuaterner amonyum katyonlarının varlığı ile karakterize edilir ve polisakkaritler için çözücüler dahil olmak üzere çeşitli uygulamalara sahiptir. Amonyum bazlı iyonik sıvılar, selüloz da dahil olmak üzere polisakkaritlerin çözünmesi için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. İki tetrabutilamonyum asetat iyonik sıvının çözünme etkisi üzerine yapılan bir çalışma, 110 °C'de selülozu %10'a kadar çözebildiklerini göstermiştir. Bir başka araştırmada, asetat, 2-metoksiasetat, format, bromür, 2- [2- (2-metoksietoksi) etoksi] asetatlar, 2- (2-metoksietoksi) asetatlar ve 2-etoksiasetatlar gibi çeşitli anyonlara sahip alkil (sikloheksil) dimetilamonyum katyonu bazlı iyonik sıvılar sentezlendi ve selüloz çözünmesi için çözücüler olarak araştırıldı. Araştırmanın sonuçları, katyonik kısmın alkil gruplarının doğasının selülozun çözünmesi üzerinde önemli bir etki yaptığını göstermiştir. Genel olarak, katyonik kısımları içeren oktil, heksil ve butil alkil ikame edicileri, etkili çözünme göstermiştir. Katyonların ve anyonların doğasına bağlı olarak selüloz çözünme yüzdesi ağırlıkça %1.0 ila ağırlıkça %9.0 arasında değişir. N-alliltributilamonyum asetat / [ATBA] [OAc], N-alil trietilamonyum asetat / [ATEA] [OAc] ve N-aliltretilamonyum asetat / [ATMA] [OAc], 100 ° C'de ağırlıkça %2 selüloz çözünmesi göstermiştir. Tablo 3.2, selülozun farklı amonyum bazlı iyonik sıvılardaki çeşitli parametreler altında çözünmesini özetlemektedir [8].

Tablo 3.2: Farklı amonyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.

İyonik Sıvıların Kısaltması	İyonik Sıvıların Açılımı	Deney koşulu	Çözünülebilirlik (%wt)	R ef.
[Bu4N] [HCOO]	Tetrabutylammonium acetate	110 °C	%1,5	8
[Me(OEt)2-Et3N] [CH3COO]	triethyl-2(2-methoxyethoxy) ethan ammonium acetate	110 °C	%10	8
[MeMe(EtOH)NH][CH3COO]]	1,1'-dimethylethanol ammonium acetate	110 °C	<%0,5	8
[(Me(OEt)2NH2) [CH3COO]	1-methyl-bis(2-methoxyethyl) ammonium acetate	110 °C	<%0,5	8
[Me(MeOEt)2NH] [CH3COO]	triethyl-2(2-methoxyethoxy) ethan ammonium acetate	110 °C	<%0,5	8
[Amm110] [Cl]	AMMOENGTM 110 chloride	110 °C	%0,5	8
[Amm110] [N(CN)2]	AMMOENGTM 110 carbodinitrile	110 °C	<%0,5	8
[HCyHMe2N] [OAc]	hexyl(cyclohexyl)dimethyl ammonium acetate	100 °C	%9	8
[ATBA][OAc]	N-allyltributyl ammonium acetate	100 °C	%2	8

3.2.3. Fosfonyum Bazlı İyonik Sıvılar

Fosfonyum iyonik sıvılar, termal ve kimyasal stabilite açısından imidazolyum ve amonyum iyonik sıvılara göre çeşitli avantajlara sahiptir. Tsunashima ve diğerleri trietilbütil-fosfonyum (P2224 +), trietilpentil-fosfonyum (P2225 +), trietil (metoksi-metil) fosfonyum (P222 (101) +) ve trietil (2-etoksi-metil) fosfonyum (P222)(201) +) katyonları ile triflorometilsülfonil amid (FSA) anyonu ile birleşen bir dizi fosfonyum bazlı iyonik sıvı göstermişlerdir. Tüm bu iyonik sıvılar, imidazolyum ve amonyum iyonik sıvılara kıyasla düşük erime noktalarına sahiptir. Bis (triflorometilsülfonil) amid (TFSA) anyonu ile birleştirildiğinde, bu iyonik sıvılar, FSA anyonu ile birleştirilenlerden daha düşük viskozite ve daha yüksek iletkenlik gösterir. Metoksi grubunun fosfonyum katyonlarına dahil edilmesi, iyonik sıvıların taşıma özelliklerini geliştirir çünkü metoksi grubu, katyonun pozitif yükünü azaltan bir elektron verebilir. Doymamış fosfonyum iyonik sıvılar, doymuş fosfonyum iyonik sıvılara göre daha düşük erime noktalarına, daha düşük viskoziteye, yüksek termal stabiliteye ve daha yüksek iletkenliğe sahiptir [7].

3.2.4. Piridinyum ve Morfolinyum Bazlı İyonik Sıvılar

1934'ün başlarında Granenacher, benzilpiridinyum klorürün selülozu çözme kapasitesine sahip olduğuna işaret eden selüloz çözeltisi için patent başvurusunda bulundu ve 3-metil-N-butilpiridinyum klorür [C₄mpy] [Cl] selülozun daha yüksek bir yüzdesini (yaklaşık %38 ağırlık) çözebilmesine rağmen, erimiş tuz sistemi o zamanlar biraz ezoterik olduğundan ve nispeten yüksek bir erime noktasına (118 °C) sahip olduğundan düşük bir yenilik olarak ele alınmış gibi görünmektedir ayrıca [C₄mpy] [Cl] ve reaktifler selülozla reaksiyon sırasında indirgenmiştir, bu nedenle bu iyonik sıvı selüloz işleme için başarılı bir aday oluşturmaz [7], [10].

İmidazolyum bazlı iyonik sıvılara benzer şekilde, piridinyum ve morfolinyum bazlı iyonik sıvılar birçok avantajlı özelliğe sahiptir ve aromatik ekstraksiyon, yakıt kükürt giderme, organik sentez ve kataliz solventleri vb. dahil olmak üzere birçok olası endüstriyel ve akademik uygulama için kullanılmaktadır veya önerilmektedir. İmidazolyum bazlı iyonik sıvılar ile karşılaştırıldığında genellikle piridinyum bazlı iyonik sıvılar nispeten daha büyük viskoziteye sahiptir. Son yıllarda piridinyum ve morfolinyum bazlı iyonik sıvı, imidazolyum bazlı iyonik sıvılara göre nispeten daha düşük toksisite nedeniyle polisakkaritlerin çözünmesi dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için önemli bir ilgi çekmiştir. Ancak yapısal özelliklerin fiziksel-kimyasal özellikler üzerindeki etkisi ve piridinyum bazlı IL'lerin çözülme yeteneği şu anda tam olarak anlaşılmamıştır [5], [9].

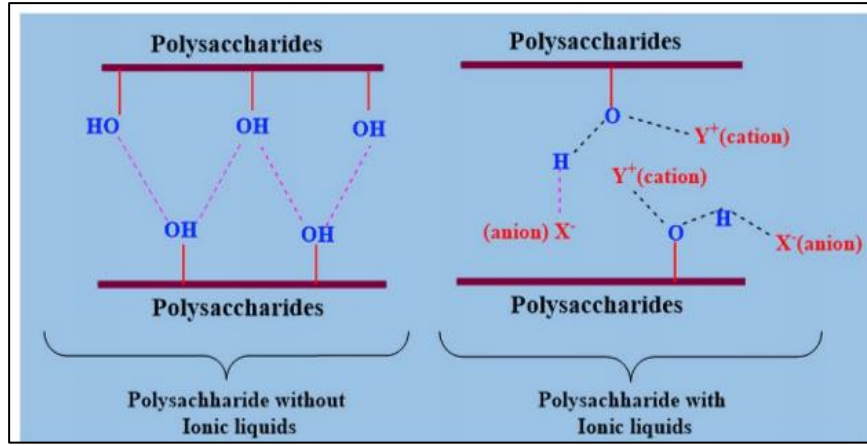
Tablo 3.3: Farklı morfolinyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.

İyonik Sıvıların Kısaltması	İyonik Sıvıların Açılımı	Deney koşulu	Çözünülebilirlik (%wt)	Ref.
[AMMorp] ₃ [PO ₄]	N-allyl-N-methylmorpholiniumphosphate	80°C	%2	
[AMMorp] ₂ [CO ₃]	N-allyl-N-methylmorpholiniumcarbonat	80°C	%2	
[BMMorp][OAc]	N-butyl-N-methylmorpholinium acetate	80°C	%2	

3.3. İyonik Sıvıların Polisakkaritleri Çözme Mekanizması

Polisakkaritlerin iyonik sıvılarda çözünmesi, polisakkaritlerin elektron çifti vericisi olarak ve hidrojen atomlarının elektron alıcısı olarak görev yaptığı verici alıcı etkileşimlerini içerir. İyonik sıvılarda karbonhidrat polimerlerin çözünmesi, iyonik sıvıların anyonlarının ve katyonların doğasına bağlıdır. Literatür çalışması, daha yüksek anyon konsantrasyonunun karbonhidratların çözünmesine yardımcı olduğunu ortaya koymaktadır. Daha fazla elektronegatif anyon içeren bir iyonik sıvı, selüloz çözünme için daha az elektronegatif anyon içeren iyonik sıvıya kıyasla daha yüksek çözünme gücüne sahiptir, [BMIM] [Cl] iyi çözünme gücü gösterirken [BMIM] [Br] ve [BMIM] [I] sınırlı selüloz çözünürlüğü gösterdi. Bu gözlem, hidrojen alıcısı olarak hareket edebilen klorür iyonu gibi küçük anyonların selüloz ve diğer polisakkaritlerin çözünmesini kolaylaştırdığını göstermektedir. Alkil (hidrofobik) katyon zincirinin uzunluğundaki azalma, imidazolyum bazlı iyonik sıvıların çözünürlük kapasitesinde önemli artışa neden olur. Benzer şekilde, imidazolyum katyonuna allil grubunun eklenmesi de iyonik sıvıların çözünme gücünü geliştirdi.

Polisakkaritlerin iyonik sıvılara girdiklerinde, polisakkaritlerin polar fonksiyonel grupları (-OH, -NH₂) ve iyonik sıvıların iyonları (katyonlar ve anyonlar) hidrojen bağı yoluyla güçlü bir şekilde etkileşime girdikleri tespit edilmiştir. Farklı katyonlar ve anyonlar içeren çeşitli iyonik sıvılardaki selüloz çözünmesinin incelenmesi sırasında, iyonik sıvı-selüloz etkileşimleri sırasında katyon ([BMIM] ⁺) hidroksil grubunun elektronegatif oksijen atomu ile etkileşirken anyonun (Cl⁻) hidrojen alıcısı olarak görev yaptığını göstermiştir. Polisakkarit-OH'nin iyonik sıvılar ile etkileşimi üzerine oksijen ve hidrojen atomları -OH gruplarından ayrılır ve böylece polisakkaritlerin moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının kırılmasına ve sonunda bunların çözünmesine neden olur. Şekil 3.2' de iyonik sıvılar içinde olası bir polisakkarit çözünme mekanizması gösterilmiştir [1],[8].



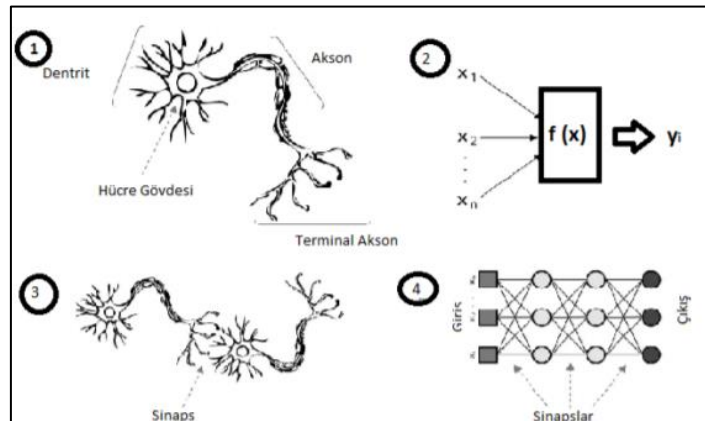
Şekil 3.2: Polisakkaritlerin iyonik sıvı içerisindeki çözünme mekanizması.

4. YAPAY SİNİR AĞLARI

İnsan beyni örüntü tanıma, algılama ve motor kontrolü gibi görevleri herhangi bir bilgisayardan çok daha hızlı gerçekleştirme yeteneğine sahiptir. Bilim insanlarını insan beyninin bu üstün özellikleri dikkatlerini çekmişlerdir ve beynin yapısından esinlenerek matematiksel modelini çıkarmaya çalışmışlardır. Beynin bütün davranışlarını doğru bir şekilde modelleyebilmek için çeşitli ağ modelleri ve yapay hücreler geliştirilmiştir. Böylece Yapay Sinir Ağları (YSA) yeni ve günümüz bilgisayarlarından farklı bir bilim dalı olarak ortaya çıkmıştır [11].

Yapay sinir ağları genel anlamda insan beyninden esinlenerek beynin hatırlama, öğrenme, genelleme yapma yolu ile topladığı bilgilerden yeni bilgiler üretebilme gibi temel işlevlerin meydana geldiği bilgisayar yazılımlarıdır. Yapay sinir ağları, paralel sıralanmış ağlar, bağlantılı ağlar, nuromorfik ağlar gibi adlarla da tanımlanmaktadır.

Matematiksel olarak ilk yapay sinir ağları 1943'te McCulloch ve Pitts tarafından açıklanmıştır. İlk yapay sinir ağı uygulama ise Frank Rosenblatt tarafından yapılan Perceptron ağı ve öğrenme kuralıdır. İlk defa yapılan bu uygulamalarda öğrenme algoritmaları kompleks ağları eğitmede yeterli olamamışlardır. Son yıllarda çok sayıda yapay sinir ağı modeli geliştirilmiş ve sayısız uygulamaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde bilgisayarların öğrenebildikleri ve başarılı çıktılar üretebildikleri görülmektedir. Genelde çok sayıda bilginin değerlendirilmesini gerektiren olaylarda yapay sinir ağları etkin olarak kullanılmaktadır. Yapay sinir ağları insan beyninin biyolojik sinir ağlarını taklit ederek oluşturulan sentetik bilgisayar yazılımlarıdır [12].



Şekil 4.1: Yapay sinir ağı ve biyolojik sinir hücresinin karşılaştırılması.

Tablo 4.1’ de yapay sinir sistemi elemanları ile biyolojik sinir ağı elemanları karşılaştırılmıştır. Tabloda biyolojik sinir ağı elemanları bölümlere ayrılmış ve her bir elemana karşılık gelen yapay sinir ağı elemanları verilmiştir.

Tabla 4.1: Yapay sinir sistemi ve biyolojik sinir sistemi elemanlarının karşılıkları.

Biyolojik Sinir Sistemi	Yapay Sinir Sistemi
Nöron	İşlemci Elemanı
Dentrit	Toplama Fonksiyonu
Hücre Gövdesi	Transfer Fonksiyonu
Aksonlar	Yapay Nöron Çıkışı
Sinapslar	Ağırlıklar

4.1. Yapay Sinir Ağlarının Temel Özellikleri

Yapay sinir ağlarının genelde kullanılan diğer yazılım yöntemlerinden farklılıkları aşağıdaki gibidir:

- Doğrusal Olmama
- Öğrenmek
- Genelleme yapmak
- Esneklik ve Hata Toleransı
- Parametre Kullanma ve Çok Sayıda Değişken
- Uyarlanabilirlik

Doğrusal Olmama/Paralellik: YSA’ da işlemler, doğrusal değildir. Bu sayede hücrelerin birleşmesinden oluşan YSA da doğrusal değildir ve bu özellik bütün ağa yayılmıştır. Bu özelliği ile YSA, doğrusal olmayan karmaşık problemlerin çözümünü de mümkün kılmaktadır.

Öğrenmek: Yapay Sinir Ağları temel olarak bilgisayarların öğrenmesini hedeflemiştir. Girilen verilerle olaylar arasındaki bağlantıyı öğrenerek benzer olaylar karşısında öğrendiği bilgilerle benzer karar vermeye çalışırlar.

Bilginin Saklanması: Bütün veriler YSA' da herhangi bir veri tabanında ve programın içinde ağ üzerinde saklanmaktadır.

Esneklik ve Hata Toleransı: YSA' da ki paralel yapı nedeniyle ağ sahip olduğu bilgiyi tüm bağlantılara yayar böylece bazı bağlantılar etkisiz hale gelebilir ancak bu ağın doğru bilgiyi üretmesini çok fazla etkilemez.

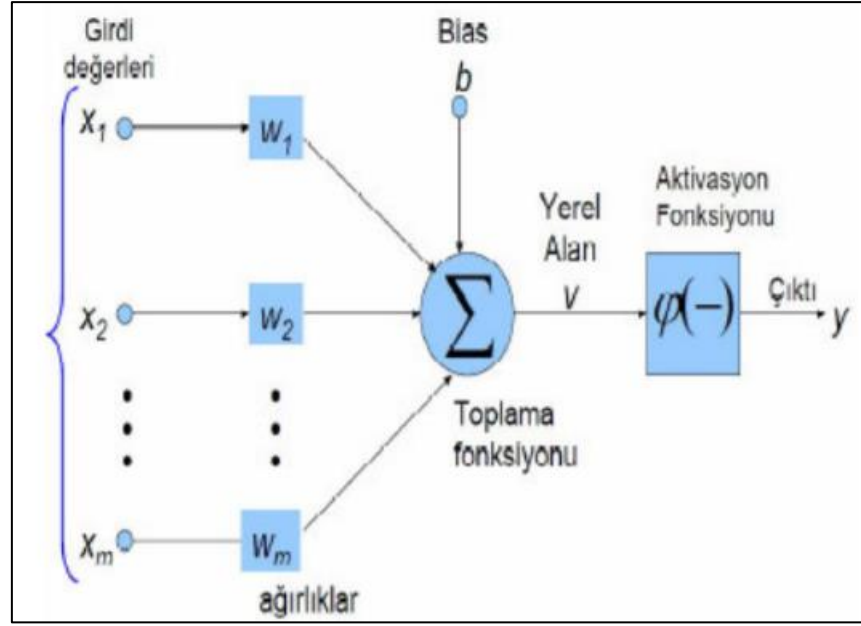
Genelleme Yapmak: YSA kendisine gösterilen verilerden yola çıkarak öğrenmediği veriler hakkında da bilgi üretebilir.

Dereceli bozulma: YSA' da ki ağlar bir eksik veya bir problem ile yaşadıklarında hemen bozulmazlar. Hata toleransına sahip olmaları nedeniyle dereceli bir şekilde bozulma gösterirler.

Uyarlanabilirlik: YSA' da ağırlıklar yeniden yapılandırılarak belirli bir problemi çözmek için eğitilen YSA'nın, problemdeki farklılıklara göre yeniden eğitilebilmesi ve farklı şartlara uyum sağlaması sağlanmaktadır [13].

4.2. Yapay Sinir Hücresi

YSA biyolojik sinir hücrelerini taklit eden yapay sinir hücrelerine sahiptir. Mühendislik bilimlerinde yapay sinir hücreleri proses elemanları olarak da adlandırılmaktadır. Genellikle Şekil 4.2'de ki gibi her proses elemanının 5 adet elemanı vardır. Bunlar; girdiler, ağırlıklar, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıktılardır.



Şekil 4.2: Yapay Sinir Hücresinin Yapısı.

Girdiler: Yapay sinir hücresine (proses elemanına) dış dünyadan gelen verilerdir. Nöron sayısı bu katmanda girdi sayısı kadardır.

Ağırlıklar: Bilgi akışını temsil eden her okla atanmış ağırlıklar vardır. Bu ağırlıklar, ilettikleri sinyale daha fazla veya daha az güç vermek için her oktan geçen değerlerle çarpılır. Ağırlıkların büyük ya da küçük olması önemli olup olmadığı anlamına gelmez.

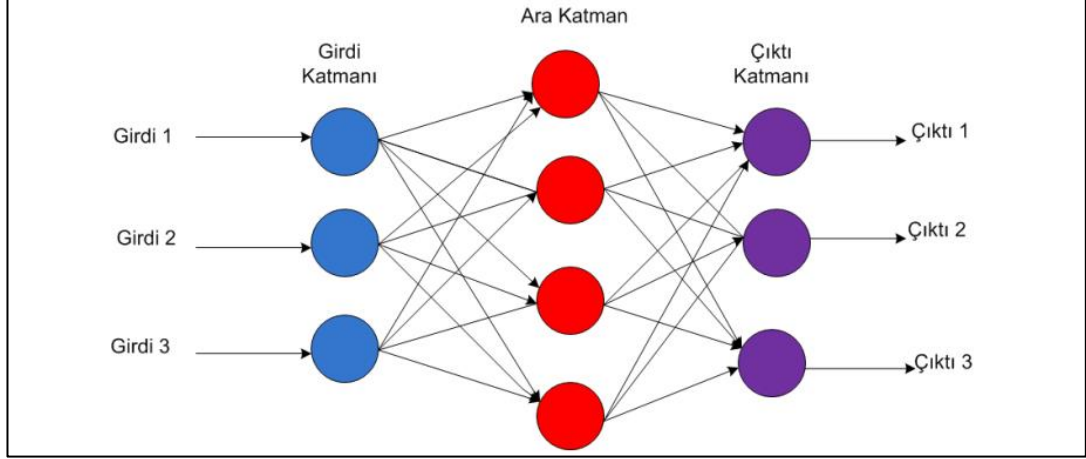
Toplama Fonksiyonu: Bu fonksiyon sadece hücreye giren net girdileri toplar. Burada farklı fonksiyonlar kullanılarak hesaplama yapılır. En yaygın olarak kullanılan yöntem ağırlıklı toplam fonksiyonudur. Her proses elemanı bağımsız olarak farklı bir toplama fonksiyonuna sahip olabilecekleri gibi aynı toplama fonksiyonuna da sahip olabilirler.

Aktivasyon Fonksiyonu: Bu fonksiyon hücreye gelen net girdiyi işleyerek hücrenin bu girdiye karşılık üreteceği çıktıyı belirler. Toplama fonksiyonunda olduğu gibi aktivasyon fonksiyonunda da çıktıyı hesaplamak için değişik fonksiyonlar kullanılır. Burada da toplama fonksiyonunda ki gibi proses elemanlarında farklı fonksiyonlar kullanılabilir.

Hücrenin Çıktısı: Ara katmanlardan gelen verileri işleyerek çıktı üreten katmandır. Üretilen çıktı verileri başka bir hücreye veya dış dünyaya gönderilir. Bir proses elemanı sadece tek bir çıktı değeri üretir [13].

4.3. Yapay Sinir Ağları Yapısı

YSA' nın genel yapısı aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Şekil 4.3: Yapay Sinir Ağları Yapısı.

YSA da yapay nöronlar basit bir şekilde kümeleştirilir. Bu kümeleştirilme işlemi katmanlar halinde yapılır ve bu katmanlar bir diğeri ile bağlantılıdır. Genelde tüm YSA yapıları benzer bir yapıya sahiptir. YSA yapısında, girdi katmanındaki nöronlar girdi verilerini almak için dış dünya ile bağlantılıyken bazı nöronlar ise çıktıları iletmek için dış dünya ile bağlantılı haldedirler. Geri kalan tüm nöronlar ise sadece ağ içinde bağlantıları olan ara katmandadırlar.

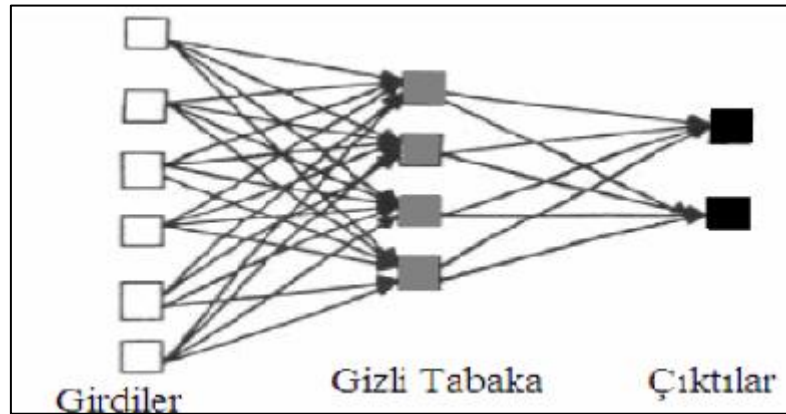
Girdi katmanı, dışarıdan verileri kabul eden nöronlar içerir. Ayrıca, önemli olan bir durum da girdi katmanındaki nöronların girdi verileri üzerinde herhangi bir işlem yapamamasıdır. Yalnızca girdi verilerini bir sonraki katmana iletirler ve bu nedenle de bazı araştırmacılar tarafından yapay sinir ağların katman sayısına dahil edilmezler. Çıktı katmanı ise çıktıları dış mekana ileten nöronları içeren katmandır. Girdi ve çıktı katmanları tek katmandan oluşurken bu iki katman arasında kalan ara katmanlar birden fazla olabilir. Bu ara katmanlar çok sayıda nöron içerir ve bu nöronlar tamamen ağ içindeki diğer nöronlarla ilişki içindedirler. Çoğu ağ türünde, ara katmandaki bir nöron sadece bir önceki katmanın bütün nöronlarından sinyal alır. Nöron işlemini tamamladıktan sonra ise çıktısını bir sonraki katmanın tüm nöronlarına iletir. Bu yapıyla ağın çıktı verisi için bir ileri beslemeli ağ oluşturulur [11].

Bu şekilde girdi, ara ve çıktı katmanlara sahip olan yapay sinir ağlarına çok katmanlı yapay sinir ağları denilirken sadece girdi ve çıktı katmanlarından oluşan yapay sinir ağlarına tek katmanlı yapay sinir ağları denir.

4.3.1. İleri Beslemeli Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağları, nöronlar arasındaki bağlantı yönelmelerine göre veya ağ içinde yer alan bilgilerin akış yönlerine göre ileri beslemeli (feed forward) ve geri beslemeli (feedback, recurrent) ağlar olarak ikiye ayrılmaktadır.

İleri beslemeli YSA' da nöronlar girişten başlar ve çıkışa doğru düzenli katmanlar halinde ilerler. Bir katmandaki hücrelerin çıkışları sadece bir sonraki katmana giriş olarak bağlanır. YSA'nın girişine gelen veriler değişime uğratılmaksızın gizli katmandaki (ara katman) nöronlara gönderilir. Daha sonra çıkış katmanında ilerler ve dış dünyaya aktarılır [12].



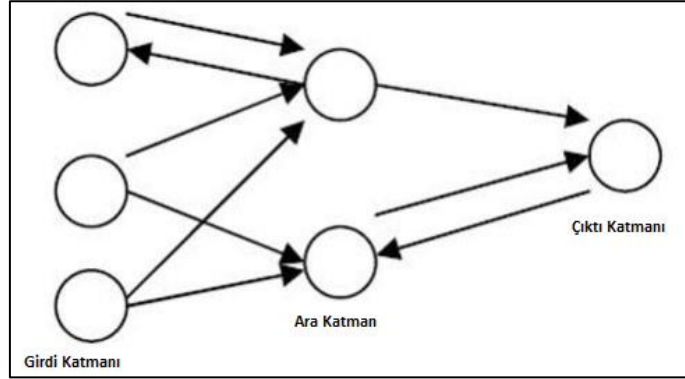
Şekil 4.4: İleri Beslemeli Yapay Sinir Ağ Modeli.

İleri beslemeli ağlara örnek olarak Öğrenme Vektör Nicelendirmesi (Learning Vector Quantization-LVQ) ağları ve Çok Katmanlı Algılayıcılar (Multilayered Perceptrons-MLP) verilebilir [11].

4.3.2. Geri Beslemeli Yapay Sinir Ağları

Geri beslemeli yapay sinir ağlarında ileri beslemeli yapay sinir ağlardaki gibi bir tabakanın çıktısı sadece kendinden sonra gelen katmana girdi olarak girmez. Geri beslemeli yapay sinir ağları kendinden önceki katmanda veya kendi katmanında

bulunan herhangi bir hücreye girdi olarak bağlanabilir ve genellikle geri besleme bir geciktirme elemanı üzerinden yapılır. Bu yapısıyla geri beslemeli YSA doğrusal olmayan bir yapı sergilemektedir. Geri beslemeli YSA bağlantıları sayesinde aynı yapay sinir ağıyla farklı davranışta ve yapıda geri beslemeli yapay sinir ağı elde edilebilir [12].



Şekil 4.5: Geri Beslemeli Yapay Sinir Ağ Modeli.

4.4. Yapay Sinir Ağlarında Öğrenme

YSA'nın en fark yaratan özelliklerinden birisi de YSA'nın öğrenme yeteneğine sahip olmasıdır. Bilgiyi kaynağından öğrenmekte YSA'larının en önemli özelliklerinin biridir. Biyolojik ağlarda veriler sinapslarda muhafaza edilirken yapay sinir ağlarında ağırlıklarda saklanır. Ağırlıkların önemi bu nedenden dolayı daha da artmaktadır. Bütün ağa bakılarak ağırlıklar onlara en uygun değeri almalıdır. Kısaca ağırlıklar veriler arasında onlara en uygun değeri almaya odaklanmalarıdır. Böylece ağ eğitilmiş olur [11].

Gözetimli (Öğretmenli) Öğrenme; Öğrenen sistemin öğrenebilmesi için dışarıdan bir öğretmen sinir ağının öğrenmesine yardımcı olmaktadır. Öğretmen öğrenilmesi istenen olay ile ilgili örneklerin hem girdi değerlerini hem de girdi değerlerin karşılığında olması gereken çıktı değerlerini verir. Sistemin görevi girdileri öğretmenin belirlediği çıktılar ile haritalamak ve bu sayede girdiler ile çıktılar arasındaki ilişkileri öğrenmektir. En çok kullanılan model olan “Çok Katmanlı Algılayıcılar” Yapay Sinir Ağı modelinde bu yöntem kullanılmaktadır.

Gözetimsiz (Öğretmensiz) Öğrenme; Bu yöntemde sistemin öğrenmesi için herhangi bir öğretmen yoktur. Yani sisteme sadece girdi değerleri girilir, çıktı değerleri girilmez. Modele girilen veriler arasındaki ilişkiyi sistemin kendi kendine

öğrenmesi beklenir. Modelin öğrenmesi sonlandıktan sonra çıktı verilerin ne anlama geldiği kullanıcı tarafından değerlendirilir. Sınıflandırma yapmak için daha çok bu yöntemler kullanılır. En çok kullanılan yapay sinir ağ “ART Ağları” ve “Kohonen Ağları” modelleridir.

Destekleyici Öğrenme; Gözetimli öğrenme benzer bir metottur. Modele öğrenebilmesi için dışarıdan bir öğretmen yardımcı olmaktadır. Modelden alınan çıktı değerleri gerçek verilerle karşılaştırılmak için kullanılmaz ancak üretilen çıktının verisinin yanlış ya da doğru olduğunu gösteren bir sinyal ağı geri gönderilir. Model öğretmenden gelen bu sinyali dikkate alarak öğrenmeyi gerçekleştirilir. Örnek olarak “LVQ Ağı” yapay sinir ağı kullanılır [13].

4.5. Yapay Sinir Ağlarının Kullanım Alanları

Yapay sinir ağlarının uygulamaları her geçen gün daha geniş bir alana yayılmaktadır. Aşağıda YSA’nın örnek kullanım alanları mevcuttur.

- Tıp
- Askeri Teknoloji
- Otomotiv sektörü
- Otomatik kontrol
- Uçak, uzay sanayi
- Finans
- Haberleşme
- Üretim
- Konuşma ve ses yorumlama
- Karakter, resim tanıma
- Güvenlik

5. BULANIK MANTIK

Lütfü A. Zadeh'in 1965 yılında yayınladığı The Theory of Fuzzy Logic and Fuzzy Sets (Bulanık Mantık ve Bulanık Kümeler Kuramı) makalesiyle bulanık mantık oluşmuştur. Zadeh'e göre "bulanık mantık her şeyin, doğrununda, bir derece meselesi olduğu insani akıl yürütme için kullanılan bir modeldir. Temelde, sözcükle hesaplama anlamına gelmektedir." [11]. Buna göre bulanıklık bir nevi derecelendirmeye ilgilidir. Bulanık mantıkta herhangi bir ifade bulanıklaştırılabilir ve bir ifadenin doğruluğu, doğruluk derecesinin ne olduğuna bağlıdır. Bulanık mantığın temelinde bulanık küme ve alt kümeler vardır. Burada akıl yürütme genellikle kullanılan evet-hayır mantığının genelleştirilmiş halidir. Klasik mantıkta eğer cevap "hayır" ise matematiksel olarak "0" olmakta "evet" ise "1" değerini, değerini karşılar. Ancak bulanık mantıkta sistem cevapları tam olarak klasik mantıktaki gibi evet veya hayır şeklinde değildir. Bu nedenle matematiksel olarak değerler "0" veya "1" değildir. Sistemin doğruluk değeri $[0,1]$ aralığında değer almaktadır. Bu değerler 1'e yaklaştıkça cevap evet anlamına, 0'a yaklaştıkça cevap hayır anlamına daha yakındır. Örneğin, 60 yaş ve üzerinde olan insanları yaşlı olarak tanımlanırsa klasik mantıkta 59 yaşındaki birisi "Yaşlı mıdır?" diye sorulduğunda cevap hayır veya doğruluk değeri "0"dır (%0 yaşlı). Bulanık mantık yaklaşımına göre cevap evet demeye daha yakındır yani doğruluk değeri yaklaşık 0.95 (%95 yaşlıdır) anlamına gelir [14], [15].

5.1. Bulanık Mantığın Genel Özellikleri

Zadeh bulanık mantığın genel özelliklerini şu şekilde belirtmiştir;

- Bulanık mantıkta kesin nedenlere dayalı düşünme yerine yaklaşık değerlere dayalı düşünme kullanılmaktadır.
- Değerler $[0,1]$ aralığında belirli bir dereceleyle ifade edilir.
- Girilen veriler de küçük, büyük, çok az gibi sözel ifadeler kullanılabilir.
- Bulanık çıkarım işlemi sözel ifadeler arasında tanımlanan kurallar ile yapılır.
- Bütün mantıksal sistemler bulanık olarak kullanılabilir.

- Bulanık mantık matematiksel modeli zor elde edilen sistemler için çok daha uygundur.

Zadeh, sıraladığı bu özelliklerle bulanık mantığın dil yönüne ve bulanık yapısına vurgu yapmaktadır. Zadeh, bulanık mantık kavramını, bir önermenin doğruluk değerinin kesin yanlış ile kesin doğru arasındaki sonsuz sayıda doğruluk değerlerini içeren bulanık küme kuramıyla ifade etmiştir [14].

Bu nedenle bulanık mantık üçüncü şıkkın imkânsızlığı ilkesi ve çelişmezlik ilkesi gibi iki özellik bakımından diğer mantık sistemlerinden ayrılır. İki değerli klasik mantığın aksine, bulanık mantıkta bir önermenin aynı zamanda hem doğru hem de yanlış olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü bulanık mantığa göre doğruluk çok değerlidir. Bulanıklık bir önerme ile o önermenin değili arasındaki belirsizlikten kaynaklanmaktadır.

5.2. Bulanık Sistem

Bulanık mantık, biyolojik düşüncelere benzer yapıların bilgisayar ortamlarında oluşturulmasını sağlayan etkili bir yöntemdir.

Genelde, bulanık sistemler bilgiye veya kurala dayalı sistemlerdir. Bir bulanık sistem tasarlanmasına karar verildikten sonra ilk yapılacak iş “Eğer..O halde (If..Then)” kurallar topluluğunu oluşturmaktır. Bu kurallar çoğu zaman uzmandan yararlanılarak oluşturulur, insanın tecrübe ve sezgilerine, denetlenen sistemin pratik ve teorik davranışının anlaşılmasına bağlıdır [14], [15].



Şekil 5.1: Bulanık sistemin temel şeması.

Basitçe bulanık bir sistem yukarıdaki gibi gösterilebilir. Bulanık sistemlerde sistemin giriş ve çıkışları bulanıktır. Bulanık çıkarım mekanizması (Fuzzy Inference

Engine) bulanık girişlere uygun kuralları bulanık kurallar tabanından (Fuzzy Rule Base) olarak oluşturur ve vardığı sonuçta bulanık bir sonuç olur [14], [15].

Bulanık çıkarım (inference), girdi vektörü x 'te ki değerleri yorumlayan ve "IF THEN" bulanık kurallar yardımıyla çıktı değerlerini oluşturan bir metottur:

$$\begin{aligned} &\text{IF (x is A) THEN (y is B)} \\ &\text{EĞER (x A'dır) O ZAMAN (y B'dir.)} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Buradaki A ve B değerleri bulanık kümelerin düşük ve yüksek gibi sözel olarak sınıflandırmalarıdır. Her bir bulanık küme, her bir elementi 0 ile 1 arasında bir değere eşleştiren uygun bir üyelik fonksiyonu ile belirlenir. Bir kuralın IF ve THEN bölümleri, AND ve OR gibi Boolean operatörleri ile bağlanmış birçok bölüm içerebilir.

Bir bulanık çıkarım sistemi aşağıdaki parçalardan oluşur:

- Bulanık kurallar seti,
- Bulanık kümelerin üyelik fonksiyonlarını açıklayan bir veri tabanı
- Çıkarım metodunu uygulayan bir mantık mekanizması.

Mamdani proses kontrolde yaygın kullanılan bir tip çıkarım sistemidir. Tahmin ve öngörü kullanım amaçlarına yönelik veri tabanlı bulanık modelleme için, Tagaki-Sugeno sistemi daha elverişlidir. İki girdi değişkenli (x_1, x_2) i'inci kural için 1. mertebe doğrusal Sugeno modeli şöyle örneklendirilebilir;

$$\text{EĞER (} x_1 \text{ } X_{1,i} \text{ dir) VE (} x_2 \text{ } X_{2,i} \text{ dir) OHALDE } y_i = p_{i,0} + p_{i,1}x_1 + p_{i,2}x_2 \quad (5.2)$$

Burada x değerleri girdileri belirtmekte, X değeri her bir sınıflandırmanın benzeri olan bulanık setleri belirtmekte ve p_i değeri de ayarlanabilen parametre setini ifade etmektedir. Çıktının nihai değeri y , her bir kural çıktısının ağırlıklı ortalaması ile verilir:

$$y = \sum W_i y_i \quad (5.3)$$

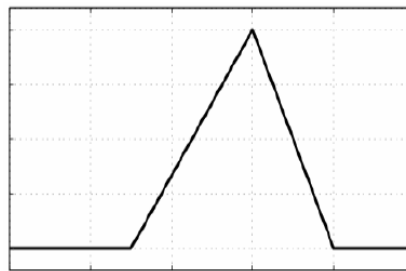
Eşitlikteki W_i değeri, i'inci kuralın ağırlığını göstermektedir.

Bulanık metotlarla veri modellemesi, yapının belirlenmesi ve parametrelerin belirlenmesi olarak iki gruba ayrılmıştır.

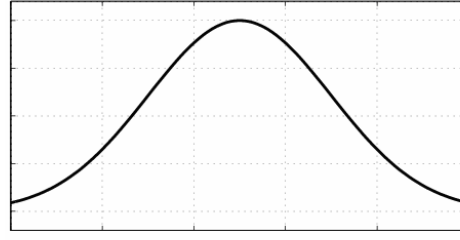
- Yapının belirlenmesi dört basamaktan oluşur:
 - Uygun girdi değişkenlerin seçilmesi
 - Bulanık çıkarım sisteminin seçilmesi
 - Bulanık kurallarının yapısının ve sayısının belirlenmesi
 - Üyelik fonksiyonlarının sayısının ve tipinin belirlenmesi
- Parametrelerin belirlenmesi sistem parametrelerinin optimum değerlerinin ayarlanması ile ilgilidir [16].

5.3. Üyelik Fonksiyonları

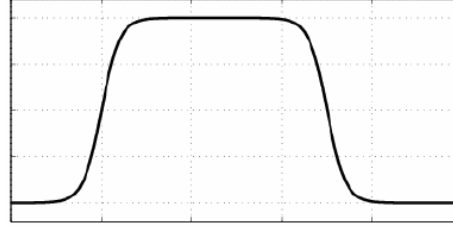
Bulanık kümeler üyelik fonksiyonu ile ifade edilmektedirler. Bu üyelik fonksiyonları her nesnenin bir kümedeki ağırlık derecesini vermektedir. Bu ağırlık derecesi 0 ile 1 arasında değişmektedir. Literatürde kullanılan üyelik fonksiyonlarının farklı tipleri mevcuttur. Özel bir şeklin uygun olup olmayacağının tespiti, çalışılan uygulama alanından elde edilen verilerle saptanır. Hesaplama açısından getirdiği kolaylıklar göz önüne alınarak istenilen şekilde üyelik fonksiyonunun seçilmesi, bulanık küme teorisinin esnekliğini yansıtmasında öne çıkan bir durumdur. Çoğu durumda, üçgen (trimf), yamuk (trapmf) ve gaussian üyelik fonksiyonları işimizi görecektir. Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4’de bazı üyelik fonksiyonlarının şekilleri görülmektedir [17].



Şekil 5.2: Üçgensel üyelik fonksiyonu (Trimf).



Şekil 5.3: Gaussian üyelik fonksiyonu (Gaussmf).



Şekil 5.4: Yamuk üyelik fonksiyonu (Trapmf).

Tablo 5.1’de ise üyelik fonksiyonları ve denklemleri görülmektedir.

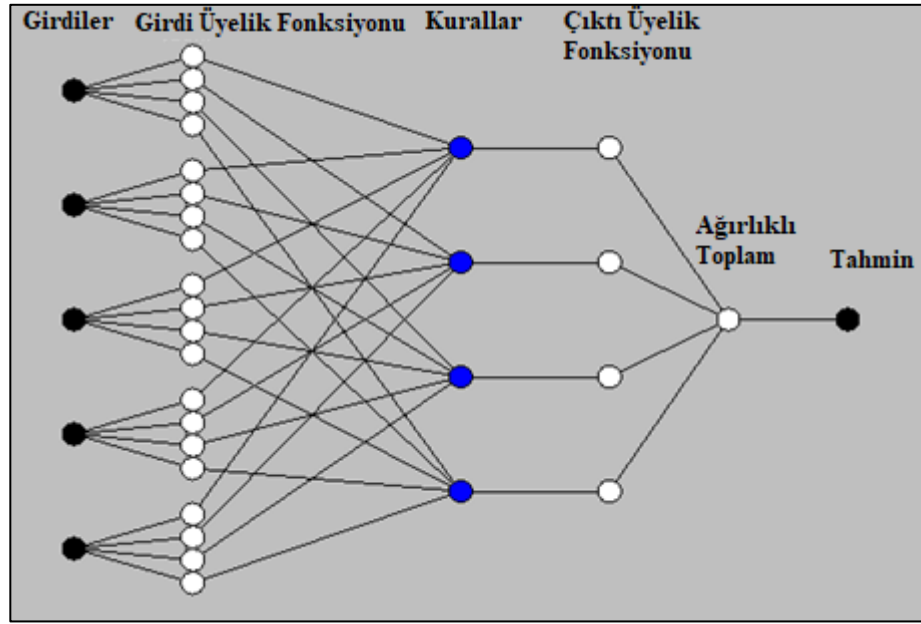
Tablo 5.1: Üyelik fonksiyonları ve denklemleri.

Üyelik Fonksiyonu Tipi	Denklem	Parametre Sayısı
Triangular (Trimf)	$f(x,a,b,c) = \max [\min ((x-a)/(b-a),(c-x)/(cb),0)]$	3
Trapezoidal (Trapmf)	$f(x,a,b,c) = \max[\min((x-a)/(b-a),1,(c-x)/(cb),0)]$	4
Gaussian (Gaussmf)	$f(x, \sigma, c) = e^{-\frac{(x-c)^2}{2\sigma^2}}$	2
Disigmoidal (Dsigmf)	$f(x, a_1, c_1, a_2, c_2) = f_1(x; a_1, c_1) - f_2(x; a_2, c_2)$ Burada sigmoidal fonksiyon aşağıdaki ifade ile verilir. $f_1(x, a_1, c_1) = \frac{1}{1 + e^{-a_1(x-c_1)}}$	4

5.4. Uyarlamalı Neuro-Fuzzy Çıkarım Sistemi: ANFIS

ANFİS, Sugeno tipi çıkarım sistemine dayanan ve özel bir yapıya sahip adaptif bulanık mantık çıkarım sistemidir. Model parametrelerinin en uygun değerlerinin belirlenmesinde yapay sinir ağı kullanılmaktadır. Burada, veri seti kullanılarak yapay sinir ağların eğitilmesi bulanık modele uyarlamalı (adaptif) bir özellik kazandırmaktadır. Yapay sinir ağının eğitiminde, ANFIS in özel yapısına uygun

olarak, klasik geri yayılım ve en küçük kareler yöntemini içeren bir hibrid öğrenme kuralı geliştirilmiştir. Bu hibrid kural klasik geri yayılım metodundan daha hızlıdır.



Şekil 5.5: Beş girdili dört kurallı ANFIS modeli.

ANFIS'in özel yapısına uygun olarak YSA'nın eğitiminde, klasik geri yayılım ve en küçük kareler yöntemini dahil eden hibrid öğrenme kuralı geliştirilmiştir. Şekil 5.5'de gösterilen ANFIS'in 5 tabakalı ileri beslemeli ağ yapısı aşağıdaki maddelerle özetlenebilir:

- İlk katman olan birinci katmandaki düğümler uyarlanabilir. Girdi değişkenlerinin üyelik fonksiyonları düğüm fonksiyonu olarak kullanılır. Bu tabakadaki parametreler “öncül katsayılar” olarak adlandırılır.
- İkinci katmanda bulunan düğümler ise Eşitlik 5.2'de verilen kurallar kullanılarak tanımlanan çıktı değerleriyle tanımlanır.
- Üçüncü katmandaki düğümler Eşitlik 5.3'de gösterildiği şekilde normalize edilerek tanımlanan çıktı değerleriyle tanımlanır.
- Dördüncü katmanda, düğümler birbirini izleyen “artçıl” (consequent) katsayılar Eşitlik 5.1'de verilen düğüm fonksiyonu ile uyarlanabilir.
- Son katman olan beşinci katmanda da, çıktı düğümüne ait çıktı değeri tüm kuralların çıktı değerlerinin ağırlıklı toplamı ile (eşitlik 5.3) hesaplanır.

5.5. Bulanık Mantığın Avantajları ve Dezavantajları

Bulanık mantık ile modellemede avantaj ve dezavantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

Avantajlar;

- Bulanık mantık biyolojik düşünme yapısına benzerdir.
- Yazılımsal olarak basit ve ucuz yöntemdir. Böylece model daha ekonomik, daha hızlı ve daha iyi analiz edilebilir.
- Giriş verileri az sayıda olduğunda ve daha az kural yazıldığında sistem çözüme daha hızlı oluşur. Ayrıca az sayıdaki verilerden çok sayıda veri elde edilebileceğinden zamandan tasarrufta sağlanmış olur.
- Belirsiz ve karmaşık sistemlerin modellenmesine ve çözümüne olanak sağlar.

Dezavantajlar;

- Uzman bilgisi kuralların oluşturulmasında zorunludur.
- Üyelik fonksiyonlarının seçilmesinde belli bir kural yoktur. Bu nedenle deneme yanılma yoluyla üyelik fonksiyonlarının seçimi yapılır bu biraz zaman kaybına neden olabilir.
- Bulanık modelin nasıl bir cevap vereceği önceden öngörülemez ve kararlılık analizi yapılamaz. Bu aslında bir benzetme işidir [15].

5.6. Bulanık Mantığın Kullanıldığı Alanlar

Bulanık mantık, günümüzde karmaşık ve zor olan problemlerin çözümüne getirdiği kolay ve kullanışlı çözümler sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sosyoloji, fen, mühendislik, matematik gibi birçok farklı alanda kullanılmak için kendine yer bulmuştur. Genel olarak mühendislik, tıp, sosyoloji, psikoloji, akıllı sistemler, yapay zeka, robotik, sinyal işleme, kavşak ve ulaştırma alanları gibi bir çok alana konu olmuştur.

Bu alanların dışında karakter ve nesne tanıma, el yazısı, robot kontrolü, televizyon alıcılarının ayarlanması kameraların odaklanma ayarları, buzdolaplarının buzlanmasının engellenmesi füzelerin kontrol edilmesi, bilgisayar disklerinin kafalarının kontrol edilmesi, metroların işleyişi, çimento ve harç makinelerinin kontrolü, ayrıca çamaşır makinelerinin, asansörlerin, emniyet fren sistemlerinin, klimaların, trafik lambalarının, araç süspansiyonlarının, otomobil motorlarının programlanmasının ve elektrikli süpürgelerin kontrol edilmesi gibi birçok örnek verilebilir [18].

6. SELÜLOZUN ÇÖZÜNMESİNDE İYONİK SIVILARIN ETKİSİNİN YSA VE BULANIK MANTIK YÖNTEMİ İLE MODELLENMESİ

Selülozun çözünmesinde iyonik sıvılardaki katyonun zincir uzunluğuna, erime noktasına, molekül ağırlığına ve deney sıcaklık koşuluna bağlı olarak etkisinin YSA ve Uyarlanırlı Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS) kullanılarak modellenmesi yapılacaktır.

Modelde girdi ve çıktı verileri daha önce denenmiş literatür verilerinden elde edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1: Farklı imidazolyum bazlı iyonik sıvılarda selülozun çözünmesi.

İyonik Sıvıların Kısaltması	Katyonun zincir uzunluğu (C)	Erime Noktası (Mp)	Mw g/ mol	Deney koşulu (°C) – (T)	Çözünülebilirlik (%wt)	Ref.
[Bmim] [Cl]	8	70	174.67	100	10	7,19
[Bmim] [Cl]	8	70	174.67	80	5	7,19
[Bmim] [Cl]	8	70	174.67	70	3	7,19
[Bmim] [Cl]	8	70	174.67	200	25	7,19
[Bmim][Cl]	8	70	174.67	85	13,6	2,19
[Bmim][Cl]	8	70	174.67	110	17,5	8,19
[Bmim] [Br]	8	70	219,122	200	6	7,19
[Bmim] [Br]	8	70	219,122	100	2	8,19
[Bmim] [Br]	8	70	219,122	50	0,5	2,19
[Bmim] [SCN]	8	-28.63	197,3	200	6	7,20
[Bmim][BF ₄]	8	-75	226,02	200	0	7,20

Tablo 6.1: Devam.

[Bmim][PF6]	8	-8	284,186	200	0	7,20
[Bmim][OAc]	8	-20	198,26	100	10,7	8,20
[Bmim][NTf2]	8	1	419,36	110	0,4	8,20
[Bmim][I]	8	-72	266,12	100	1,5	2,20
[Bmim][DCA]	8	-6	205,26	110	1	8,19
[Bmim][DCA]	8	-6	205,26	70	0	8,20
[C6mim] [Cl]	10	-85	202,72	100	5	7,20
[C6mim] [Br]	10	-54,9	247,18	100	1,5	8,19
[Bnmim][Cl]	11	70	208,69	85	12,8	2,19
[C8mim] [Cl]	12	12	230,777	100	1	7,20
[Emim][OAc]	6	-45	170,21	100	8	8,20
[Emim][Cl]	6	80	146,618	100	12,3	8,20
[Emim][Br]	6	65	191,07	100	1,5	8,20
Emim][Tos]	6	30	282,36	100	1	8,20
[C ₂ OHmim]Cl	6	86	162,6173	70	6,8	8,19
[Amim][Cl]	7	50	158,629	100	10	8,20
[Bmim][TFSI]	8	1	419,366	110	0,5	3,19
[C ₁₀ mim][Cl]	14	38	258,83	100	0,5	8,19

6.1. YSA ile Modelleme

Yapay Sinir Ağları ile modellemede ağ yapısı olarak iki tabakalı (gizli ve çıktı tabaka) ileri beslemeli (feedforward) ağ kullanılmıştır. Model ile deney arasında uyumun en iyi olmasını hedefleyen, Levenberg-Marquardt kullanılmıştır. Gizli ve çıktı tabakalarında nöronlar “tansig” transfer fonksiyonu ile tanımlanmıştır.

Bir modelin başarılı olması için özellikle eğitime, kontrol ve test işlemlerine ait R değerlerinin mümkün mertebe yüksek ve değerlerin birbirine yakın çıkması istenen bir durumdur. Bununla birlikte esas başarı ölçüsü test işlemine ait R değeridir. Takip eden bölümlerdeki tablolarda eğitime, kontrol ve test R değerleri mukayeseli olarak verilmiştir.

YSA ile modellemede Girdi değişkenleri, değişken sayısı ve gizli tabaka nöron sayıları değiştirilerek Selülozun çözünmesinde iyonik sıvıların etkisi tahmin edilmeye çalışılmıştır.

Tablo 6.2 de gizli tabakadaki nöron sayısının 10 olarak sabit tutulduğu değişik sayı ve türde girdi değişkenli modelleme çalışmalarının R değerleri verilmiştir. Sisteme girdi değişkeni olarak molekül ağırlığı (Mw) ve erime noktası (Mp) değerleri girildiğinde tahmin oranının yüksek olduğu görülmektedir. 3 girdi değişkeni (Mp, Mw, T) ve 4 girdi değişkeninin (C, Mp, Mw, T) kullanıldığı denemelerin sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Bu iki modeli daha iyi karşılaştırmak üzere, gizli tabakadaki nöron sayısının değişken olarak alındığı modelleme çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.3 ve Tablo 6.4 de verilmiştir. (Mp, Mw, T) değişkenli model için 10 nöron ile test R değeri 0.9660 'dır. (C, Mp, Mw, T) değişkenli model durumunda ise uygun nöron sayısı 12 olup test R değeri 0.9812'dir.

Tablo 6.2: Farklı girdiler ile selülozun çözünme tahmini için R değerleri (gizli tabaka nöron sayısı=10).

Girdi Değişkenleri	Eğitme R	Kontrol R	Test R
C	0,4130	0,5405	0,4082
T	0,6242	0,4256	0,6808
Mp	0,6959	0,9123	0,9753
Mw	0,6433	0,8632	0,9952
Mp, Mw	0,8117	0,9948	0,8428
C, Mp, Mw	0,9089	0,9715	0,5760
Mp, Mw, T	0,9096	0,8156	0,9311
C, Mp, Mw, T	0,9029	0,9217	0,9559

Tablo 6.3: Girdiler Mp, Mw, T ile gizli tabakada nöron sayısına bağlı olarak selülozun çözünme tahmini için R değerleri.

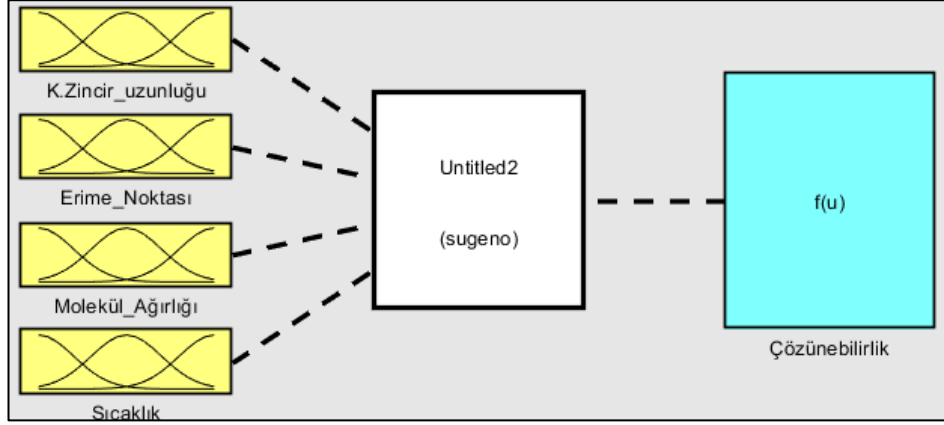
Nöron sayısı	Eğitme R	Kontrol R	Test R
4	0,8031	0,9390	0,9455
6	0,9011	0,8554	0,7102
8	0,8604	0,8281	0,9525
10	0,8910	0,9123	0,9660
12	0,9374	0,9999	0,7439
14	0,9081	0,8398	0,8112
16	0,8930	0,8499	0,8736

Tablo 6.4: Girdiler C, Mp, Mw, T ile gizli tabakada nöron sayısına bağlı olarak selülozun çözünme tahmini için R değerleri.

Nöron sayısı	Eğitme R	Kontrol R	Test R
4	0,9227	0,8488	0,8709
6	0,9399	0,9518	0,4961
8	0,9271	0,9396	0,7182
10	0,941	0,860	0,831
12	0,9515	0,9033	0,9812
14	0,9798	0,9623	0,8977
16	0,9590	0,9404	0,5562

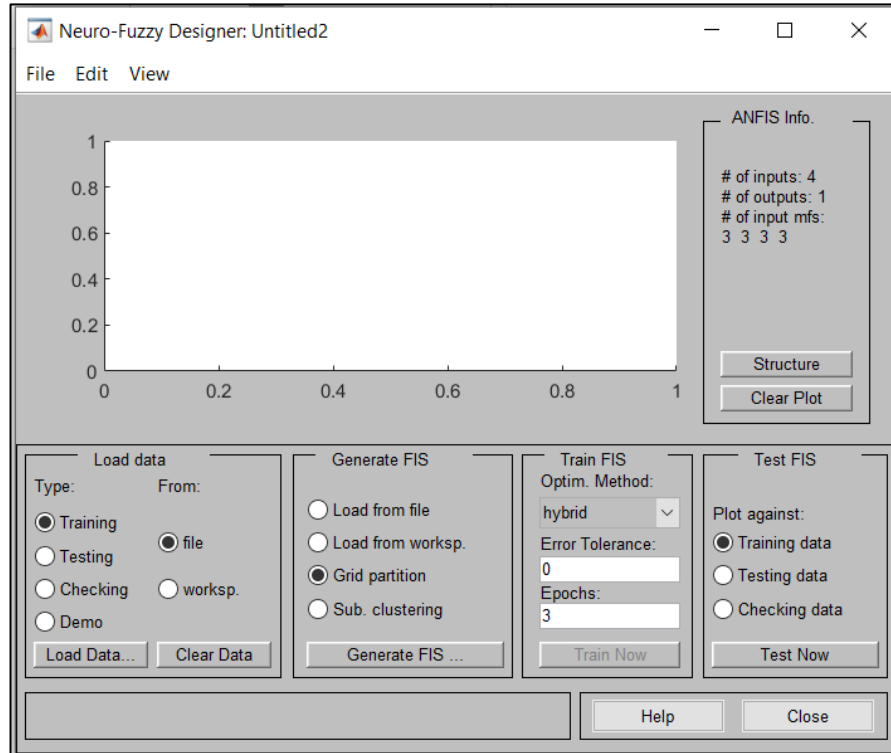
6.2. Bulanık Mantık (ANFIS) ile Modelleme

Tahmin için oluşturulan ANFIS sisteminin genel yapısı Şekil 6.1’ deki gibidir.



Şekil 6.1: Tahmin modelindeki Sinirsel Bulanık Çıkarım (Neuro-Fuzzy) sisteminin genel yapısı.

Bu modeli geliştirmek için MATLABR 2020b programı içerisinde yer alan Neuro Fuzzy Designer kullanılmıştır (Şekil 6.2).



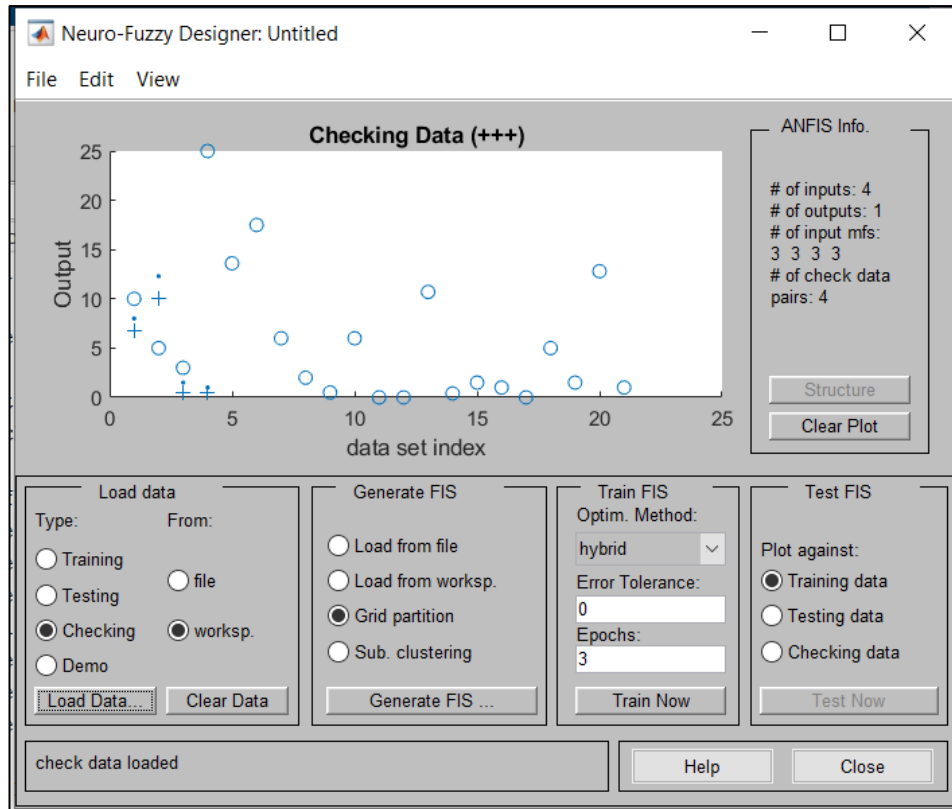
Şekil 6.2: ANFIS açılış ekranı.

Tahmin modeli oluştururken, veriler aşağıdaki gibi veri kümelerine ayrılmıştır:

- Eğitim (train)
- Test (test)
- Kontrol (check)

İyonik sıvıların selülozu çözmesinde, tüm verilerin yaklaşık %70'i eğitim veri seti için, %15'i test ve %15'i kontrol için ayrılmış ve uygulamaya excel üzerinden çalışma sayfasındaki dosyalara aktarılmıştır. YSA da olduğu gibi girdi değişkenleri değiştirilerek ayrı ayrı modelleme yapılmıştır.

ANFIS ekranındaki "Load Data" kısmından veri kümeleri (eğitim, test ve kontrol verileri) modele yüklenmiştir. Bu ekranda görülen yuvarlak şekiller eğitim veri setini gösterirken artı işaretli olanlar kontrol veri setini nokta işaretleri ise test veri setini göstermektedir.



şekil 6.3: Eğitim, test ve kontrol verilerinin ANFIS'e yüklenmesi.

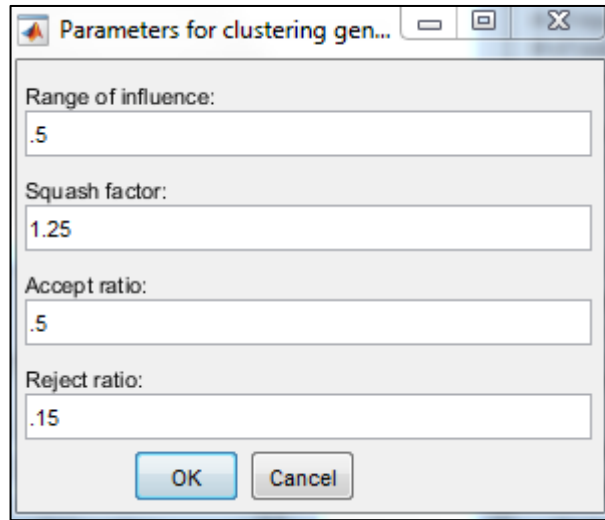
Eğitim verileri ile ağ girdi-çıktı verilerinin arasındaki ilişkiyi öğrenir ve istenen hata düzeyine ya da belirlenen devir sayısına erişinceye kadar ağ eğitilir.

Test veri seti ile ise model daha önce hiç karşılaşmadığı veriler ile karşılaşır ve modelin genelleme kabiliyeti ölçülür.

Veri setleri yüklendikten sonra “generate FIS” başlığı altında bulanık çıkarım sistemini (BÇS) oluşturmak için aşağıdaki iki yöntemden biri seçilir. Bu yöntemler;

- Grid Partition
- Sub-clustering

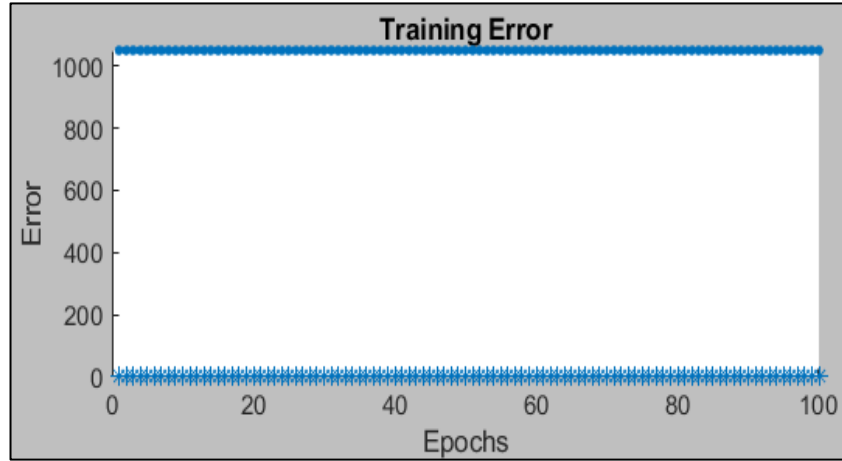
Bu tez çalışmasında bulanık kural oluşturma metodu olarak, diğer metodlar arasından basit olması sebebi ile Sub-clustering (Alt Kümeleme) yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem seçildikten sonra öğrenme kuralı için hibrid öğrenme kuralı kullanılmıştır.



Şekil 6.4: Alt kümeleme yönteminin başlangıç parametreleri.

Bulanık çıkarım sistemi oluşturulurken ANFIS grafiksel arayüz ekranında, alt kümeleme (sub-clustering) seçeneği seçildiğinde Şekil 6.4’ deki pencere açılır. Bu pencerede istenen Range of influence (etki aralığı), Squash factor (sıkıştırma faktörü), Accept ratio (kabul oranı) ve Reject ratio (ret oranı) için verilen değerler ile yapılan denemeler sonucunda hata oranı sıfıra yakın ve yapının en uygun halini veren değerler uygun parametre değerleri olarak kabul edilir ve devir sayısı girilerek eğitime başlanır. Bu tez çalışmasında sadece etki aralığı değeri değiştirilerek denemeler yapılmış, diğer değerler sabit tutulmuştur.

Devir sayısının büyük bir değer mi yoksa küçük bir değer mi alacağına karar vermek amacıyla önce yüksek bir devir sayısı atanır. Örneğin devir (epoch):100 olarak belirlendiğinde eğitim sürecinde hatanın seyri Şekil 6.5 ‘deki gibidir. Bu denemelerin ardından hatanın seyrine göre daha düşük veya daha yüksek devir sayıları verilebilir.



Şekil 6.5: Devir sayısını belirlemek için 100 devirli bir deneme.

Devir (epoch):10 olarak belirlendiğinde dahi hata oranı sabit kalmıştır, bu nedenle devir sayısı 10 olarak sabit tutulmuştur.

Ağın eğitilmesi sonucunda çıkan ağın eğitim hatası RMSE (Root Mean Square Error – Ortalama hatanın karekökü) değerleri aşağıdaki gibi karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.5: Değişken çeşidine göre ağın RMSE türünden eğitim hatası.

Girdi Değişkenleri	Etki aralığı	Eğitime	Kontrol	Test
C	0,05	6,3098	3,8184	4,8486
	0,1	6,3098	3,8184	4,8486
	0,15	6,3098	51,4305	85,5870
	0,2	6,3098	29,2414	53,4793
	0,3	6,3098	153,9015	120,4421
	0,4	6,3098	55,1688	96,4816
	0,5	6,3098	51,8716	90,6995
	0,6	6,3098	62,3716	107,3556

Tablo 6.5: Devam.

T	0,05	5,8627	5,1936	4,8495
	0,1	5,8627	5,1936	4,8495
	0,15	5,8627	5,1937	4,8495
	0,2	5,8627	5,1938	4,8494
	0,3	5,883	5,1966	4,8222
	0,4	6,0153	5,2635	4,796
	0,5	6,3814	4,2005	4,7201
	0,6	6,3389	4,2628	4,7067
Mp	0,05	5,0929	3,2184	5,1034
	0,1	5,0929	12,9016	10,0849
	0,15	5,0929	12,0294	28,0096
	0,2	5,0967	3,7224	30,7141
	0,3	5,2507	45,812	19,2526
	0,4	5,2465	35,1491	26,1646
	0,5	5,2297	12,3751	11,1266
	0,6	5,2271	13,9499	11,707
Mw	0,05	4,0926	2,4749	33,2424
	0,1	4,2661	96,9169	351,6292
	0,15	4,6669	258,3816	485,8833
	0,2	4,7743	18,1957	40,3571
	0,3	4,8057	7,7932	10,2546
	0,4	4,8267	6,1641	6,6669
	0,5	4,8264	6,1465	6,5928
	0,6	4,8273	6,2644	6,8188
Mp, Mw	0,05	4,0926	2,6595	6,0681
	0,1	4,0926	2,6588	7,1888
	0,15	4,0926	2,5465	8,7246
	0,2	4,0926	2,1834	10,8081
	0,3	4,0926	29,4065	178,813
	0,4	4,0926	80,6624	173,0303
	0,5	4,0936	43,8656	500,4391
	0,6	4,2263	87,2589	29,0687

Tablo 6.5: Devam.

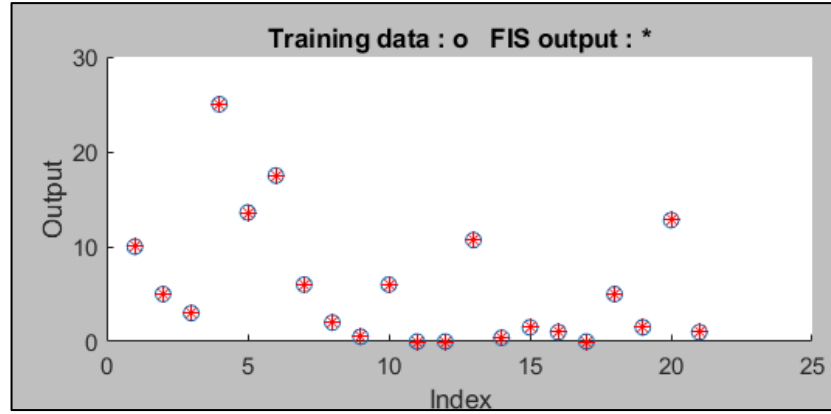
C, Mp, Mw	0,05	4,0926	2,6571	6,0831
	0,1	4,0926	2,6571	6,2552
	0,15	4,0926	2,6631	7,1505
	0,2	4,0926	2,7322	9,1547
	0,3	4,0926	3,0852	19,2668
	0,4	4,0926	4,0503	23,4747
	0,5	4,0926	13,09	61,1084
	0,6	4,0926	86,6155	84,9389
Mp, Mw, T	0,05	4,3401e ⁻⁰⁵	2,0148	4,8734
	0,1	5,811e ⁻⁰⁵	2,0149	4,7784
	0,15	7,9689e ⁻⁰⁵	2,0367	4,58
	0,2	0,00037272	8,012	9,9564
	0,3	0,0010573	63,6417	95,119
	0,4	0,47372	10666,8418	16336,5868
	0,5	0,35186	5804,0636	9597,9392
	0,6	0,7822	882,4643	498,6923
C, Mp, Mw, T	0,05	3,5857e ⁻⁰⁵	2,0153	4,9172
	0,1	4,6875e ⁻⁰⁵	2,0154	4,8144
	0,15	5,7726e ⁻⁰⁵	2,0215	4,5617
	0,2	0,0026272	7,6266	9,4301
	0,3	0,00050295	53,4359	90,1928
	0,4	0,011982	214,849	1218,5189
	0,5	0,11155	1050,3401	671,3882
	0,6	0,050425	2926,3365	1733,6416

Tablo 6.5’ deki değişkenlere göre RMSE hataları incelendiğinde Mp, Mw, T ve C, Mp, Mw, T değişkenleri, eğitim hatası en az olan ikili seçilmiştir ve etki aralığı 0,05 ile 0,15 de test hatası diğer etki aralıklarına kıyasla daha azdır o nedenle 0,05 ve 0,15 tesir değerlikleri dikkate alınarak R² değerleri tablo 6.6’daki gibi hesaplanmıştır.

Tablo 6.6: Farklı girdi ve etki aralığı değerlerine sahip R^2 değerleri.

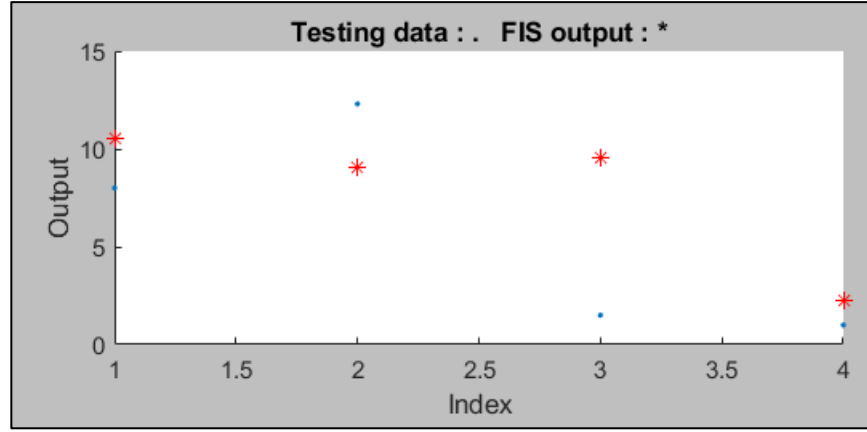
Girdi Değişkenleri	Etki aralığı	Eğitme R^2	Kontrol R^2	Test R^2
Mp, Mw, T	0,05	1	0,8345	0,2074
	0,15	1	0,8304	0,2856
C, Mp, Mw, T	0,05	1	0,8344	0,1901
	0,15	1	0,8331	0,2924

Tabloda gösterilen deneme sonuçlarında eğitim, kontrol ve test datalarının R^2 değerinin 1'e en yakın olan, özellikle test değerinin en yüksek olduğu, C, Mp, Mw, T -0,15 için değerlendirme kabul ediyoruz. Bu değerlere göre eğitim data setinde girilen verilerle modelin tahmin verilerinin karşılaştırılması Şekil 6.6 'da görülmektedir.

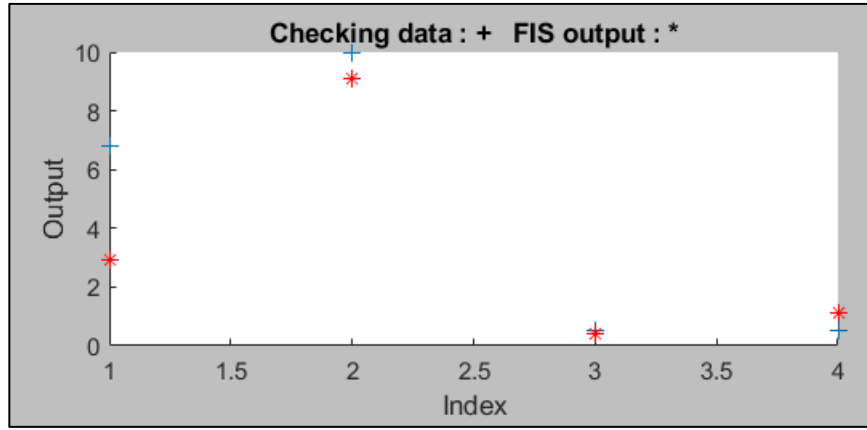


Şekil 6.6: İyonik sıvılarda eğitim aşaması için gerçek sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması.

Test data setinde girilen verilerle modelin tahmin verilerinin karşılaştırılması Şekil 6.7 'de görülmektedir.

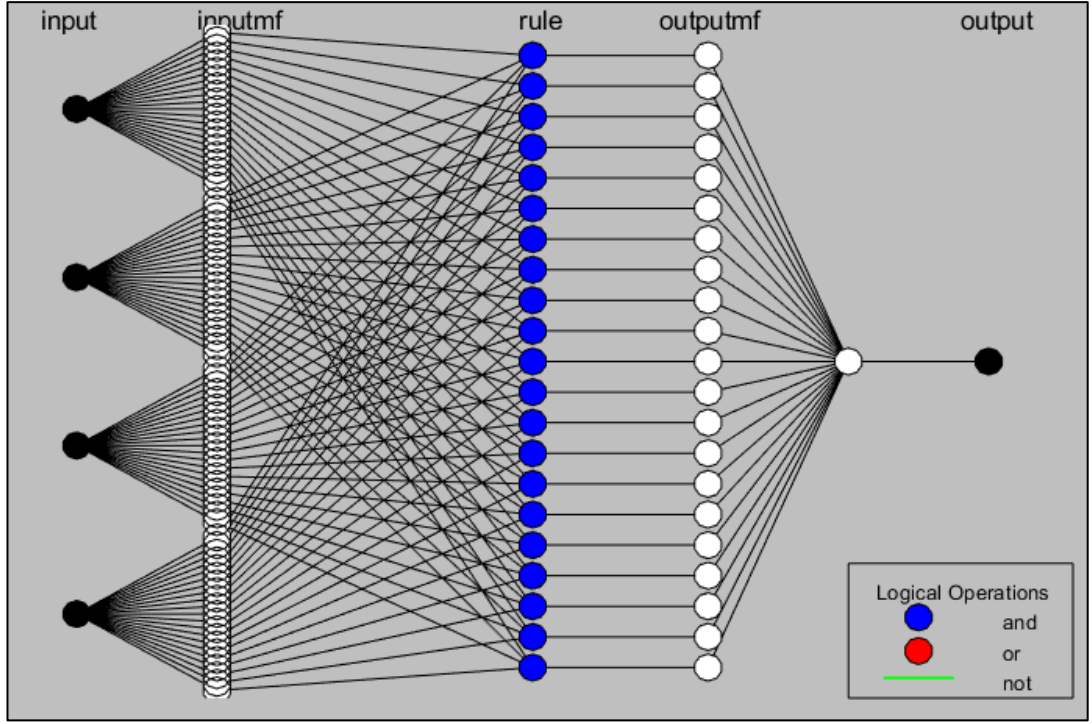


Şekil 6.7: İyonik sıvılarda test aşaması için gerçek sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması.



Şekil 6.8: İyonik sıvılarda kontrol aşaması için gerçek sonuçlar ile model sonuçlarının karşılaştırılması.

En uygun olduğunu düşündüğümüz eğitim, kontrol ve test datalarına göre, en iyi R^2 değerine sahip olan modelin yapısı Şekil 6.9.'da ki gibidir.

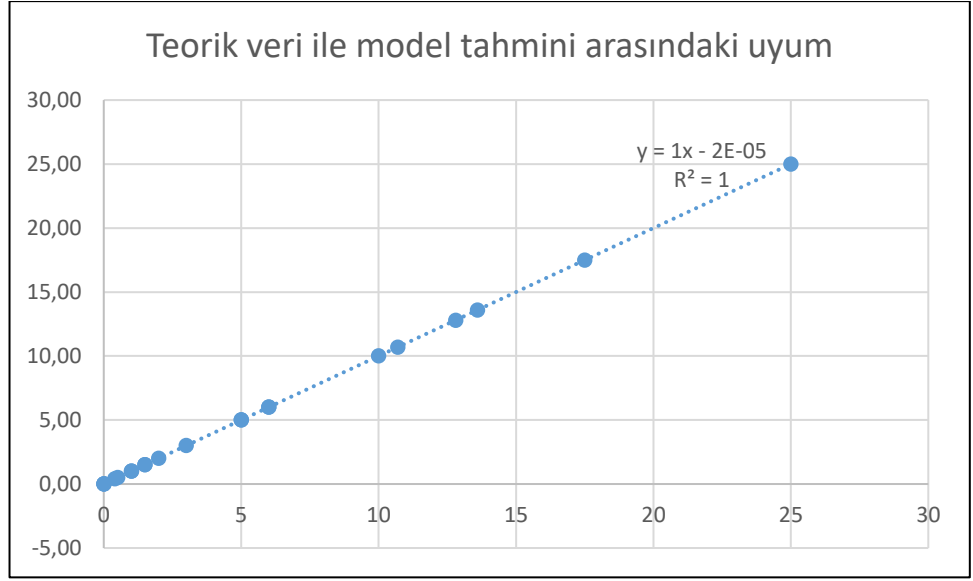


Şekil 6.9: Selülozun çözünmesinde iyonik sıvıların etkisinin model yapısı.

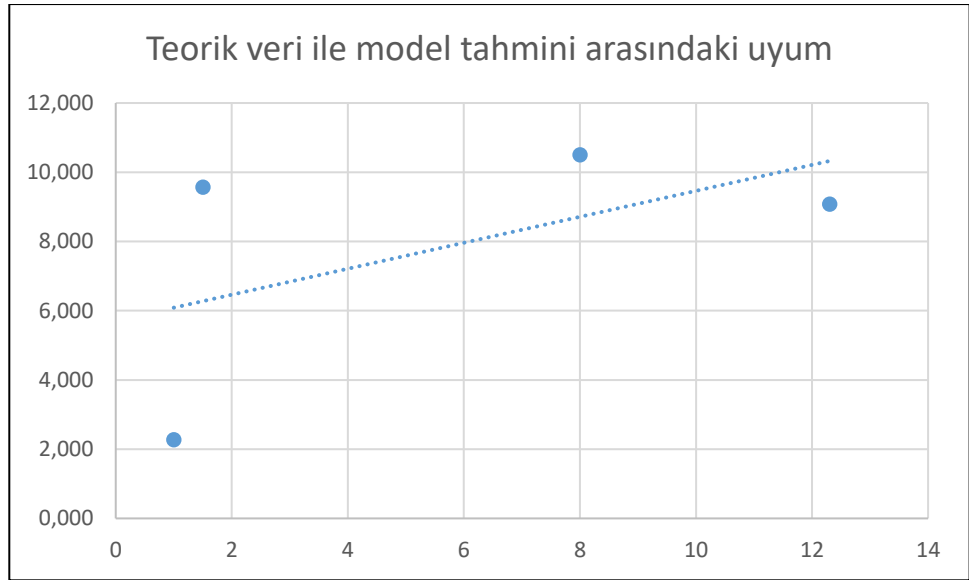
Buna göre sistem, ilk aşamada dört bağımsız değişkeni girdi olarak kabul ettikten sonra her biri için üyelik fonksiyonu atamıştır.

Üyelik fonksiyonu sayısının atamasını verilerin oluşturduğu küme sayısına göre model kendisi belirlemiştir. Sonraki aşamada oluşturulan her bir üyelik fonksiyonu için 21 kural oluşturulmuş ve her bir kuraldan bir değer üretilmiş ardından elde edilen çıktılar tek bir çıktı değerine dönüştürülmüştür.

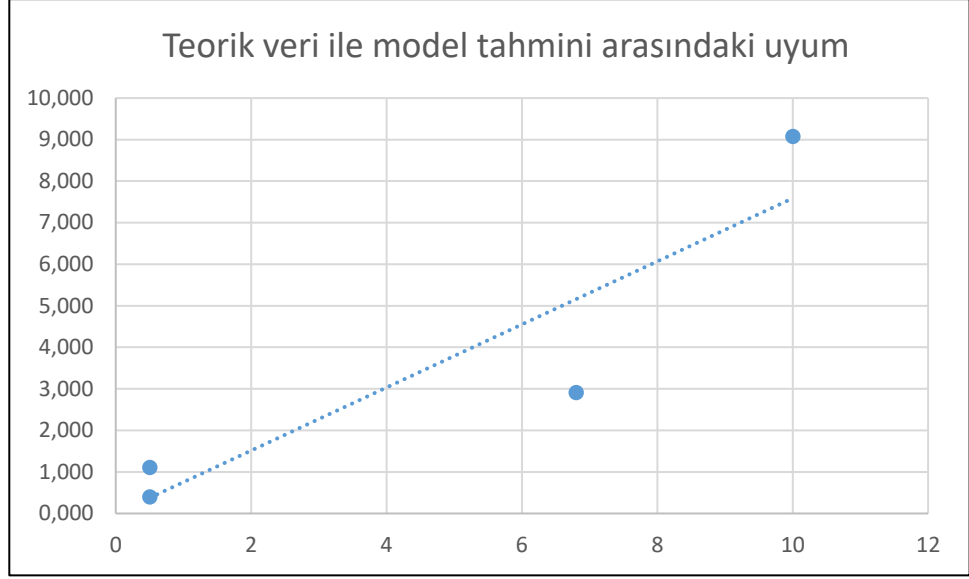
Aşağıda yer alan şekil 6.10'de eğitim veri setine ait model ve teorik verilerin karşılaştırma grafiği yer almaktadır, burada x ekseni teorik veriler y ekseni ise modele ait verilerdir.



Şekil 6.10: C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin eğitim ölçüm grafiği.



Şekil 6.11: C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin test ölçüm grafiği.



Şekil 6.12: C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin kontrol ölçüm grafiği.

C, Mp, Mw, T modeli Tablo 6.6' dan anlaşılacağı gibi eğitim için R^2 değeri iyi olsa da test için R^2 değeri iyi sonuçlanmamıştır, bunun sebebi yeterli verinin olmamasıdır bu nedenle test verilerine kontrol verileri de eklenip tekrar model oluşturulmuştur, modelin hata sonuçları aşağıdaki gibidir.

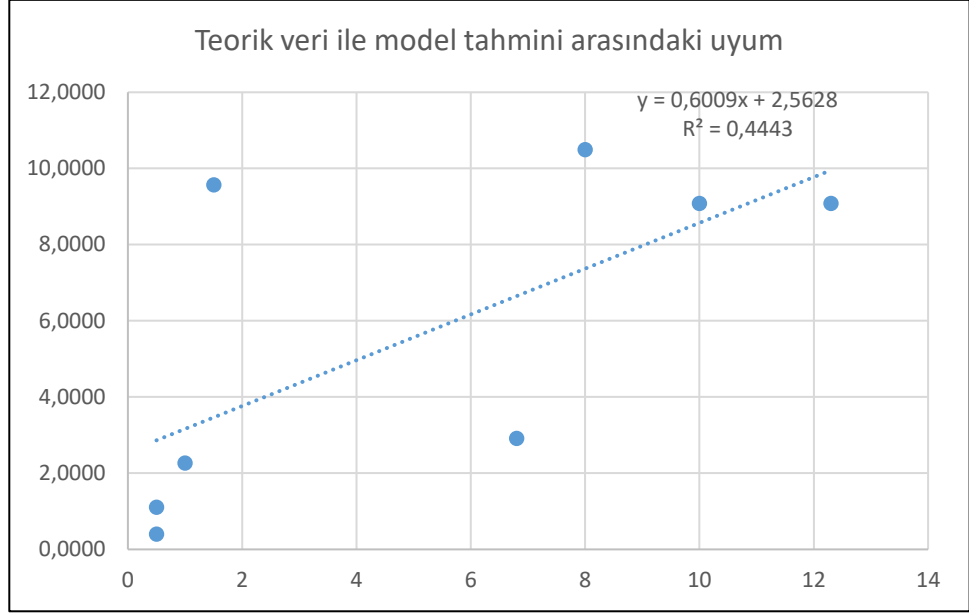
Tablo 6.7: Test verileri arttırılmış ağı RMSE türünden eğitim hataları.

Girdi Değişkenleri	Etki aralığı	Eğitme	Kontrol	Test
C, Mp, Mw, T	0,05	$3,5857e^{-05}$	2,0153	3,7577
	0,1	$4,6875e^{-05}$	2,0154	3,6906
	0,15	$5,7726e^{-05}$	2,0215	3,5282
	0,2	0,0026272	7,6266	8,5759
	0,3	0,0011389	53,6307	74,426
	0,4	0,011982	214,849	874,9138
	0,5	0,11155	1050,3401	881,4694
	0,6	0,050425	2926,3365	2405,0944

Tablo 6.7' de en düşük test hatası veren etki aralığı değerinin 0,15 olduğu tespit edilmiş ve bunun R^2 değeri tablo 6.8'de hesaplanmıştır.

Tablo 6.8: Test verileri arttırılmış ağın R^2 değerleri.

Girdi Değişkenleri	Etki aralığı	Eğitme R^2	Kontrol R^2	Test R^2
C, Mp, Mw, T	0,15	1	0,8331	0,4443



Şekil 6.13: Test verileri arttırılmış C, Mp, Mw, T girdilerine ait modelin test ölçüm grafiği.

7. SONUÇLAR

Yapay Sinir Ağları ve Bulanık Mantık metotları, iyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak selülozu çözme özelliğinin modellenmesinde kullanılmıştır.

İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak selülozu çözme tahmininde; katyonun zincir uzunluğu (C), erime noktası (Mp), moleküler ağırlık (Mw), deney sıcaklığı (T) girdi değişkenleri olarak, selülozun çözünürlüğü ise çıktı değişkeni olarak alınmıştır. Her iki yöntemde de tek girdili, iki, üç ve dört girdili olarak denemeler yapılmıştır.

YSA ile modelleme 3 girdi değişkeni (Mp, Mw, T) ve 4 girdi değişkeninin (C, Mp, Mw, T) kullanıldığı denemelerin sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Bu iki modeli daha iyi karşılaştırmak üzere, gizli tabakadaki nöron sayıları değiştirilerek modelleme çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.3 ve Tablo 6.4’ de verilmiştir. (Mp, Mw, T) değişkenli model için 10 nöron ile test R değeri 0.9660’dır. (C, Mp, Mw, T) değişkenli model durumunda ise uygun nöron sayısı 12 olup test R değeri 0.9812’dır. Bu iki model karşılaştırıldığında (C, Mp, Mw, T) R değeri daha fazla çıktığından daha iyi bir sonuç vermektedir.

Bulanık mantık ile modellemede her bir girdi için denemeler yapılmış ve Tablo 6.5’ deki değişkenlere göre RMSE hataları incelendiğinde Mp, Mw, T ve C, Mp, Mw, T değişkenleri, eğitim hatası en az olan ikili seçilmiştir ve etki aralığı 0,05 ile 0,15 de test hatası diğer etki aralıklarına kıyasla daha azdır o nedenle 0,05 ve 0,15 tesir değerlikleri dikkate alınarak R^2 değerleri tablo 6.6’daki gibi hesaplanmıştır. Modellerin R^2 değerlerine bakıldığında test için hesaplanan R^2 değerleri çok düşük çıkmasına rağmen eğitim için hesaplanan değerler 1 çıkmaktadır, bu durum modelin çok fazla eğitildiğini ve sonuçların ezberlendiğini göstermekle birlikte veri sayısının az olması da test değerlerinin düşük çıkmasına bir etken oluşturabilmektedir. Bu nedenle test veri sayısını arttırmak için test verilerine kontrol verileri de eklenerek yeni bir model oluşturulmuştur modelin R^2 değeri Tablo 6.8’ deki gibi çıkmıştır, bir önceki modele göre iyileşme gösterse de yeterli olmamıştır, veri sayısı yükseltilerek model daha sonraki çalışmalar için iyileştirilmelidir.

İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak selülozu çözme tahmininde YSA ve bulanık mantık ile modelleme karşılaştırıldığında YSA ile

yapılan modelleme sonuçlarının bulanık mantık ile yapılan modellemeden çok daha iyi sonuçlandığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Hina S., Zhang Y., Wang H., (2014), “Role of Ionic Liquids in Dissolution and Regeneration of Cellulose”, *Rev.Adv. Mater. Sci.* 40, 215-226.
- [2] Chowdhury Z., Zain S., Hamid S.B., Khalid K., (2014), “Catalytic Role of Ionic Liquids for Dissolution and Degradation of Biomacromolecules, Article in Bioresources”, *Article in Bioresources* 9(1), 1787-1823.
- [3] Isik M., Sardon H., Mecerreyes D., (2014), “Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials.”, *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 11922-11940.
- [4] Claus J., Sommer F. O., Krag U., (2018), “Ionic Liquids in Biotechnology and Beyond”, *Solid State Ionics*, 314, 119-128.
- [5] Sashina E. S., Kashirskii D. A., Busygın K. N., (2014), “Dissolution of Cellulose with Pyridinium-Based Ionic Liquids: Effect of Chemical Structure and Interaction Mechanism” *Cellulose Chemistry and Technology*, 50 (2), 199-211.
- [6] Olsson C., (2014), “Cellulose Processing in Ionic Liquid Based Solvents”, *Doktora Tezi, Chalmers University of Technology*.
- [7] Su W., 2012, “A Study of Cellulose Dissolution in Ionic Liquid – Water Brines”, *Yüksek Lisans Tezi, UMEA Üniversitesi*.
- [8] Verma C., Mishra A., Chauhan S., Verma P., Srivastava V., Quraishi M.A., Ebenso E., (2019) “Dissolution of Cellulose In Ionic Liquids and Their Mixed Cosolvents.”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13, 2352-5541.
- [9] Khupse N., Kumar A., (2010), “Ionic Liquids: New Materials With Wide Applications”, *Indian Journal Of Chemistry*, 49A, 635-648.
- [10] Swatloski R., Spear S., Holbrey J., Rogers R., (2002), “Dissolution of Cellose with Ionic Liquids”, *American Chemical Society*, 124, 4974-4975.
- [11] Ataseven B., (2013), “Yapay Sinir Ağları ile Öngörü Modellemesi”, *Dergipark*, 39, 101-115.
- [12] Öztürk K., Şahin M. E., (2018), “Yapay Sinir Ağları ve Yapay Zekâ’ya Genel Bir Bakış”, *Takvim-i Vekayi*, 6, 25-36.
- [13] Adıyaman F., (2007), “Talep Tahmininde Yapay Sinir Ağlarının Kullanılması”, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.

- [14] Karataş İ., (2018), “Bulanık Mantık ile Klasik ve Sembolik Mantık İlişkisi (Karşılaştırılması)”, European Journal of Educational & Social Sciences, 3, 2564-6621.
- [15] Üney İ., (2018), “Modern ve Klasik Optimizasyon Yöntemlerinin Entomolojide Yeni Bir Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [16] Kaya, D., Hasıloğlu, S., Bayramoğlu, M., Yeşilyurt, H., Ozok F., (2003), “A New Approach To Estimate Anthropometric Measurements By Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System”, International Journal of Industrial Ergonomics 32, 105-114.
- [17] Bandemer H., Gottwald S., (1995), “Fuzzy Sets Fuzzy Logic Fuzzy Methods with Applications”, 293, Wiley.
- [18] Keskenler M. F., Keskenler E. F., (2017), “Bulanık Mantığın Tarihi Gelişimi”, Dergipark Takvim-i Vekayi, 5, 1-10.
- [19] Web 1, (2017), <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty>, (Erişim Tarihi: 2017).
- [20] Web 2, (2021), <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html> (Erişim Tarihi: 2021).

ÖZGEÇMİŞ

Çağla KESKİN 1993 yılında İstanbul’da doğdu. 2011 yılında başladığı Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya ve Süreç Mühendisliğini bölüm birincisi olarak tamamladı. 2016 yılında mezun oldu. 2018 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2016 yılından itibaren madeni yağ sektöründe çalışmaktadır.