

T.C  
SAKARYA UNIVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESNEK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE POLİMER  
İÇERİKLİ MEMBRANLARDA Cr(VI) GİDERME  
VERİMİNİN TAHMİN EDİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Muhammad YAQUB**

**Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Enstitü Bilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Beytullah EREN**

**Haziran 2016**

T.C  
SAKARYA UNIVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESNEK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ İLE POLİMER  
İÇERİKLİ MEMBRANLARDA Cr(VI) GİDERME  
VERİMİNİN TAHMİN EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Muhammad YAQUB

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
Enstitü Bilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Beytullah EREN

Bu tez 23.06.2016 tarihinde inceleme kurulunun Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr.  
Beytullah EREN  
Jüri Başkanı



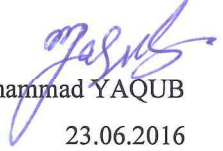
Doç. Dr.  
Emrah DOĞAN  
Jüri Üyesi



Doç. Dr.  
Volkan EYÜPOĞLU  
Jüri Üyesi

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

  
Muhammad YAQUB

23.06.2016

## ÖNSÖZ

Öncelikle çalışmamın başından itibaren bana desteğini, rehberliğini ve teşviklerini esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Beytullah EREN'e en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmamızda kullanılan deneysel verileri sağlayan Sayın Doç. Dr. Volkan Eyüpoğlu'na da özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin geliştirilmesi için değerli katkılarda bulunan Sayın Prof. Dr. Saim Özdemir ve Doç. Dr. Emrah Doğan'a da ayrıca minnettarım.

Kardeşim Ali Can Yenice'ye yardımları, destekleri ve dil konusundaki teşvikleri için teşekkür ederim. Dostlarım Muhammad Qasim Chaudhry ve Faris Bin Sajjad'a da kıymetli yardımları ve destekleri için ayrıca teşekkür borçluyum.

Çalışmamıza finansal destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK, Proje No: TBAG-112T806), müteşekkirim.

Son olarak, her zaman bana destek olan ve çalışmalarım konusunda beni teşvik eden aileme minnettar olduğumu ifade etmek isterim.



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Çerçeve.....	1
1.2. Tezin Amacı.....	3
1.3. Tezin Ana Çerçevesi.....	3
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR İNCELEMESİ.....	4
2.1. Sıvı Membranlar.....	4
2.1.1. Sıvı membranların (SM) sınıflandırılması.....	6
2.1.2. Taşıma mekanizması.....	7
2.1.2.1. Basıt taşıma.....	7
2.1.2.2. Kolaylaştırılmış veya taşıyıcı aracılı taşıma.....	8
2.1.2.3. Yan yana ve karşı karşıya taşıma.....	9
2.1.2.4. Aktif taşıma.....	9
2.1.3. Polimer içerikli membran.....	9
2.1.3.1. PİM'in genel tanımı.....	9
2.1.3.2. Polimer matriksler.....	10
2.1.3.3. Ekstraktant.....	11

2.1.3.4. Plastikleştirici .....	13
2.1.4. PİM'deki taşıma mekanizması .....	14
2.2. Tahmin Modelleri .....	14
2.2.1. Yapay sinir ağları (YSA) .....	15
2.2.1.1. YSA Genel Yapısı .....	15
2.2.2. Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem (ASBİS) .....	18
2.2.2.1. Genel .....	18
2.2.2.2. Bulanık mantığın temeli .....	18
2.2.2.3. ASBİS yapısı .....	20
2.2.3. Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) Modeli .....	22
2.3. Modelin Performansının Değerlendirilmesi .....	22
2.4. Duyarlılık Analizi .....	23

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD .....	25
3.1. Deney Seti ve Veri Hazırlama .....	25
3.1.1. Polimer içerikli membranlar .....	25
3.1.2. Veri toplama ve deneysel kurulum .....	25
3.2. Modelleme Teknikleri .....	26
3.2.1. Yapay sinir ağları ile modelleme .....	27
3.2.1.1. Yapay sinir ağları (YSA) .....	27
3.2.1.2. YSA mimarisinin oluşturulması .....	27
3.2.1.2. Öğrenme algoritması seçimi .....	27
3.2.1.2. Transfer fonksiyonu seçimi .....	29
3.2.1.2. Gizli katman ve işlem elemanı sayısı .....	29
3.2.2. Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem Modellemesi .....	30
3.2.3. Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli .....	31
3.3. İstatistiksel Performans Kriterleri .....	31
3.4. Duyarlılık Analizi .....	32

BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR.....	34
4.1. Deneysel Veriler .....	34
4.2. Modelleme Sonuçları .....	35
4.2.1. YSA model sonuçları .....	35
4.2.1.1. YSA mimarisinin belirlenmesi.....	35
4.2.2. ASBİS model sonuçları.....	37
4.2.2.1. Uygun ASBİS modelinin belirlenmesi .....	37
4.2.3. Çoklu doğrusal regresyon .....	38
4.3. Tahmin Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	38
4.4. Duyarlılık Analizi.....	39
4.5. YSA, ASBİS ve ÇDR Tahmin Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	42
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	44
KAYNAKLAR .....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	56

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASBİS	: Adaptif sinirsel bulanık ilişkisel sistem
BR	: Bayesian regularization
Cr(VI)	: Hekzavalan krom
Cr(III)	: Trivalan krom
ÇDR	: Çoklu doğrusal regresyon
DA	: Duyarlılık analizleri
İBGY	: İleri besleme geri yayılım
KOKH	: Kök ortalama kare hatası
LMA	: Levenberg-Marquardt algoritması
OMH	: Ortalama mutlak hata
ÖKG	: Ölçekli konjuge gradient
PİM	: Polimer içerikli membran
R <sup>2</sup>	: Regresyon katsayısı
SM	: Sıvı membran
SSE	: Sıvı sıvı ekstraksiyon
WHO	: Dünya sağlık örgütü
YSA	: Yapay sinir ağlar

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sıvı Membranın Sınıflandırılması (A), Büyüklük (BLM), (B) emülsiyon (ELM) (C) (hareketsiz) destekleme (DSM), F kaynak veya besleme aşaması, E sıvı membran ve R alıcı aşamadır. ....	6
Şekil 2.2. Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları.....	8
Şekil 2.3. PVC, CTA and PVDF-HFP polimerler yapısı [65] .....	10
Şekil 2.4. Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları [65] .....	13
Şekil 2.5. Bir sinir hücrenin (nöron) genel yapısı. ....	16
Şekil 2.6. Tipik bir YSA mimarisi .....	17
Şekil 2.7. ASBİS şematik diyagramı.....	19
Şekil 2.8. ASBİS şematik yapısı [100].....	20
Şekil 3.1. Deneysel sistem kurulumu.....	26
Şekil 3.2 Tipik bir ileri besleme geri yayılım YSA mimarisi .....	28
Şekil 4.1. Nöron sayısı karşılığında KOKH.....	36
Şekil 4.2. Optimum YSA mimarisi.....	37
Şekil 4.3. Bir parametre dışarda bırak tekniği sonuçları (a) zaman, ekstaraktant tipi ve oranı (b) film kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı. ....	41
Şekil 4.4. YSA, ASBİS ve ÇDR test sonuçların karşılaştırma.....	42
Şekil 4.5. (a) YSA (b) ASBİS (c) ÇDR öğrenme verinin deneysel ve tahmini sonuçları ve (d) YSA (e) ASBİS test verinin sonuçları .....	43

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan YSA öğrenme algoritmaları.....	28
Tablo 3.2. Üye fonksiyonlarının değerlendirilmesi .....	30
Tablo 4.1. Model değişkenlerinin istatistiksel verileri (n=460).....	35
Tablo 4.2. Eğitim algoritmasının değerlendirilmesi .....	35
Tablo 4.3. ASBİS modelinin en iyi sonuçları .....	38
Tablo 4.4. YSA ve ASBİS modellerinin verimliliği giderme tahmininde kullanılan istatistiksel ölçütlerin değerlendirilmesi .....	39
Tablo 4.5. Parametreleri birer birer ekleme tekniği performans sonuçları ..	40
Table 4.6. Bir parametre dışarıda bırak tekniği performans sonuçları.....	40
Tablo 4.7. Yüzde (%) katkı tekniğinden elde edilen performans sonuçları..	49

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yapay Sinir Ağları, Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem, Krom, Giderme Verimi, Duyarlılık analizi.

Bu çalışmada Yapay Sinir Ağları (YSA) ve Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem (ASBİS) gibi esnek hesaplama yöntemleri ve Çoklu doğrusal regresyon (ÇDR) yöntemi kullanılarak Polimer İçerikli Membranlar (PİM) ile sulu çözeltilerden Cr(VI) ağır metali giderim veriminin tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında üç ayrı modelin (YSA, ASBİS ve ÇDR) tahmin kabiliyetlerinin ve performanslarının karşılaştırılması yapılmış ve bu yöntemlerin Cr(VI) giderme verimi tahmini amacıyla kullanılabilirliği test edilmiştir.

Bu amaçla PİM kullanılarak farklı işletme şartları altında (zaman, ekstraktant tipi ve oranı, membran kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı) Cr(VI) giderimi deneylerinden elde edilen 460 adet deneysel veri seti modelleme çalışmasında kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar YSA, ASBİS modeli ve ÇDR tekniklerinden elde edilen sonuçlar ile Kök Ortalama Karesel Hata (KOKH), Ortalama Mutlak Hata (OMH) ve Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) performans kriterlerine göre karşılaştırılmıştır. Ayrıca çalışmada her bir işletme parametresinin Cr(VI) giderme verimi üzerindeki etkisini incelemek için farklı yöntemler kullanılarak duyarlılık analizi (DA) yapılmıştır.

YSA, ASBİS ve ÇDR modellerin sonuçları için KOKH sırasıyla 0,00556, 0,00924 ve 0,0232 ve OMH 0,00163, 0,00493 ve 0,0148 olarak bulunmuştur. Ayrıca YSA ve ASBİS modeli sonuçları için Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla 0,973, 0,867 elde edilirken ÇDR için 0,242 elde edilmiştir. Performans sonuçlarına göre Cr(VI) giderim verimi tahmininde YSA tabanlı tahmin modelinin en iyi sonuçları verdiği, ASBİS yaklaşımının ise kabul edilebilir sonuçlar verdiği, ancak ÇDR yönteminin ise tahmin performansının çok düşük olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, Esnek Hesaplama Yöntemlerinin (YSA ve ASBİS) Polimer içerikli membranlarda Cr(VI) giderim verimi tahmininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan duyarlılık analizi (DA) sonuçlarına göre en önemli işletme parametrelerinin; ekstraktant tipi, zaman, film kalınlığı, plastikleştirici tipi olduğu ve giderim verimi üzerindeki katkı yüzdelерinin sırasıyla % 33,61, % 26,85, % 21,07 ve % 8,917 olduğu tespit edilmiştir.

# **PREDICTION OF POLYMER INCLUSION MEMBRANES Cr(VI) REMOVAL EFFICIENCY BY USING SOFT COMPUTING TECHNIQUES**

## **SUMMARY**

Keywords: Artificial Neural Network, Adaptive Neuro Fuzzy Inference System, Chromium, Removal efficiency, Sensitivity Analysis.

In this study Polymer Inclusion Membranes (PIM) Cr(VI) removal efficiency is predicted by applying soft computing techniques including, Artificial Neural Network (ANN), Adaptive Neuro Fuzzy Inference (ANFIS) models and Multiple Linear Regression (MLR) technique. The target study organized to scientifically monitor the performance of three predictive models named as ANN, ANFIS and MLR were mutually compared for estimation of PIM Cr(VI) removal efficiency.

The 460 experimental data sets were obtained from PIM based Cr(VI) removal experiments by changing the parameters, such as; time, membrane thickness, plasticizer type and rate, extractant type and rate. The results of ANN, ANFIS model and MLR technique were compared in accordance with statistical performance criteria, such as; Root Mean Square Error (RMSE), Mean Absolute Error (MAE), Coefficient of Determination ( $R^2$ ). Furthermore, Sensitivity Analysis was also computed to investigate the effect of each input on PIM Cr(VI) removal efficiency.

The performance criteria of models evaluated including, RMSE 0.00556, 0.00924, 0.0232 and MAE 0.00163, 0.00493 and 0.0148 while  $R^2$  was noted as 0.973, 0.867 and 0.242 for predicted results of ANN, ANFIS and MLR respectively. According to performance criteria ANN is the best prediction model for PIM Cr(VI) removal efficiency, ANFIS are also acceptable but MLR results are very poor due to complex and nonlinear nature of data sets.

Results showed that soft computing techniques (ANN and ANFIS) prediction model is best due to close matching of predicted and experimental results to estimate the PIM Cr(VI) removal efficiency. In this study sensitivity analysis demonstrated that extractant type; time; film thickness; and plasticizer type, counted as major operating parameters having 33.61%, 26.85%, 21.07% and 8.917% percentage contribution, respectively.



# BÖLÜM 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Çerçeve

Ağır metaller, tüm dünyada ciddi bir su kirliliğine sebep olmaktadır [1], [2]. Ağır metaller, metal cilalamada, deri tabaklamada, akımla kaplamada, tekstil endüstrisinde ve kromat hazırlamada yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Yapılan çalışmalarda gıda maddelerinde su veya toprak kökenli olarak, civa, krom, ve kadmiyum gibi ağır metal içerikleri tespit edilmiştir. Bu ağır metaller, çeşitli besinler yoluyla insanlara ulaşmaktadır. İnsan vücuduna ulaşan miktarlara göre bu zararlı kimyasallar sessizce ölüme yol açabilecek klinik hastalıklara sebep olmaktadır [4]. Örneğin, ağır metallerin toksik seviyesi, akciğerler, böbrek, karaciğer gibi insanların hayati organlarına zarar verebilir veya belirli koşullarda insanın zihinsel ve sinir sistemi aktivitelerini, enerji seviyelerini ve kan değerlerini düşürebilir [5], [6].

Krom suda yaygın olarak heksavalan krom (Cr(VI)) ve trivalan krom (Cr(III)) şeklinde iki oksidasyon durumuyla bulunmaktadır [7], [8]. Hem Cr(III) hemde heksavalan krom Cr(VI) doğada bulunmalarından dolayı çevre üzerinde önemli bir negatif etkiye sahiptirler. Ancak Cr(VI), Cr(III)'den yüz kat daha fazla zehirli bir içeriğe sahiptir [9]. Cr(VI), tekstil boyamada, deri tabaklamada, metal alaşımlarda, metal elektroliz ve ahşap koruyucular da dahil olmak üzere farklı endüstriyel uygulamalarda kullanımı sonucu atık sularda yaygın bir şekilde kirletici olarak karşımıza çıkmaktadır. Farklı krom türlerini barındıran atık sularda mevcut olan krom bileşikleri bu suların deşarjı veya sızıntısı sonucu çevreye salınmaktadır [10], [11], [12]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sudaki Cr(III), Cr(VI) içeriklerinin toplam seviyesi 2 mg/l altında olması önerilirken Cr(VI)'ü 0,05 mg/l olarak kısıtlamaktadır [13]. Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı Cr(VI)'nın insanlarda kanserojen etkilere sebep olduğu ve  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  gibi Cr(VI) türü ağır metal gruplarının aşırı derecede zehirli olduğunu tespit etmiştir [14], [15].

Cr (VI) oldukça zehirlidir ve 2-5 g çözelti halindeki ağızdan alınan dozlar, yetişkin bir insan için ölümcül olabilmektedir [16]. Yapılan bir araştırma Cr(VI)'nın yutulması durumunda karaciğer ve böbreklere zarar verdiğini ve akciğer kanserine sebep olabildiğini göstermiştir [17]. İnsan vücudundaki Cr(VI)'nın detoksifikasyonu sırasında Cr(VI), Cr(III) dönüştürülmekte ve bu da vücuttaki Cr(III) seviyesinin artışına sebep olmaktadır [16].

Cr(VI) genetik materyaller (DNA, RNA) üzerindeki mutasyona sebep olan yapısından ve oksidatif özelliklerinden dolayı bilim çevresinde önemli ölçüde ilgi çekmektedir [17]. Cr(VI)'nın oksidatif özelliği (örneğin, DNA ve RNA gibi) ve genetik materyal üzerindeki mutajenik etkisi bilim adamları tarafından yüksek ilgi görmüştür. Bu nedenle, su ve atıksulardan Cr(VI) giderme çalışmaları ya da konsantrasyon azaltma işlemleri yakın geçmişte önemli ölçüde araştırılan konulardan biri olmuştur [18], [19], [20].

Son yıllarda yapılan çalışmalardaki çeşitli teknikler, endüstriyel atık sulardan krom bileşiklerini gidermede kullanılmıştır. Örnek olarak atıksulardan Cr(VI)'yı gidermek için kimyasal indirgeme ve çökeltme [21], [22] iyon değişimi [23], elektrokimyasal çökeltme [24], çözücü ekstraksiyonu [25] ve membran ayırma yöntemleri uygulanmıştır [26], [21].

Yukarıda belirtilen krom giderme işlemleri düşük konsantrasyonlar hem ekonomik değil hemde düşük verimlidir. Günümüzde sıvı membran araştırmaları, sıvı çözeltilerdeki ağır metalleri gidermek için etkin bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Sıvı membranlar kullanılarak atıksulardaki kirleticilerin giderilmesinde optimum membran işletme şartlarının belirlenmesi giderim verimi açısından büyük önem arz etmektedir. Optimum işletme şartları deneysel olarak belirlenebilirken geçmişte elde edilmiş deneysel veriler mevcut olduğunda çeşitli modelleme teknikleri kullanılarak da belirlenebilmektedir. Günümüzde doğrusal olmayan kompleks sistemlerin modellenmesinde esnek hesaplama yöntemleri (Yapay Sinir Ağları (YSA), Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem (ASBİS)) yaygın olarak kullanılmaktadır.

## 1.2. Tezin Amacı

Bu çalışmada, Polimer İçerikli Membranlar (PİM) kullanılarak farklı işletme şartları altında sıvı çözeltilerden Cr(VI) gideriminden elde edilen deneysel veriler kullanılarak esnek hesaplama yöntemleri ile Cr(VI) giderim veriminin tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

- 1) İlk olarak PİM kullanılarak Cr(VI) giderme veriminin tahmin edilmesinde YSA ve ASBİS modellerinin kullanılabilirliği test etmek.
- 2) YSA, ASBİS modelleri ve Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) yönteminden elde edilen sonuçların çeşitli performans kriterlerine göre karşılaştırılması ile en iyi tahmin modeli/yöntemini tespit etmek.
- 3) Üç farklı Duyarlılık analizi yöntemini kullanarak PİM'deki en önemli işletme parametrelerini belirlemek.

## 1.3. Tezin Ana Çerçevesi

Bölüm 1 çalışmanın giriş kısmını ifade etmektedir.

Bölüm 2 özel olarak PİM'e yoğunlaşarak sıvı mebran hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Bu bölüm ayrıca esnek hesaplama yöntemlerinden olan YSA, ASBİS ve bunun teorilerini ortaya koymaktadır ve bu yöntemlerin temel öğeleri, eğitim verileri üretimi ve eğitim işlemleri detaylı olarak anlatılmaktadır. Bu bölümde ayrıca istatistiksel ÇDR tekniğini de detaylandırılarak bahsedilmiştir.

Bölüm 3 materyal ve metot kısımlarını kapsamakta ve çalışmada kullanılan tekniklerin öndeğerlendirmesini yaparak deney veri seti hakkında kapsamlı bilgiler sunmaktadır.

Bölüm 4'te yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirmektedir.

Bölüm 5'de tezin sonuçları ve gelecekte bu alanda yapılacak çalışmalar için öneriler sunmaktadır.

## **BÖLÜM 2. LİTERATÜR İNCELEMESİ**

### **2.1. Sıvı Membranlar**

Genellikle, boyut, hız veya moleküler afiniteye bağlı olarak iki fazı birbirinden ayıran yarı geçirgen seçici bariyer membran olarak bilinir. Ayırma işlemi karışımın bir bileşeni farklı bir büyüklükte olduğunda veya karışım bileşenlerinden birinin zardan daha hızlı hareket etmesinden dolayı gerçekleşir. Tasarımının ve işletmesinin basitliği, modüler şekilde büyütülebilirliği, ve daha az enerji gereksinimi ile çevresel problemlere karşı güvenilirliği gibi karakteristik özellikleri endüstriyel uygulamalar için membranlar temelli prosesleri ideal kılmaktadır [27].

Ticari olarak inorganik ve polimerik membranlar gaz ayrımları, su arıtma, partikül ve makromolekül ayrımları dahil olmak üzere çeşitli amaçlar için sık sık kullanılmaktadır [27], [28], [29]. Membranlar geleneksel tanımlamalara göre polimer filmlerden yapılmış ve aynı zamanda sıvı mebranlara (SM) kadar uzanan çeşitli seçici yarı geçirgen faz ayırıcı olarak tanımlanmaktadır [30], [31].

Sıvı membran proseslerinde de besleme (donör) ve sıyırma (akseptör) çözümler birbirleri ile karışmayan sıvı bir yarı geçirgen seçici bariyer olarak iki sulu faz arasında işlev yapmaktadır [27], [32], [33]. Son zamanlarda, SM'ler yoğun olarak analitik inorganik ve organik kimya alanlarında ilgi odağı olmuşlardır. Kimya mühendisliği, biyoteknoloji, biyomedikal mühendislik ve atık su arıtmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gaz ayrımları, değerli bileşiklerin geri kazanılması ve toksik metallerin giderilmesi, organik bileşiklerin uzaklaştırılması, fermantasyon ürünlerinin geri kazanımı ve diğer bazı biyolojik sistemlerde uygulamaktadır.

SM proseslerinde besleme fazı, membran fazı ve sıyırma faz olmak üzere üç temel bulunmaktadır. Ayrıca besleme yada dış fazdaki metal ya da diğer bileşenler ve membran fazdan ayrılmayı sağlayacak bir sıyırma fazı vardır. Sıyırma aşaması aynı

zamanda iç faz da denilen ve membranda tutulan metalin içerisine geçeceği yani membrandaki metalin sıyrılacağı çözüldür. Geçirgenlik besleme faz ile sıyırma fazları arasındaki taşınacak bileşenin kimyasal potansiyel farkından kaynaklanmaktadır [27]. SM'lerdeki taşıma süreci sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE) prosesine benzer şekilde yürütülmektedir.

Bu proste sulu fazda çözülmeyen bir ekstratant (taşıyıcı) kullanılmaktadır. Birçok durumda, besleme ve sıyırma çözümleri sulu, membran faz organik olmaktadır. Çok nadir durumlarda bu yapılandırma ters de olabilir. Destekli sıvı membranlardaki inorganik ya da polimerik mikro-gözenekli destek sıvı membrana destek amacıyla kullanılan bir zar kullanılmaktadır [27].

Sıvı membranlarda çözünen taşıma için genellikle kabul edilen fenomen çözünme-difüzyon olarak bilinmektedir. Bu fenomene göre, çözünen türler sıvı membran içinde çözülür ve konsantrasyon gradyanına karşı zardan diğer faz içerisine difüzenmektedir. Her çözünen madde için sıvı membran içerisinde farklı bir çözünürlük değerine ve difüzyon katsayısına sahiptir [27], [33]. Sıvı membran proseslerindeki seçicilik taşıyıcı olarak adlandırılan bir mobil ajan ile sağlanmaktadır.

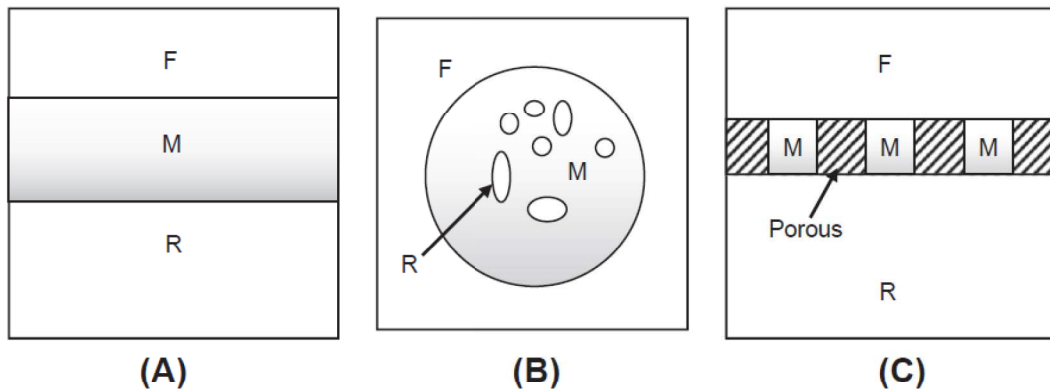
Membran aşamasında kompleks oluşumu çözünen ve taşıyıcının hızlı bir reaksiyonu ile gerçekleşir ve bu kolaylaştırılmış veya taşıyıcı destekli sıvı membran prosesi olarak adlandırmaktadır. Çoğunlukla SM'lerdeki taşımanın kolaylaştırılması için farklı iyonların ters taşıma veya ortak akım taşıma teknikleri kullanılmaktadır. Sıvı membranlardaki çözünenin membrandan taşınması için enerji gereksinimi neredeyse yok denecek kadar azdır. Sıvı membran sistemlerinin genel özellikleri konu kapsamlı teorik ve deneysel araştırma çalışmaları günümüzde hâlâ devam etmektedir. SM'lerin bazı yaygın özellikleri aşağıda verilmektedir [30];

- 1) SM'lerin prosesinde ayırma kimyasal potansiyel gradyan üzerinden gerçekleşmektedir ve bu proses bir denge prosesi değildir.
- 2) SM'ler oldukça yüksek seçicilik değerlerine sahiptirler ve endüstriyel ölçeklendirme esneklikleri oldukça fazladır.

Genellikle konsantrasyon gradyanı temelinde çalışan membran proseslerinde çözünen maddenin kimyasal potansiyel farkı geçirgenlik için itici güçtür. Pratik olarak pekçok farklı endüstriyel alanlarda uygulamak üzere SM ayırıştırma süreçleri kullanılmaktadır [34]. Çoğunlukla endüstriyel membranların teknolojik gelişimi daha çok geri dönüşüm ile ilişkilidir ve genel olarak ürün kalitesi ve tesis yoğunluğu bakımından önemli faydaları vardır.

### 2.1.1. Sıvı membranların (SM) sınıflandırılması

Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar üç sınıfa ayrılabilir; Şekil 2.1'de göstermektedir, yığın sıvı membran (YSM), Destekli veya hareketsiz sıvı membran (DSM) ve emülsiyon sıvı membranlar (ELM).



Şekil 2.1. Sıvı Membranın Sınıflandırılması (A), Büyüklük (BLM), (B) emülsiyon (ELM) (C) (hareketsiz) destekleme (DSM), F kaynak veya besleme aşaması, E sıvı membran ve R alıcı aşamadır.

DSM kararlılık parametrelerinin iyileştirilmesi için geliştirilmiş olan sıvı membranlar polimer içerikli membran (PİM) [35] olarak adlandırılır ve nispeten yeni bir prosestir. Bu membranlar, jel sıvı membran (JSM) [36], [37] iyon değiştirme membranları (İDM) [38] plastikleştirilmiş polimer membranlar (PPM) [27] olarak da literatürde adlandırılmaktadır. Yukarıda belirtilen teknolojileri, SLM'ler modifikasyonları olarak incelenmiştir ancak bu tez kapsamında polimer içerikli membranlar incelenmiştir.



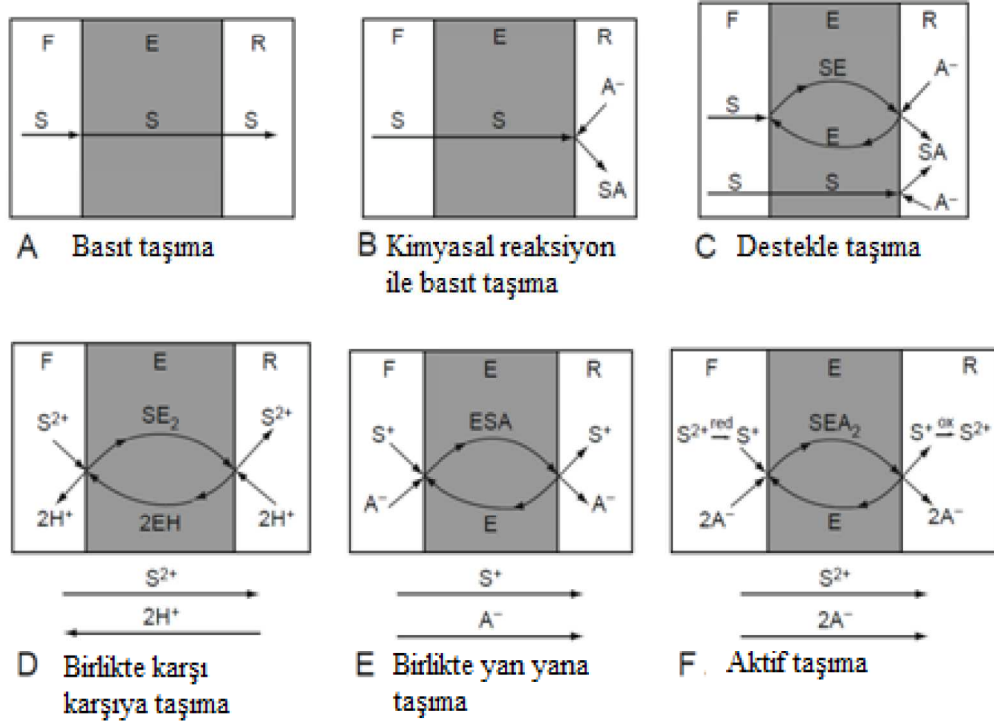
### 2.1.2. Taşıma mekanizması

SM proseslerinde bir çözünenin taşınması için ilgili ayırma mekanizması (kimyasal reaksiyonlar olan ya da olmadan) hedef maddenin difüzyon bir fazdan diğer faza difüzyonudur [39], [40], [41]. SM'de taşıma kinetik kimyasal değişiklikler ve/veya geçirgenlik oranı ile kontrol edilebilmektedir. Hatta basit bir SM'deki taşımada, nötr moleküller birbirine karışmayan iki fazın arasında paylaştırılmakta ve çözünen madde kendi çözünme ortamına kimyasal değişim yoluyla gitmektedir.

Yeni koordinasyon bileşiğinin, ayrışma ya da toplanma, farklı toplulaşma ve kimyasal etkileşimler ile geri dönüşümlü/geri dönüşümsüz oluşması mümkündür. Çoğu zaman çözünen türlerin daha farklı kimyasal değişiklikleri SM'de kullanılan iyon taşıyıcının kimyasal özellikleri ile meydana gelir. Bu kolaylaştırılmış veya taşıyıcı aracılı taşımadır [40], [30], [33]. Taşıma mekanizmalarına göre sıvı membranlar sınıflandırılabilir; şematik olarak Şekil 2.2.'de altı temel taşıma mekanizması göstermektedir.

#### 2.1.2.1. Basit taşıma

Şekil 2.2. A'da taşınım çözünenin fazlar içerisinde çözünürlüğüne neden olan SM'dengeçerken konsantrasyon dengeye ulaşır ve taşınım sonlanır. Bunun için çözünen madde sıvı membranlarla kimyasal reaksiyona girmemektedir ve besleme, sıvı membran ve sıyırma fazlarının aynı konsantrasyonda oldukları düşünülmektedir. Bir örnek olarak, bazı karboksilik ve amino asit [42], [43], fenol [44] taşınımı, xylene ve dekanol kullanılarak ilgili çalışmalarda sunulmuştur. Şekil 2.2. B'de gradiyent taşınım resim edilmiştir. Burada seçiciliği sıyırma çözeltilisinin bileşenleri sağlamaktadır. Bazı yazarlara göre kolaylaştırılmış taşınım bu süreç ile ilgilidir [45]. Diğer resmedilen taşınım modelleri diğer membran bazlı proseslere aittir.



Şekil 2.2. Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları, S çözünen çözelti; A Birlikte taşınan anyonlar; E sıvı membran, F besleme çözeltisi, sıvı membrandır ve R sıyrma çözelti; redüksiyon; ox oksidasyonu temsil etmektedir [27].

### 2.1.2.2. Kolaylaştırılmış veya taşıyıcı aracılı taşıma

SM'ler ile taşıyıcı destekli taşıma supra-moleküler kimyanın önemli uygulamalarından biridir. Bu tür taşınım kompleks oluşumu ve difüzyon ile yürütülmektedir. Taşınacak madde bir besleme-SM arayüzünde SM içerisinde kimyasal kompleks oluşturmak üzere sıvı zar içinde çözülmüş bir taşıyıcı ile reaksiyona girer. Bu kompleks Şekil 2.2. C'de belirtilen sıyrma fazı içerisine destek üzerinden difüzlenerak taşınır ve burada SM fazdan ayrılır. Kolaylaştırılmış taşıma böylece hızlandırılmış olur. Örneğin, literatürde taşıyıcı olarak kullanılan tri alkil fosfin sülfid fenol taşıma oranını ve hızını önemli ölçüde artırır [44].



### 2.1.2.3. Yan yana ve karşı karşıya taşıma

Birlikte karşı karşıya ve birlikte yan yana taşınım modelleri Şekil 2.2. D ve Şekil 2.2. E'de özetlenmiştir. Bu modele bağlı taşınım literatürde titanyum (IV)'ün düşük asiditede (pH 1) hibrid likit membran (HLM) sistemi ile taşınımı örnek olarak verilebilir [27]. Çalışmada Di- (2-etilheksil) fosforik asit (DEHPA) kuvvetli asidik bölgelerde besleme tarafında Ti (IV) 'iyonu ile reaksiyona girerek kompleks oluşturur ve besleme tarafından sıyırma tarafına geçiş sağlanır.

### 2.1.2.4. Aktif taşıma

Aktif taşıma Şekil 2.2. F'de şematize edilmiştir. Bu modelde taşınım membran arayüzleri üzerinde oksidasyon-redüksiyon, katalitik reaksiyonlar, biyokimyasal dönüşümler ile tahrik edilir. Bir kural olarak, bu son derece seçicidir: başka türlerin taşınımı bu tür taşınım modelinde oldukça düşüktür. Birçok durumda, SM'lerde kimyasal reaksiyonlar aktif taşıma modelinde geri dönüşümsüzdür. Ferrosen [46], [47] ile demir taşıma, tioeterler ile bakır taşıma [48] ile ve pikrat anyonları gibi taşıyıcılar bu alanda çalışılabilir.

### 2.1.3. Polimer içerikli membran

Polimer içerikli membranlar (PİM) sıvı membran ve endüstriyel uygulama için kapsamlı bir araştırma altında iyi bilinen bir türüdür. Bu çalışmada kullanılan veriler, "ağır metallerin seçici ekstraksiyonu için imidazolyum tuzları içeren polimer içerikli membranların üretimi karakterizasyonu ve taşınım verimlerinin yapay sinir ağları ile modellenmesi" başlıklı 112T806 nolu TÜBİTAK projesinden [49] alınmıştır.

#### 2.1.3.1. PİM'in genel tanımı

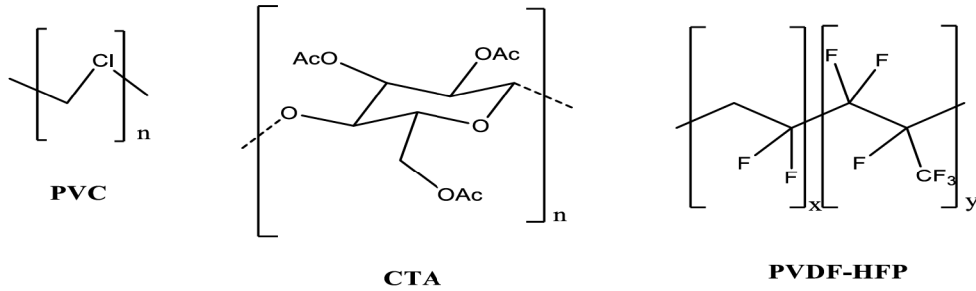
Polimer içerikli membranlar (PİM) yaygın olarak membran bazlı kimyasal sensör ve metal iyonlarının taşıma temelinde çalışmalar için kullanılmaktadır. Bu sınıf plastikleştirilmiş polimer matris içinde bir organik özütleyicinin fiziksel immobilizasyonu ile hazırlanır. Tipik bir PİM bileşenleri; membran matrisi baz

polimer, bu polimer ile uyumlu bir plastikleştirici ve iyonların veya bileşenlerin taşınmasını sağlayacak bir taşıyıcı (ekstraktant) molekülden oluşur.

PİM'lerin seçiciliği (sulu-zar arayüzünde iyonların bölme katsayısı) taşıyıcının kimyasal özelliği tarafından yönetilir, viskozite ve dielektrik sabiti gibi plastikleştiriciye ve ekstraktantaait fizikokimyasal özellikleri, iyonların taşınmasını güçlü bir şekilde etkilemektedir [50], [51], [52]. PİM'ler arasında çözünen (iyonları/molekülleri) maddeler difüzyon mekanizması üzerinden sabit membran alanından geçerler [53], difüzyon ile taşıma [54], yada membran bileşimine bağlı olarak [55], PİM'lerin hazırlanmasında noktalar aşağıda açıklanmıştır.

### 2.1.3.2. Polimer matrisler

Polimer matris PİM'in kullanım amacı mekanik açıdan destek sağlamaktır. Polivinildendiflorür (PVDF), polivinil klorür (PVC), selüloz triasetat (CTA), selüloz tribütirat (CTB), selüloz asetat (CA) ve teflon gibi polimerler ve bu polimerlerin kopolimerleri PİM'lerin hazırlanmasında da uygulanmaktadır [56], [57], [58]. PİM üretiminde uygun polimer çözücüler içerisinde polimerler çözülerek kullanılmaktadır. PVC, CTA ve PVDF-HFP polimerlerinin moleküler yapısı Şekil 2.3.'te verilmiştir [59].



Şekil 2.3. PVC, CTA and PVDF-HFP polimerler yapısı [59]

PİM yapısında destek maddesi olarak tercih edilen polimerler çoğunluklaısıyla yumuşayıp elastikleşen termoplastiklerdir. Polimerler polimer zincirlerden oluşur ve bu zincirler arasında polimerin moleküler yapısında çapraz bağlı içerikler bulunmamaktadır. Optimal bir çözücüde polimerler çözüldüklerinde polimer zincirleri ayrılmaktadır.

Polimer zincirlerindeki kimyasal bağ ve molükeler arası etki termoplastik bir polimerin mekanik ve termodinamik dayanıklılığını belirlemektedir [60]. Polimerler hem membran üzerinde mekanik olarak destek sağlamakta hem de membrandaki metal iyonunun taşınmasında etkilidir. Polimerin yığınlanabilme özellikleri bu açıdan önemli bir unsurdur. Polimer yapı içerisindeki kristal ve amorf bölgeler her termoplastik polimerde bulunmaktadır.

Polimerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) arttıka; membran daha katı ve camsı hale gelmektedir. Bu safhada polimer zincirlerinin konformasyonunu değiştirmek daha da zorlaşmaktadır [61]. Bu durum PİM proseslerinde karşılaşılmak istenmemektedir çünkü bu membrandaki metal iyonun taşınımının azalmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı PİM'ler üretilme aşamasında plastikleştirici madde konulmaktadır. Plastikleştiriciler polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını düşürmesinden dolayı bu durum esnek membranların oluşmasına imkan vermektedir [33].

### 2.1.3.3. Ekstraktant

PİM'lerde taşınım meselesi bir kompleksleştirici ajan veya iyon değiştirici molekül üzerinden yapılmaktadır. Bunlar membran içerisinde çözünmekte ve hedef bileşiği B/M arayüzeyinden alıp M/S ara yüzeyine taşımaktadır [62]. Bazik, asidik, şelatlaştırıcı, nötral veya solvasyon, makrosiklik ve makromoleküler olarak isimlendirilen ekstraktantların hemen hemen tamamı PİM'lerde uygulanabilmektedir [63].

Literatürdeki birçok araştırmada ticari olarak satılan solvent ekstraksiyon reaktifler tercih edilirken son zamanlarda yeni sentezlenmiş reaktiflerin uygulandığı da gözlenmektedir [64]. PİM işleminde besleme ve sıyırma çözeltileri ile PİM arayüzeylerinde oluşan reaksiyonlar, solvent ekstraksiyon prosesi ile benzerdir. Fakat iki sistem arasındaki temel ayrım, hedef molekülün membran içerisinde taşınımıdır. Bu da PİM çalışmalarının yoğunlaştığı konu olmaktadır [65], [66].

PİM araştırmalarının temel konusu hedef molekülün membran içerisindeki akışını azami seviyeye ulaştırmak ve ekstraksiyon verimi ve seçiciliğini solvent ekstraksiyondaki seviyeye taşımadır. PİM'deki taşınım olayına taşıyıcı ve hedef molekülün fizikokimyasal içerikleri, besleme ve sıyırma fazlarının özellikleri direk olarak etki eder [67], [68].

Membran seçiciliğinin yanı sıra taşıma etkinliği de PİM için önemli bir unsurdur. Taşıyıcının molekül yapısı, hedef znenin membrandan taşınma hızını açık bir Şekilde etkilemektedir. Örneğin Walkowiak ve arkadaşları [69], simetrik (alkil)-dibenzo-16-crown-5-oksiasetik asit içeren PİM'den metal katyonlarının taşınmasıyla ilgili çalışmalarında en fazla akının 9 karbonlu alkil yapısının taşıyıcı olarak kullanıldığı çalışmada elde edildiğini, alkil zinciri uzayıp kısaldığı taşıma etkinliğinin azaldığı ortaya konulmaktadır [69].

Taşıyıcının moleküler yapısı, kompleksleştirme ve taşıma proseslerini içeren membran seçiciliği için en önemli unsurdur [70]. Taşıyıcıların moleküler yapıları spesifik seçicilik için en önemli özelliktir [71]. Bazik ve nötr taşıyıcılar, metallerde genel olarak düşük seçiciliktir [72]. Asidik taşıyıcıların seçiciliği de göreceli olarak düşüktür, fakat pH değişimi ile kontrol edilebilmektedir [68], [73]. Bazı Őelatlařtırıcı taşıyıcılar metallere ile spesifik ve konformasyonel etkileşmelerinden dolayı çok daha iyi seiciliklere sahip olmaktadır [74]. Őelatlařtırıcı taşıyıcı uygulanan PİM'ler ile yapılan araştırmalarda; hedef metal iyonlarını seçici olarak taşır, diğer metal iyonlarının akıları yaklaşık olarak sıfırdır [68].

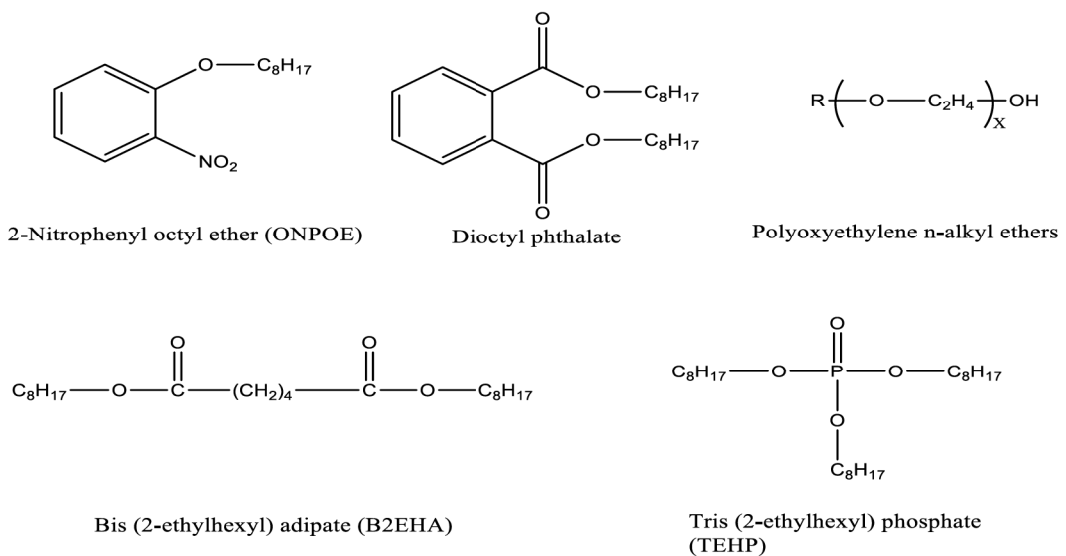
PİM'lerde iyi bir ayırma sağladıklarından dolayı makrosiklik ve makromoleküler bileşikler kullanılır. Ayrıca, makrosiklik ve makromoleküler bileşikler, alkali metallere ayrılmasında da kolaylık sağlar. Ancak, bu moleküllerin maliyetli olması daha az tercih edilmesine sebep olmaktadır [27].

### 2.1.3.4. Plastikleştirici

PİM'lerdeki polimer zincirlerinin her biri farklı şekilde çekim kuvvetlerinin bileşimi ile birbirine bağlanır. Van der Waals etkileşimlerinin dağılımı PİM içerisinde yaygın olmasına rağmen toplamda zayıftır ve etkin değildir. PİM içerisindeki polar etkileşimler genellikle kuvvetlidir. Ancak sadece polimer zincirleri plastikleştirici ve ekstraktant molekülü polar merkezleri arasında oluşur [75], [76]. Bu etkileşimlerin yoğun olması esnek olmayan katı bir yapı oluşumu ile ortaya çıkar.

Bu durum hedef iyon veya molekülün polimer matriksinden geçişi için uygun değildir. Sonucunda plastikleştiriciler membranın esnekliğini ve yumuşaklığını, dolayısıyla metal türlerinin akısını artırmak için uygulanır [77]. Bu bakış açısı ile plastikleştiricinin asıl rolü polimer zincirleri arasında yer alıp polimerin polar gruplarını nötralize edip moleküller arası çekim kuvvetlerinin gücünü azaltmaktadır [75].

Ticari olarak satın alınabilecek birçok plastikleştirici olmasına karşın, bunların çok azı PİM çalışmaları için uygulanmıştır. Bunların arasında 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (NPPE) PİM çalışmalarında yüksek oranda olumlu sonuç vermiştir. Genellikle PİM çalışmalarında kullanılan birkaç plastikleştirici türünün molekül yapılarına örnek Şekil 2.4.'te gösterilmiştir [59].



Şekil 2.4. Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları [59]

Şekilde de görüldüğü gibi plastikleştiriciler genellikle bir veya daha fazla polar gruba ve hidrofobik alkil uçlara sahip organik bileşiklerdir. Alkil zincirlerinin uzunluğunda bir artış olması plastikleştiricinin daha hidrofobik ve viskoz olması anlamına gelmektedir [78]. Bunun aksine, polar grup sayısındaki bir artış plastikleştiricinin viskozitesini azaltır ve hidrofilikliğini yükseltir [79].

#### **2.1.4. PİM'deki taşıma mekanizması**

Membran işleminde taşıma mekanizmaları pek çok farklı şekilde çalışabilir. Sıvı membran taşıma mekanizması, Şekil 2.2.'de tarif edilmiştir.

### **2.2. Tahmin Modelleri**

Günümüzde, sıvı-sıvı ara yüzleri arasındaki kimyasal değişiklikleri araştırmak için çok az teknik kullanılmıştır. Ayrıca bu alanla ilgili yapılan çalışmalar hala sınırlıdır ve mevcut deneysel kanıtlar temelinde bazı sonuçlar öngörmek önemlidir. Bu çalışmada deneysel verileri kullanarak esnek hesaplama yöntemleri ile PİM Cr(VI) giderme veriminin tahmin edilmesi amaçlanmaktadır. PİM sisteminde kompleks yapısı ve membran işletme parametreleri arasındaki doğrusal olmayan ilişki, deneysel çalışmaların uzun zaman ve maliyet getirmesi nedeni ile bu tür sistemlerde geçmiş deneysel verilerin kullanılarak geleceğe yönelik tahminleri yapılması ve güvenilir sonuçların elde edilebilmesi için model geliştirmek çok önemlidir.

PİM'in Cr(VI) giderme verimi modelleme tahmini için esnek hesaplama yöntemleri, özellikle yapay sinir ağlar (YSA) ve adaptif sinirsel bulanık ilişki sistemi (ASBİS) uygulanmasına literatür çalışmalarında rastlanmamıştır. Bu nedenle bu esnek hesaplama teknikleri bu çalışma kapsamında kullanılmıştır. Bu çalışmada, PİM Cr(VI) giderme verimi tahmini Yapay Sinir Ağları (YSA), Adaptif Sinirsel Bulanık İlişki Sistemi (ASBİS) modelleri ve Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu yaklaşımlar verilen alt bölümlerde kısaca tarif edilmiştir.



### 2.2.1. Yapay sinir ağıları (YSA)

Kimyasal ve biyolojik süreçler, kendi doğaları ve karakteristikleri, doğrusal olmayan davranış göstermeleri onları kontrol etmeyi zorlaştırması nedeniyle zamanla değişim göstermektedir. Alışılmış yöntemler kullanarak bu süreçleri kontrol etmek zaman alıcı ve çok pahalıdır. Bilindiği gibi kimyasal ve biyolojilerde parametreler ve değişkenler çok fazladır. Bu süreçleri kontrol etmek üzere matematiksel bir model geliştirmek için bağımlılıklar, değişkenler ve parametrelerdeki değişikliklerin tamamının bilinmesi gerekir. Bunları elde etmek her zaman kolay olmaz ve bazı durumlarda imkansızdır. Dolayısıyla, bu tür süreçler için matematiksel bir model geliştirmekte genellikle zordur.

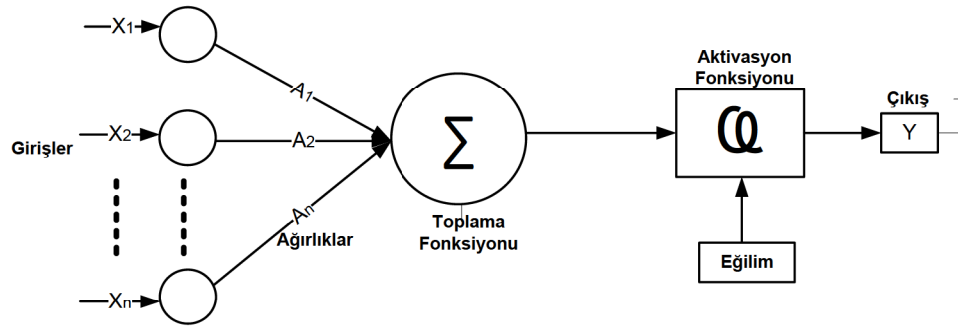
Bu noktada son yıllarda sıklıkla kullanılan esnek hesaplama yöntemlerinden biri olan yapay sinir ağıları dikkat çekmektedir. Özellikle son yirmi yılda, yaygın bir şekilde bilim ve mühendisliğin birçok alanında kullanılmıştır. Yapay sinir ağıları insan beyninin öğrenme sürecini simüle eden bilgisayarlı bir modelleme yöntemidir. Bilinen insan beyni geçmiş deneyimlerinden öğrenir ve bu durum sinir ağıları için de aynıdır. Ağ yapısı ve eğitim algoritmalarının çeşitli türleri vardır.

Yukarıda belirtildiği gibi, yapay sinir ağlarının deneyimlerinden öğrenmesi sinir ağıları verisi kullanmak için gerekli olduğu anlamına gelir. Bu modelleme tekniğinde geçmiş deneysel verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda literatürde [80], [81], [82], [83], [84] çok sayıda modelleme ve kontrol çalışmaları vardır ve bu çalışmalar bize sinir ağlarının bu tür amaçlarla kullanılabilirliğini göstermektedir. Ancak bazı durumlarda sinir ağıları başarısız olur ve anlamsız sonuçlar elde edilir. Bunun nedeni, yapay sinir ağlarının proses hakkında bilgiyi değil, geçmiş verileri kullanmasıdır.

#### 2.2.1.1. YSA Genel Yapısı

Zekâ, öğrenme yeteneğinin temel özelliği olarak tanımlanabilir. Öğrenme sürecinin kesin bir tanımı olmasına rağmen formüle etmek zor olsa da, bir öğrenme sürecinde YSA paralel dağılmış bir bilgi işleme sistemidir. YSA'lar bir çok nöronun (işlem elemanı) meydana gelmesi ve bu nöronlar eş zamanlı olarak çalışarak karmaşık işlevleri

yerine getirir. YSA'da bilgi bir birine paralel bağlanmış bağlantı ağırlıklarına dağıtılır. YSA'nın en temel birimi olan bir sinir hücresinin (nöron) genel yapısı Şekil 2.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Bir sinir hücresinin (nöron) genel yapısı.

Nöron bir sinir ağının en temel unsuru olarak adlandırılmaktadır. Aşağıda gösterilen nöronun matematiksel basit bir modelidir.

$$o = f\left(\sum_{i=1}^{N_R} w_i y_i + b\right) = f(\{w^T\}\{y\} + b) = f(n) \quad (2.1)$$

Bu denklemde  $\{y\}$ , elemanların sayısı ile giriş vektörü  $\{w^T\}$  ağırlık vektörü,  $\{b\}$  eğilim,  $\{o\}$  ise çıkış,  $\{n\}$  net çıkış,  $\{N_R\}$  giriş eleman sayısı ve son olarak  $\{f\}$  transfer fonksiyonu.

Nöron girişi  $\{k\}$ ,  $\{I_k\}$  ve  $\{O_k\}$  çıkışı aşağıdaki denklemler tarafından belirlenir:

$$I_k = \sum_{i=1}^n \mu_{i,k} O_i \quad (2.2)$$

$$O_k = f(I_k + \theta_k) \quad (2.3)$$

$\mu_{i,k}$  bir önceki tabakadaki önceki tabakadaki  $i_{th}$  nöron ile  $k_{th}$  nöron arasındaki bağlantı ağırlığıdır,  $f(I_k + \theta_k)$ , nöron aktivasyonu fonksiyonunu temsil eder,  $O_k$  nöron çıkışıdır,  $O_k$  nöron bias girişidir [85].





atık suyundan bakır ayrıştırılması [92] vb. çalışmalarda YSA modelleme tekniği kullanılmıştır.

Literatür çalışmalarında yalnızca destekli sıvı membranlarda Cr(VI) giderimi veriminin tahmin edilmesine ait bir çalışma yapıldığı [93], Polimer İçerikli Membranlarda ağır metal taşınım mekanizmalarının modellenmesi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı görülmüştür.

## **2.2.2. Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem (ASBİS)**

### **2.2.2.1. Genel**

Bulanık sistem ve sinir ağları tamamlayıcı teknolojilerdir. Sinir ağları ile bulanık sistemlerin birleştirilmesinin en önemli nedeni, sinir ağlarının öğrenme yeteneğini kullanmaktır. Birleşik sistemde, ağın öğrenme yeteneği bulanık sistem açısından bir avantaj iken, ağın sinir ağı olması diğer bir avantajdır. Çünkü birleşik sistemde sisteme kolaylıkla entegre edilebilecek mantıksal kurallara vardır ve bunlarda öğrenme sürecini kısaltmaktadır. Birleşik sistemlerden en yaygın olarak kullanılanlardan birisi Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem (ASBİS)'dir [94], [95].

### **2.2.2.2. Bulanık mantığın temeli**

Bulanık mantık için önemli kavram IF-THEN kurallarıdır. Bir bulanık if-then kuralı (bulanık kural, bulanık çıkarım veya bulanık şartlı ifade) aşağıdaki gibi ifade edilir: Örneğin, Bulanık Çıkarım Sistemi (Fuzzy Inference System-FIS)'nin iki girişi  $x$  ve  $y$  ve bir çıkışı  $f$  olduğunu varsayalım. Birinci dereceden Sugeno bulanık modeli için, iki bulanık if-then kurallı tipik bir kural kümesi olarak şöyle ifade edilebilir:

Kural 1: Eğer  $x$ ,  $A_1$  ise ve  $y$ ,  $B_1$  ise o zaman

$$f_1 = p_1x + q_1y + r_1 \quad (2.4)$$

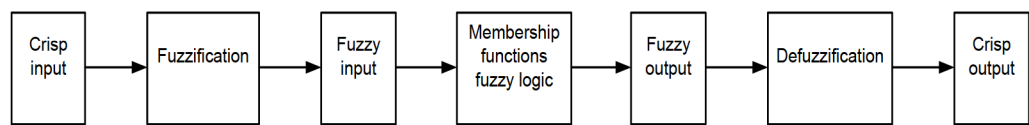
Kural 2: Eğer  $x$ ,  $A_2$  ise ve  $y$ ,  $B_2$  ise o zaman

$$f_2 = p_2x + q_2y + r_2 \quad (2.5)$$

$A_1$ ,  $A_2$  ve  $B_1, B_2$  sırasıyla  $x$  ve  $y$  girişler için Üyelik fonksiyonları (MFs)'dir;  $p_1$ ,  $q_1$ ,  $r_1$  ve  $p_2$ ,  $q_2$ ,  $r_2$  çıkış fonksiyonunun parametreleridir [96].

Bilgi temeli ve nedenler mekanizmasından oluşan Bulanık Çıkarım Sistemlerine Bulanık Çıkarım Motoru denir. Bulanık çıkarım motoru bulanık nedenler metodlarını kullanarak, if-then bulanık kurallarını sistemin girişlerinden çıkışlarına haritalama olarak birleştirir [97]. Jang [95] tarafından bulanık nedenler adımları aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- 1) Kıvrık Girişin Bulanıklaştırılması: Bu giriş basamağında, kıvrık giriş (crisp input) değerleri üyelik fonksiyonlarına ulaştırıl ve onların sırasıyla üyelik dereceleri kesinleştirilir.



Şekil 2.7. ASBİS şematik diyagramı

- 2) Bulanık Operator'un Uygulanması: Bu adımda bulanık operatörler bulanıklaştırılmış giriş değerlerine uygulanır. Burada önemli olan bu işlem için en az iki bulanıklaştırılmış değer gerektiğidir. İşlemin sonunda sadece bir değer elde edilir.
- 3) Dahil etme (If-then Kuralları) metodu uygulamaları: Bulanık operatörden, tek çıkış en az iki giriş ile kıyas edilip ulaştırılmasından sonra, if-then kuralı veya dahil etme metodu kullanılır. Bu basamakta ilk iki adımdan oluşan sistem "*antecedent*" oluşturulur. *Antecedent*

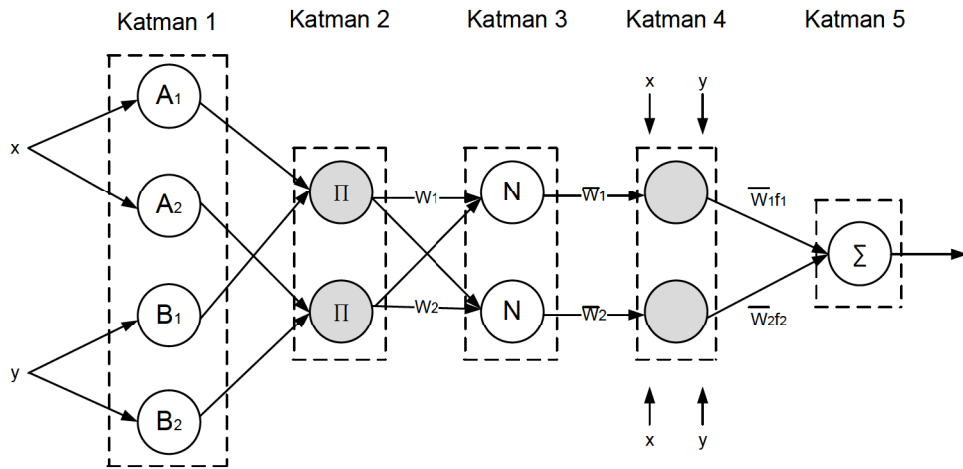
oluştuktan sonra dahil etme ile sonuç oluşturulur. Sonuç son kararın dilsel üyelik derecesini ölçen bir üyelik fonksiyonudur.

- 4) Çıkış Bulanık Küme'nin Toplanması (Birleştirme): Birden fazla dahil etme uygulanmış ve birden fazla bulanık küme elde edilmiştir. Bu oldukça kıvrak girdi elde etmek için bizim bir bulanık kümeye ihtiyacımız vardır. Bunun için çıkış bulanık kümeler geometrik olarak toplanmaktadır.
- 5) Defuzifizasyon: Aslında bu süreç birincisinin tersidir. Burada, çıkış bulanık kümesi tek kıvrak değere dönüştürülür. Bunu elde etmek için birkaç metot vardır. En uygunu, bulanık kümesi eğrisinin altındaki alanın merkezini veren Merkez Hesaplamalar'dır.

ASBİS'in en yaygın ve eski kullanımı FIS Mamdani tarafından geliştirilmiştir [98]. Diğer önemli FIS çeşitleri Takagi ve Sugeno tarafından geliştirilmiştir [99].

### 2.2.2.3. ASBİS yapısı

ASBİS'te, her kuralın çıkışı giriş değişkenlerine sabit terim eklenmiş doğrusal kombinasyonu olduğu gibi yalnızca sadece sabit terimde olabilir. Son çıktı her kural çıkışının ağırlıklı ortalamasıdır. Basit bir ASBSİ mimarisi iki x ve y girişi ve bir z çıkışından oluşmakta ve Şekil 2.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. ASBİS şematik yapısı [100]

ASBİS modelin fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

- 1) Katman 1: Bu katmandaki her düğüm bir giriş parametresinin üyelik derecesini oluşturur. Düğüm çıkışı  $O_{1,i}$  şöyle izah edilir.

$$O_{1,i} = \mu_{A_i}(x), \text{ for } i = 1,2, \text{ or} \quad (2.6)$$

$$O_{1,i} = \mu_{B_{i-2}}(y), \text{ for } i = 3,4 \quad (2.7)$$

$x$  (veya  $y$ )  $i$ . düğüme giriş;  $A_i$  (veya  $B_{i-2}$ ) bu düğüm ile ilişkili dilsel bulanık kümedir.  $O_{1,i}$  bulanık kümenin üyelik fonksiyonu (MFs) derecesidir, ve bu verilen  $x$  (veya  $y$ ) girişinin derecesini gösterir. MFs Gaussian, genelleştirilmiş çan-şekilli (bell-shaped), üçgen veya trapezoidal şekilli fonksiyonlar olabilir.

- 2) Katman 2: Bu katmanda her düğüm bütün gelen sinyallerin ürünü olan çıkış değeri  $G$  ile sabitlenir.

$$O_{2,i} = w_i = \mu_{A_i}(x)\mu_{B_i}(y), \quad i = 1,2 \quad (2.8)$$

- 3) Katman 3: Bu katmanda  $i$ th düğüm için  $N$  olarak etiketlenmiş normalize edilmiş değer hesaplanır;

$$O_{3,i} = \bar{w}_i = \frac{w_i}{w_1+w_2}, \quad i = 1,2 \quad (2.9)$$

- 4) Katman 4: Bu katmanda her  $i$  düğümü düğüm fonksiyonlu adaptif bir düğümdür.

$$O_{4,i} = \bar{w}_i f_i = \bar{w}_i(p_i x + q_i + r_i) \quad (2.10)$$

$w_i$  tabakanın çıkışıdır, ve  $\{p_i, q_i, r_i\}$  bu kümenin parametre kümesidir.

- 5) Katman 5: Bu katmandaki tek düğüm  $R$  olarak etiketlenmiş sabit düğümdür. bu düğüm tüm gelen sinyallerin toplanması ile tüm çıkışı hesaplar [101].

$$f = \text{Genel çıktı}, t = O_{5,i} = \sum_i \bar{w}_i f_i = \frac{\sum_i w_i f_i}{\sum_i w_i} \quad (2.11)$$

### 2.2.3. Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) Modeli

Çalışmada kullanılan çoklu doğrusal regresyon modelinin temelini oluşturan regresyon analizi, aralarında sebep-sonuç bağlantısı bulunan bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin modelini saptamakta ve bu model kullanılarak gelecekle ilgili tahminler yapılmasına imkan tanımaktadır. Birden fazla bağımsız değişken kullanılarak yapılan regresyon analizine çoklu regresyon analizi (ÇDR) (multiple linear regression analysis) adı verilmektedir. ÇDR en sık kullanılan regresyon analizi, birinci derece (lineer) modelini kullanan ve uygulama nispeten kolay olan çoklu doğrusal regresyondur [102], [103]. ÇDR eşitlik (2.13) kullanılarak formüle edilebilir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (2.12)$$

Bu denklemde, Y bağımlı değişkenlerini,  $X_i$  bağımsız değişkenlerini,  $\beta_i$  tahmin parametrelerini ve  $\varepsilon$  ise hata terimini gösterir [104].

### 2.3. Modelin Performansının Değerlendirilmesi

Öngörü modellerinin performanslarının karşılaştırılması amacı ile çeşitli performans ölçütleri kullanılmaktadır. Öngörünün performansının testi için, öngörü değerleri ile mevcut olan deneysel ve tahmin sonuçları arasındaki farklar, yani öngörü hataları (kalıntılar-residuals), bazı formüllerle modellerin öngörü performansını karşılaştırmaya yardımcı olabilecek şekilde standartlaştırılır.

Modellerin öngörü performansının ölçümünde kullanılan hesaplamalar; Hata Kareleri Ortalaması (Mean Squared Error – MSE), Ortalama Hata Karelerinin Karkökü (KOKH) (Root Mean Squared Error–RMSE), Ortalama Mutlak Hata (OMH) (Mean Absolute Error–MAE), Determinasyon Katsayısı ( $R^2$ ), Ortalama

Yüzde Hata (Mean Percentage Error–MPE), Hata Kareleri Toplamı (Sum of Squared Errors–SSE), Ortalama Mutlak Yüzde Hata (Mean Absolute Percentage Error – MAPE) ve Theil-U istatistiği olarak sıralanabilir [105], [106].

Çalışmada kullanılan yöntemlerin performanslarının karşılaştırılmasında KOKH, OMH, ve  $R^2$  performans ölçüt kriteri kullanılmıştır. Bu kriterlere göre düşük KOKH, OMH ve yüksek  $R^2$  değerleri iyi uyum sağlayan modeli belirlemektedir. Bu istatistiksel performans ölçüt kriterinin bölüm 3te denklemler ile açıklanmaktadır.

#### 2.4. Duyarlılık Analizi

Duyarlılık analizi, birbirleriyle ilişkili değişkenlerin birbirleri arasındaki ilişki oranını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Duyarlılık analizi olaya etki eden bağımsız değişkenlerin etkinlik derecesinin araştırılmasıdır. YSA ile bu değişkenler arasında bir analiz yapmadan önce verilerin elde edilebilirliği ve olayın fiziği araştırılmalıdır. Sistem modelleme, su kaynaklarının planlaması ve yönetiminde temel faktördür ve uygulamada farklı bilgisayar esnek hesaplama tabanlı simülasyon yöntemlerinin yaklaştığı ve "farz edelim" sorunlarını tanımak ve daha sonra farklı ve sık sık çelişen sistem performans kriterlerini ayarlamak için- uygulanır. Günümüzde modelleme özellikle hesaplamalı, sistemin çalışması hakkında daha iyi bir anlayış elde etmek için tüm ortak çalışmaya yardımcı ve daha etkin, adaptif kendi rezervlerini yönet, daha derinlemesine incelemek için önemli olan bu sorunları hedef ve sürdürülebilir bir yaklaşım olabilir [107].

Uygulamada farklı matematiksel teknikler çeşitli derece karmaşık mühendislik, fiziksel, çevresel, sosyal, ekonomik ve sistemlerin tahminne uygulanır. Bir modelin geliştirilmesi öngörülen model sonuçlarına en etkili parametreleri belirlemek için bazı mantıksal adımlar, ilerler. Duyarlılık analizi sadece modelleme parametreleri doğrulama için değil hatta gelecekte araştırmalarda da kullanılacaktır [107].

Gelecekteki çalışmalarda ortadan kaldırılması için önemsiz parametreleri değerlendirmek için; En büyük katkıda girdi parametresini tanımlamak için; çıkışı ile en çok ilişkili olan giriş parametrelerinin kümesini bulmak için; ve bir süreç içinde



modelin uygulanması sırasında, giriş parametresi değiştirilirse sonuca etkisini bulmak için kullanılır. Duyarlılık analizleri yapmak için çeşitli teknikler vardır; Ancak, bu çeşitli teknikler benzer sonuçlar üretmeyebilir [108].

Literatür çalışmaları duyarlılık durumlarının detaylarını, gerekli türleri ve bunların uygulamalarını göstermiştir [109], [110], [111], [112], [113], [114]. Bu teknikler ampirik giriş dağılımlarını esas alarak bir zaman duyarlılık önlemleri izinden bir çıktı ve bir değişen bölünmesine dayalı istatistiksel testlerle standardize edilmiş regresyon katsayılarıdır. Genellikle, teknik pratikte kullanılan hesaplama kolaylığı ve sonuçların yararlılığı temelinde ele alınmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, Cr(VI) giderme veri üzerinde en etkili parametrelerin belirlenmesi için 3 farklı duyarlılık analiz yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan ilki parametrelerin tek tek eklenerek tahmin performansının ölçüldüğü "parametreleri birer birer ekleme (plus one by one)" tekniği, ikincisi her seferinde yalnızca bir parametrenin dışarıda bırakılıp performansın ölçüldüğü "bir parametre dışarıda bırak (leave one out)" ve sonuncusu ise hesaplamada ikinci tekniğin kullanıldığı ancak her bir parametrenin etkisinin % katkı (percentage contribution) cinsinden ölçüldüğü tekniktir [115]. Sonuçlar kök ortalama kare hatası (KOKH), regresyon katsayısı ( $R^2$ ) ve ortalama mutlak hata (OMH) ortalama kök temelinde kontrol edilirler. Örneğin, KOKH yüksek değeri girdi parametresi önem düzeyini göstermektedir [116].



## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD**

Bu bölümde kullanılan materyaller ve uygulanan yöntemler kronolojik bir sırayla ele alınmıştır. Çalışmanın bütünü beş farklı adım özetlenebilir. Bunlar:

- 1) Deneysel kurulum, veri toplama ve ön değerlendirme.
- 2) YSA kullanarak PİM Cr(VI) giderme veriminin modellenmesi.
- 3) ASBİS kullanarak PİM Cr(VI) giderme veriminin modellenmesi.
- 4) ÇDR ve Performans Kriterleri Uygulaması.
- 5) Duyarlılık analizi.

### **3.1. Deney Seti ve Veri Hazırlama**

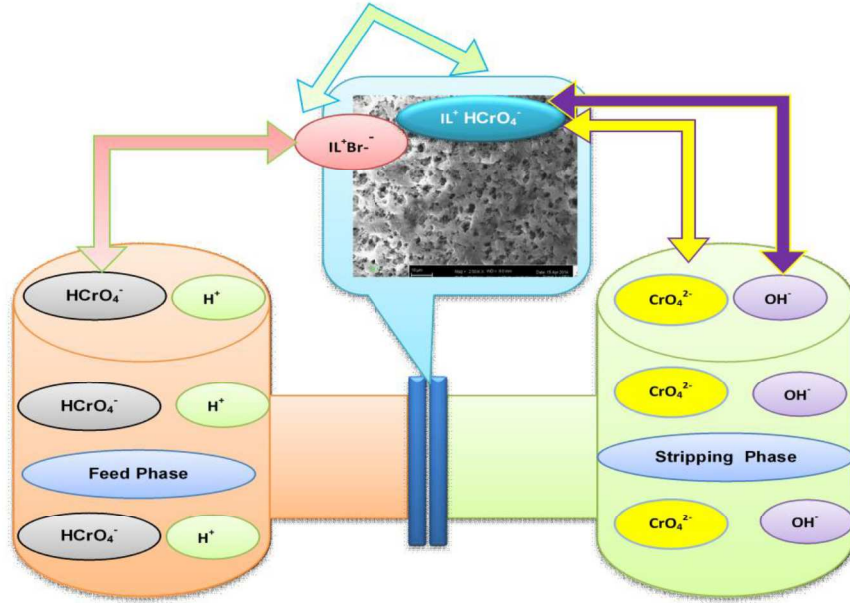
#### **3.1.1. Polimer içerikli membranlar**

Polimer içerikli membranlar (PİM) iyi bilinen bir sıvı membran türüdür ve endüstriyel uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan veriler, PİM kullanarak sıvı çözeltilerden Cr(VI) ağır metali giderimi deneysel çalışmasından elde edilmiştir [49].

#### **3.1.2. Veri toplama ve deneysel kurulum**

Tez çalışması kapsamında esenk hesaplama yöntemleri kullanılarak modellenen veri seti proje çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilmiştir. Deneysel çalışmada işletme parametreleri olarak zaman, ekstraktan tipi; ekstraktan oranı; film kalınlığı; plastikleştirici türü, plastikleştirici oranı kullanılmıştır [49].

Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği sistem Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Deneysel sistem kurulumu

Bu çalışmada Cr(VI) giderme verimi deneylerden elde edilen veri seti kullanılarak YSA, ASBİS modelleri ve ÇDR tekniği ile tahmin edilmiştir. ASBİS modellemesi için MATLAB programı kullanılırken YSA modelinin eğitimi ve optimizasyonu için Neurosolution programından yararlanılmıştır. YSA ve ASBİS ile Cr(VI) giderim verimi tahmini için deneysel veri seti (460x7 adet veri seti) eğitim (%70), doğrulama (%15) ve test (%15) olacak şekilde rastgele seçilmek üzere üç gruba ayrılmıştır. Diğer yandan ÇDR tekniği kullanılarak yapılan tahminlerde ise tüm veri seti bölünmeden (460x7 veri seti) kullanılmıştır.

### 3.2. Modelleme Teknikleri

Bu çalışmada, Cr(VI) giderme verimi tahmini YSA, ASBİS modelleri ve Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) tekniğini kullanarak değerlendirilmiştir. Bu yaklaşımlar, ilerleyen kısımlarda detaylıca anlatılmıştır. ASBİS modellemesinde MATLAB programında, YSA modellemesi Neurosolution programında gerçekleştirilirken, ÇDR tekniği ile yapılan tahmin çalışması SPSS programı kullanılarak yapılmıştır.

### 3.2.1. Yapay sinir ağları ile modelleme

#### 3.2.1.1. Yapay sinir ağları (YSA)

YSA kara kutu modelleme aracı olarak bilinmekte ve YSA'nın ortaya çıkışı beyin ve sinir sistemlerinin öğrenme ve yanıt verme özellikleri izlenme fikrine dayanmaktadır. YSA modellemesi doğrusal olmayan ve karmaşık girdi/çıktı parametreleri arasındaki ilişkilere hesaplamaya yarayan bir modelleme tekniğidir. Bu teknik genellikle geleneksel matematiğin ve istatistik biliminin çözemediği veya uygun sonucu elde edemediği özel durumlarda kullanılmaktadır [117].

Genel olarak, bir sinir ağı modelinin geliştirilmesi aşağıdaki adımlardan oluşur; veri toplama, veri analizi ve normalizasyon, verilerin gruplara ayrılması (ğrenme, doğrulama ve test), optimum ağ mimarisinin oluşturulması, ağın öğrenme ve doğrulanması ve son olarak geliştirilen ağdan tahmin sonuçlarının elde edilmesidir [117].

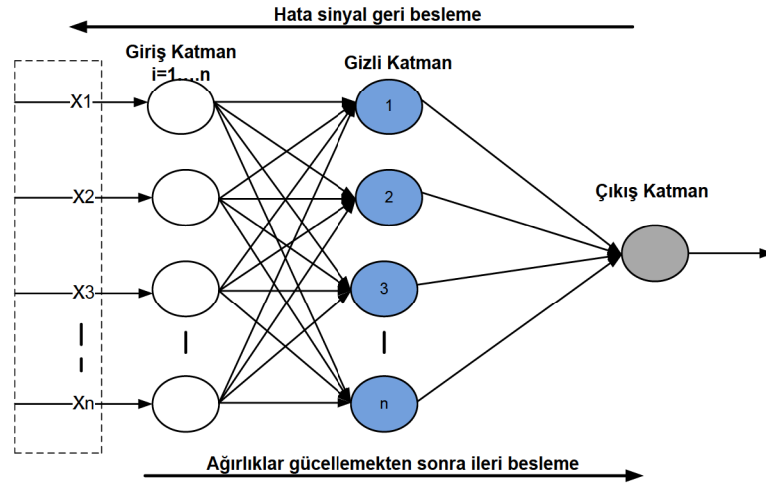
#### 3.2.1.2. YSA mimarisinin oluşturulması

Optimum YSA mimarisinin oluşturulmasında, öğrenme algoritması, transfer fonksiyonu, ağdaki gizli katman sayısı ve her bir gizli katmandaki işlem elemanı sayısı deneme yanılma yöntemi kullanılarak ağın tahmin performansı sonuçlarına göre belirlenmektedir [107].

##### 3.2.1.2.1. ğrenme algoritması seçimi

Bu alışmada YSA modelinde girdi/çıktı verileri arasındaki ilişikiyi belirlemek için geri-yayılım algoritması kullanılmaktadır. İleri besleme geri yayılım eğitim metodu bir parametrenin tanımlanarak diğer parametrelerle ilişkisinin lldüğü bir yapı oluşturur. Geri yayılım algoritması sayesinde ileri besleme ağından farklı olarak deneysel ve tahmin sonuçları arasındaki hatayı ağın parametrelerine yayılarak tahmin hata oranı azaltılmaktadır.

Şekil 3.2. tipik bir ileri besleme geri yayımlı YSA mimarisi gösterilmektedir. Bu çalışmada ağ öğrenme ve model geliştirilmesi için Neurosolution programı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Tipik bir ileri besleme geri yayımlı YSA mimarisi

Geri beslemeleri YSA mimarisinde ağın eğitilmesi sırasında eğitimin ne zaman bitirileceği iki şekilde belirlenmektedir. Bunlardan ilki ağın tahmin performansının eğitimin başında tespit edilen seviyeye ulaşması, diğeri ise ağın eğitime başlamadan önce belirlenen geri yayılım döngüsü sayısına ulaşılmasıdır. Ağın eğitimi sırasında bunlardan hangisine önce ulaşırsa o zaman eğitim bitirilir.

Tablo 3.1.'de optimum YSA ağ mimarisinin oluşturulmasında öğrenme algoritması seçimi için kullanılacak ve literatürde yaygın olarak kullanılan öğrenme algoritmaları sunulmuştur.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan YSA öğrenme algoritmaları	
Öğrenme algoritması	Açıklama
Trainlm	Levenberg-Marquardt algoritma (LM)
Trainbr	Bayesianregularization algoritma (BR)
Trainscg	Ölçekli Konjuge Gradient (ÖKG)

### 3.2.1.2.2. Transfer fonksiyonu seçimi

Optimum ağ mimarisinin geliştirilmesinde ihtiyaç duyulan bir diğer parametre katmanlar arasındaki transfer fonksiyonunun belirlenmesidir. Literatür çalışmalarında sigmoid transfer (aktivasyon) fonksiyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu fonksiyon gerçek değerli verileri [118] aldıktan sonra verilerin ağırlığını hesaplamakta ve eğilimlerini hesaplayarak değer fonksiyonu oluşturmaktadır. YSA modelinde sigmoid transfer fonksiyonunun birbirinden farklı problemlerdeki tahmin çalışmalarında kullanımı ve tahmin başarısı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [119], [120]. Dolayısı ile bu çalışmada YSA modelinin oluşturulmasında transfer fonksiyonu olarak Sigmoid Axon tercih edilmiştir.

### 3.2.1.2.3. Gizli katman ve işlem elemanı sayısı

YSA mimarisinde gizli katman sayısı ve gizli katmandaki işlem elemanı (nöron) sayısı ağın tahmin kabiliyetini etkileyen faktörlerden biridir. Gizli katman sayısının ve gizli katmanlardaki işlem elemanı sayısının artması hem işlem sayısının hemde işlem süresinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle oluşturulacak YSA mimarisinde hem en az sayıda katman hemde her bir katmandaki işlem elemanı sayısının en az sayıda olması gerekmektedir. Gizli katman sayısı ve gizli katmanlardaki işlem elemanı sayısı deneme yanılma yöntemi kullanılarak belirlenmektedir [121]. Tek bir gizli katmandan elde edilen tahmin performansı sonuçları yeterli görüldüğünde gizli katman sayısı artırılmamaktadır. Bu çalışmada, tek gizli katmanlı mimari kullanılmış ve gizli katmandaki işlem elemanı sayısı 3'den 45'e kadar farklı işlem elemanı sayısı için deneme yanılma yöntemi ile ağın tahmin performansı ölçülmüştür.

Özet olarak, PİM'lerde Cr(VI) giderme verimi tahmini için aşağıdaki kombinasyonlar test edilmektedir. Her kombinasyon için üç tekrar yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

- 1) Girdi parametreleri = 6
- 2) Öğrenme algoritmaları = 3

- 3) Transfer fonksiyonu = Sigmoid Axon  
 4) Gizli katmandaki işlem elemanı sayısı = 3-45

Bu çalışmada, geliştirilen ağın performansı ölçmek için üç istatistiksel performans ölçütü kullanılmıştır. Bunlar kök ortalama kare hatası (KOKH), ortalama mutlak hata (OMH) ve regresyon katsayısı ( $R^2$ ) istatistikler teknikleridir.

### 3.2.2. Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem Modellemesi

Tez çalışmasının ana hedeflerinden birisi farklı esnek hesaplama yöntemlerininin Cr(VI) giderim verimi tahmininde kullanılabilirliğini test etmektedir. Bu kısımda diğer bir esnek hesaplama yöntemi olan Adaptif sinirsel bulanık ilişkisel sistem (ASBİS)'in çalışmada kullanılan detayları özetlenmiştir. ASBİS yöntemi ile modellemede MATLAB programından faydalanılmıştır. (Konu ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2 (2.2.3 ASBİS bölümü)'de verilmiştir).

YSA modelinde olduğu gibi ASBİS modelinde de veri seti eğitim, doğrulama ve test olmak üzere tüm veri setinin % 70'i eğitim, % 15'i doğrulama ve geri kalan % 15'i test için kullanılmak üzere üç kısma ayrılmıştır. ASBİS modelinde kullanılacak üyelik fonksiyonları literatürde yaygın olarak kullanılan fonksiyonların modelde denenmesi ile elde edilen performans sonuçlarına göre belirlenmiş ve Tablo 3.2.'de sunulmuştur.

Tablo 3.2. Üyelik fonksiyonlarının değerlendirilmesi

Üyelik fonksiyonları	Açıklama
gbellmf	Generalized bell üyelik fonksiyonu
gaussmf	Gaussian üyelik fonksiyonu

Geliştirilen modelde öğrenme algoritması hibrit algoritma seçilmiştir. ASBİS modelinden elde edilen sonuçlar YSA modelinde olduğu gibi istatistiksel performans kriterlerine göre değerlendirilmiştir.

### 3.2.3. Çoklu Doğrusal Regresyon Modeli

Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR); deneysel olarak ölçülen veriler arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla kullanılan ve en küçük kareler yöntemine dayanan istatistiksel tekniktir. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir (3.1).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n + \varepsilon \quad (3.1)$$

Bu denklemde  $Y$  bağımlı değişkeni,  $X_i$  bağımsız değişkeni gösterir,  $\beta_i$  tahmin edilen parametreleri ve  $\varepsilon$  hata terimini ifade etmektedir [104]. Bu çalışmada zaman, membran kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı, ekstraktan tipi ve oranı bağımsız değişken olarak kullanılırken Cr(VI) giderim verimi bağımlı değişken olarak belirlenmiştir.

### 3.3. İstatistiksel Performans Kriterleri

Bu çalışmada, tahmin sonuçlarının performansını ölçmek için üç farklı performans ölçütü kullanılmıştır. Bunlar literatürde yaygın olarak kullanılan Kök ortalama kare hata (KOKH), ortalama mutlak hata (OMH) ve regresyon katsayısı ( $R^2$ ) performans ölçütleridir. Her bir performans ölçütü aşağıda açıklanmıştır.

- 1) KOKH model tahmini ve hedef değerleri arasındaki hatayı öngörür. Aşağıda verilen denklem (3.2) ile hesaplanmaktadır. KOKH değeri 0-1 arasında olup, değer sifira yakın olması modelin tahmin performansın daha iyi olduğunu ifade etmektedir [122].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{sim}^i - Y_{obs}^i)^2}{n}} \quad (3.2)$$

Bu denklemde 'n' hedef değerlerin sayısını;  $X_{sim}^i$  ve  $Y_{obs}^i$  sırasıyla; model tahminleri ve bunlara karşılık gelen hedef değerleri temsil etmektedir.



- 2) Regresyon Katsayısı ( $R^2$ ) (3.3) numaralı denklem ile hesaplanmaktadır. Bu değer deneysel verilere ve model tahminlerinin arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır.  $R^2$  değerleri 0 ve 1 arasındadır ve değer ne kadar 1'e yaklaşırsa elde edilen tahmin sonuçlarının performansı o ölçüde iyi olmaktadır [122].

$$R^2 = \left[ \frac{n \sum_{i=1}^n y_{obs,i} y_{sim,i} - (\sum_{i=1}^n y_{obs,i})(\sum_{i=1}^n y_{sim,i})}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n y_{obs,i}^2 - (\sum_{i=1}^n y_{obs,i})^2] \times [n \sum_{i=1}^n y_{sim,i}^2 - (\sum_{i=1}^n y_{sim,i})^2]}} \right]^2 \quad (3.3)$$

KOKH ve  $R^2$  değerleri model tahminleri ve hedef değer arasında genel hata aralığı hakkında bilgi sağlamaktadır. Bunlara ek olarak OMH model tahmini ve hedef değerleri arasındaki hata dağılımı belirlemek için kullanılmaktadır.

- 3) OMH denklem (3.4) ile hesaplanmaktadır. KOKH benzer olarak OMH değerleri 0-1 aralığındadır. OMH değerinin sıfıra yakın olması model tahminleriyle deneysel veriler arasında çok iyi bir korelasyon olduğunu göstermektedir [122].

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_{sim}^i - Y_{obs}^i| \quad (3.4)$$

### 3.4. Duyarlılık Analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan işletme parametrelerinin Cr(VI) giderme veri üzerindeki önem derecesini belirlemek için, duyarlılık analizi (DA) yapılmıştır. DA'den elde edilen sonuçlarla en etkili parametreler belirlenirken aynı zamanda deneysel süreçlerde ölçümü yapılan gereksiz parametrelerin ileride yapılacak deneysel çalışmalardan çıkarılarak hem ekonomik yönden hemde zaman yönünden kazanım elde edilmektedir [114].

Bu tez çalışması kapsamında, Cr(VI) giderme veri üzerinde en etkili parametrelerin belirlenmesi için 3 farklı duyarlılık analiz yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan ilki parametrelerin tek tek eklenerek tahmin performansının ölçüldüğü "parametreleri

birer birer ekleme (plus one by one)" tekniği, ikincisi her seferinde yalnızca bir parametrenin dışarıda bırakılıp performansın ölçüldüğü "bir parametre dışarıda bırak (leave one out)" ve sonuncusu ise hesaplamada ikinci tekniğin kullanıldığı ancak her bir parametrenin etkisinin % katkı (percentage contribution) cinsinden ölçüldüğü tekniktir [115].

Her bir teknikten elde edilen sonuçların performansı KOKH, OMH ve  $R^2$  istatistiksel ölçütler kullanılarak belirlenmektedir. Parametreleri birer birer ekleme tekniği başlangıçta sadece bir parametrenin dikkate alınması ve her seferinde sisteme yeni bir parametre ekleyerek en etkin parametre kombinasyonunun en yüksek  $R^2$  ve en düşük KOKH ve OMH değerlerini veren kombinasyonun seçilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Bir parametre dışarıda bırak yönteminde başlangıçta tüm parametrelerin sisteme dahil edildiği ve her bir denemede sadece sistemden bir parametrenin çıkarılarak çıkarılan parametrelerin etkinliğinin  $R^2$  değerine olan katkısının ölçülerek belirlendiği tekniktir [114].

## **BÖLÜM 4. SONUÇLAR**

Tez çalışmasının bu kısmında Polimer içerikli membranlarda (PİM) Cr(VI) giderim veriminin tahmininde yapay sinir ağları (YSA) ve adaptif sinirsel bulanık ilişkisel sistemi (ASBİS) esnek hesaplama yöntemleri ve Çoklu Doğrusal Regresyon(ÇDR) istatistiksel hesaplama tekniği kullanılarak yapılan tahmin sonuçları ve karşılaştırmaları sunulmuştur.

### **4.1. Deneysel Veriler**

Bu çalışmada PİM Cr(VI) giderme verimi tahmini için kullanılan deney parametreleri, zaman, ekstraktant tipi ve oranı, membran kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı ve Cr(VI) giderme veriminden oluşmaktadır. Girdi verileri zaman (0-8 saat aralıkları); ekstraktant tipi (1-4 aralığında (1-Butil, 2-Decil, 3-Hexil ve 4-Oktil)) ve oranı (0-0,343); membran film kalınlığı (41,23-147,83 $\mu$ m); plastikleştirici tipi (1-4 aralıkları (1-ONPOE, 2-ONPPE, 3-TEHP ve 4-B2EHA)); ve plastikleştirici oranı (0-0,3377) olarak ve Cr(VI) giderime verimi oranı çıktı parametresi (0,13-1,00) olarak belirlenmiştir. Modelleme çalışması için parametrelerden metinsel ifade içerenler (ekstraktant tipi, plastikleştirici tipi) sayısallaştırılmıştır. Deneysel verilere ait istatistiksel bilgiler Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Model değişkenlerinin istatistiksel verileri (n=460)

Değişkenler	İstatistiksel veriler			
	$X_{\min}$	$X_{\max}$	$X_{\text{mean}}$	$\sigma$
<i>Giriş Katmanları</i>				
Zaman (saat)	0,00	8,00	4,000	2,832
Ekstaraktant tipi	1,00	4,00	2,826	1,167
Ekstaraktant oranı	0,00	0,34	0,215	0,0679
Film Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	41,23	147,83	98,953	29,46
Plastikleştirici tipi	1,00	4,00	3,673	0,809
Plastikleştirici oranı	0,00	0,34	0,236	0,058
<i>Çıktı Katmanı</i>				
Giderme Verimi	0,13	1,00	0,865	0,151

$X_{\min}$ ,  $X_{\max}$ ,  $X_{\text{mean}}$ : minimum, maksimum ve ortalama değerler;  $\sigma$ : Standart Sapma

## 4.2. Modelleme Sonuçları

### 4.2.1. YSA model sonuçları

#### 4.2.1.1. YSA mimarisinin belirlenmesi

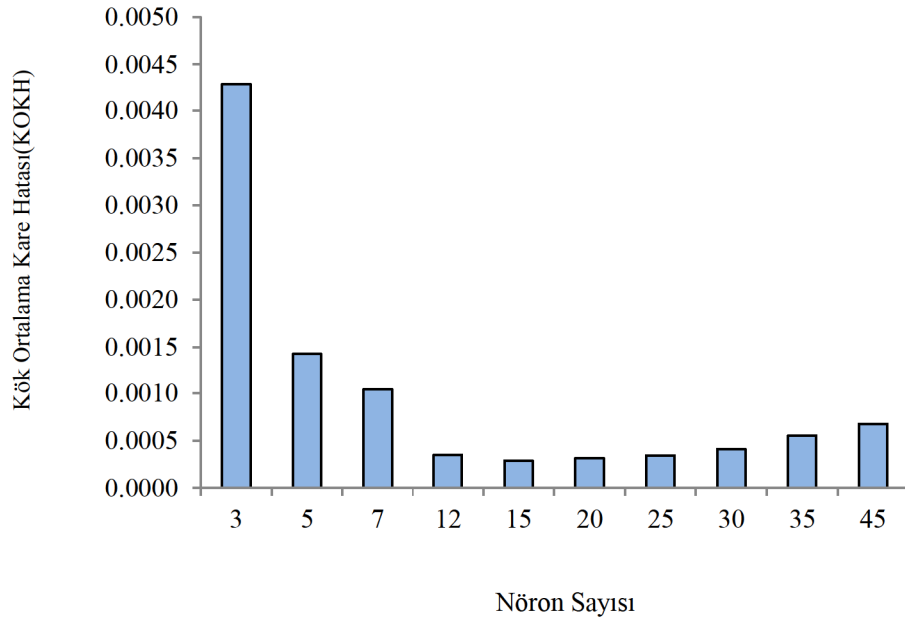
Bölüm 3'te ele alındığı gibi optimum YSA mimarisinin oluşturulması için, öğrenme algoritması, transfer fonksiyonu ve gizli katman sayısı ile her bir gizli katmandaki işlem elemanı sayısının belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada geri yayılım algoritmasını kullanan Levenberg-Marquardt (LM), Bayesian Regularization (BR) ve Ölçekli Konjuge Gradient (ÖKG) üç öğrenme algoritması test edilmiştir. Öğrenme algoritmaları kullanılarak elde edilen Cr(VI) giderme verimi tahminleri deneysel verilerle istatistiksel ölçütlere göre karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 4.2.'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde en uygun öğrenme algoritmasının Levenberg-Marquardt geri yayılım algoritması olduğu görülmüştür.

Tablo 4.2. Öğrenme algoritmasının değerlendirilmesi

Öğrenme algoritmaları	Açıklama	KOKH	$R^2$
trainlm	Levenberg-Marquardt Algoritması (LM)	0,0051	0,969
trainbr	Bayesian Regularization Algoritması (BR)	0,0054	0,945
trainscg	Scaled conjugate gradient (SCG)	0,0144	0,866

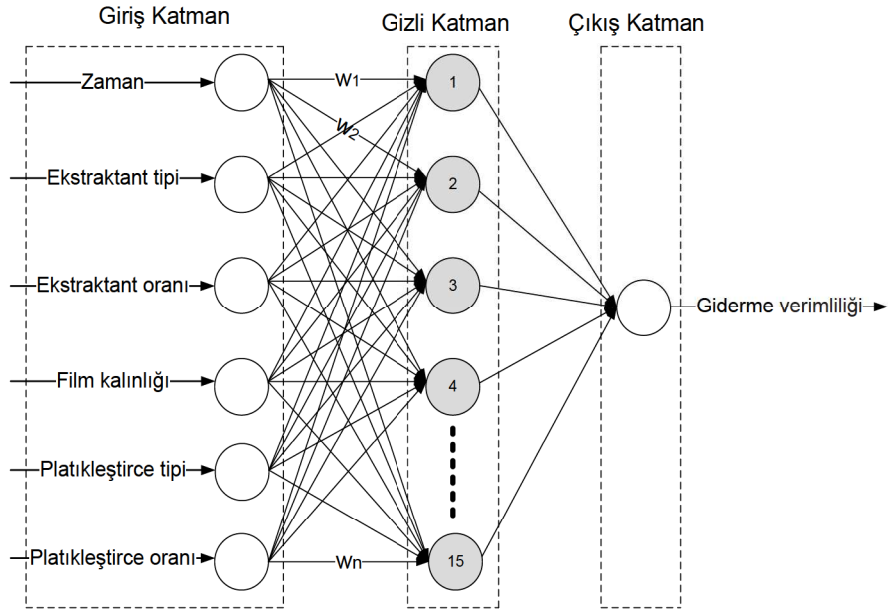
YSA modellerinde transfer fonksiyonu olarak literatürde yaygın olarak kullanılan Sigmoid Axon fonksiyonu kullanılmıştır.

Gizli katman sayısı ve her bir katmandaki işlem elemanı sayısı yapay sinir ağları modelinin topolojisini tespit etmek için kullanılır. Gizli katmandaki işlem elemanı sayısı (N), YSA yapısı için temel bir parametre olarak kabul edilen minimum hata tahminine göre belirlenir. Gizli katmandaki optimum işlem elemanı sayısını tespit etmek amacıyla, 3 ile 45 arasında değişen farklı işlem elemanı sayıları için ağ test edilmiştir. Şekil 4.1.'den de anlaşılacağı üzere kök ortalama kare hata (KOKH) sonuçlarına göre tek gizli katmanlı ve 15 işlem elemanlı yapı (6-15-1) en iyi performansı vermiştir.



Şekil 4.1. Nöron sayısı karşılığında KOKH

PİM Cr(VI) giderme verimi tahmini için kullanılacak 6 girdi parametrelili, 15 işlem elemanından oluşan tek gizli katmanlı ve 1 çıktı parametrelili optimum YSA mimarisi (6-15-1) Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Optimum YSA mimarisi

#### 4.2.2. ASBİS model sonuçları

ASBİS modeli geliştirilirken üyelik fonksiyonu, öğrenme algoritması ve eğitim fonksiyonu seçilmekte ve ağdan elde edilen performans sonuçlarına göre en iyi model oluşturulmaktadır.

##### 4.2.2.1. Uygun ASBİS modelinin belirlenmesi

Geliştirilen ASBİS modelinde üyelik fonksiyonu olarak *gbellmf* ve *gaussmf* fonksiyonları test edilmiş ve  $R^2$  ve KOKH sonuçları Tablo 4.3.'de sunulmuştur. Tablo 4.3.'deki sonuçlar incelendiğinde, *gbellmf* ve *gaussmf* üyelik fonksiyonlarının her ikisinde de 3 üyelik fonksiyonu sayısı için yakın sonuçlar verdiği ancak *gaussmf* üyelik fonksiyonunun performansının bir miktar daha iyi olmasından dolayı ASBİS modelinde bu fonksiyonun kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 4.3. ASBİS modelinin en iyi sonuçları

ASBİS yapısı		Modelin performansı	
MFs	N	KOKH	R <sup>2</sup>
<i>Gbellmf</i>	2 2 2 2 2 2	0,0215	0,341
	3 3 3 3 3 3	0,0093	0,863
	4 4 4 4 4 4	0,0121	0,663
<i>Gaussmf</i>	2 2 2 2 2 2	0,0196	0,462
	3 3 3 3 3 3	0,0092	0,867
	4 4 4 4 4 4	0,0103	0,687

MFs: Üyelik fonksiyonu türü, N: Üyelik fonksiyonu sayısı.

### 4.2.3. Çoklu doğrusal regresyon

Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) tekniğinde zaman, ekstraktant tipi, ekstraktant oranı, membran film kalınlığı, plastikleştirici tipi ve plastikleştirici oranı bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Bağımlı değişken olarak Cr(VI) giderme verimi seçilmiş ve tüm deneysel veriler kullanılarak elde edilen ÇDR denklemi (denklem 4.1) aşağıda sunulmuştur.

$$Y = 1.02053 - 0.00397X_1 + 0.00291X_2 - 0.07592X_3 + 0.0002583X_4 - 0.00286X_5 - 0.05166X_6 \quad (4.1)$$

Bu denklemde Y bağımlı değişkeni (giderme verimi) ve Xi bağımsız değişkenleri (sırasıyla zaman, ekstraktant tipi; ekstraktant oranı, film kalınlığı, plastikleştirici tipi ve plastikleştirici oranı) temsil etmektedir.

### 4.3. Tahmin Sonuçlarının Karşılaştırılması

Geliştirilen YSA ve ASBİS modellerinin tahmin sonuçları kök ortalama kare hata (KOKH), ortalama mutlak hata (OMH) ve regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) istatistiksel ölçütleri temelinde değerlendirilmiştir. Modelin performansını değerlendirmek için kullanılan KOKH ve R<sup>2</sup> değerleri modelin tahmini ve deneysel sonuçlar arasındaki genel hata aralığı hakkında bilgi vermektedir.



OMH değerleri ise modelin tahmini ve hedef değerler arasında hata dağılımını göstermektedir [123]. KOKH değeri düşük olması, tahmin ve deneysel sonuçlar arasında güçlü bir pozitif korelasyon olduğunu göstermektedir [122]. Tablo 4.4.'de YSA ve ASBİS modelinden ve ÇDR tekniğinden elde edilen performans sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi tahmin sonucunu veren YSA modeli olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4. YSA ve ASBİS modelleri ve ÇDR tekniğinden elde edilen tahmin sonuçları

Model	Veri	Performans ölçütleri		
		KOKH	OMH	R <sup>2</sup>
YSA	Öğrenme	0,00499	0,00313	0,969
	Test	0,00556	0,00163	0,973
ASBİS	Öğrenme	0,00716	0,00448	0,897
	Test	0,00924	0,00493	0,867
ÇDR	Tümü	0,02320	0,01480	0,242

#### 4.4. Duyarlılık Analizi

Bu çalışmada, Duyarlılık Analizi her bir girdi parametresinin çıktı parametreleri üzerindeki önem derecesini belirlemek için kullanılmıştır. Çalışmada 3 duyarlılık analizi yöntemi kullanılmıştır. Bunlar "parametreleri birer birer ekleme (plus one by one)" tekniği, ikincisi her seferinde yalnızca bir parametrenin dışarıda bırakılıp performansın ölçüldüğü "bir parametre dışarıda bırak (leave one out)" ve sonuncusu ise hesaplamada ikinci tekniğin kullanıldığı ancak her bir parametrenin etkisinin yüzde (%) katkı (percentage contribution) cinsinden ölçüldüğü tekniktir. Her bir teknik kullanılarak yapılan duyarlılık analizi sonuçları sırasıyla Tablo 4.5., 4.6. ve 4.7.'de sunulmuştur.

Parametreleri birer birer ekleme yöntemi en iyi veri setinin yönü hakkında bilgi veriyor olmasına rağmen en iyi parametreyi açık olarak gösterememektedir. Bu yaklaşımın sonuçları Tablo 4.5.'te gösterilmektedir. Tablo 4.5. incelendiğinde R<sup>2</sup> değerinin a-b-c-d setleri için 0,8 civarında olduğu tüm parametreler (a-b-c-d-e) içinse 0,95 civarında olduğu görülmektedir. Beşinci ve altıncı parametreleri ekledikten sonra fazla R<sup>2</sup> değerinin çok büyük bir değişim göstermediği anlaşılmaktadır.

Dolayısıyla iel bu tekniğe göre zaman, ekstraktant tipi, film kalınlığı ve plastikleştirici tipinin daha önemli parametreler olduğunu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.5. Parametreleri birer birer ekleme tekniği performans sonuçları

Parametreleri birer birer ekleme tekniği	a	a-b	a-b-c	a-b-c-d	a-b-c-d-e	a-b-c-d-e-f	Tüm girdiler	
R <sup>2</sup>	Eğitim	0,142	0,626	0,737	0,807	0,817	0,959	0,959
	Doğrulama	0,187	0,542	0,562	0,718	0,872	0,971	0,971
	Test	0,187	0,508	0,531	0,764	0,728	0,969	0,969
KOKH	Eğitim	0,026	0,017	0,015	0,013	0,012	0,006	0,006
	Doğrulama	0,024	0,019	0,018	0,014	0,010	0,005	0,005
	Test	0,021	0,019	0,017	0,012	0,013	0,005	0,005
OMH	Eğitim	0,015	0,009	0,008	0,008	0,007	0,003	0,003
	Doğrulama	0,013	0,011	0,010	0,008	0,007	0,003	0,003
	Test	0,013	0,011	0,011	0,008	0,008	0,002	0,002

a,b,c,d,e,f: sırasıyla; zaman, ekstraktant tipi, ekstraktant oranı; film kalınlığı; plastikleştirici tipi; ve plastikleştirici oranı

Tablo 4.6.'da bir parametre dışarıda bırakılarak elde edilen sonuçları sunulmuştur. Tablo 4.6. incelendiğinde bir parametre dışarıda bırak tekniğinden elde edilen sonuçların parametreleri birer birer ekleme tekniğinden elde edilen sonuçlarla örtüştüğü görülmektedir. Tablo 4.6.'daki sonuçlardan dört parametrenin, zaman, ekstraktant tipi, film kalınlığı ve plastikleştirici tipinin daha önemli parametreler olduğunu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.6. Bir parametre dışarıda bırak tekniği performans sonuçları

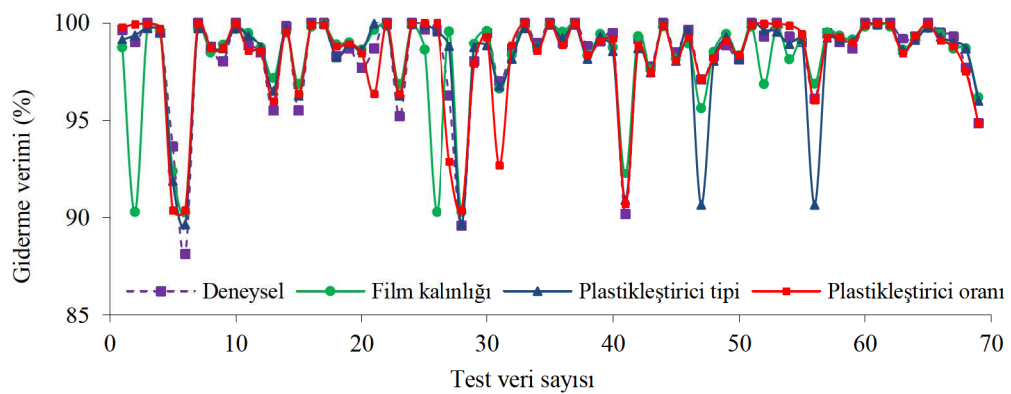
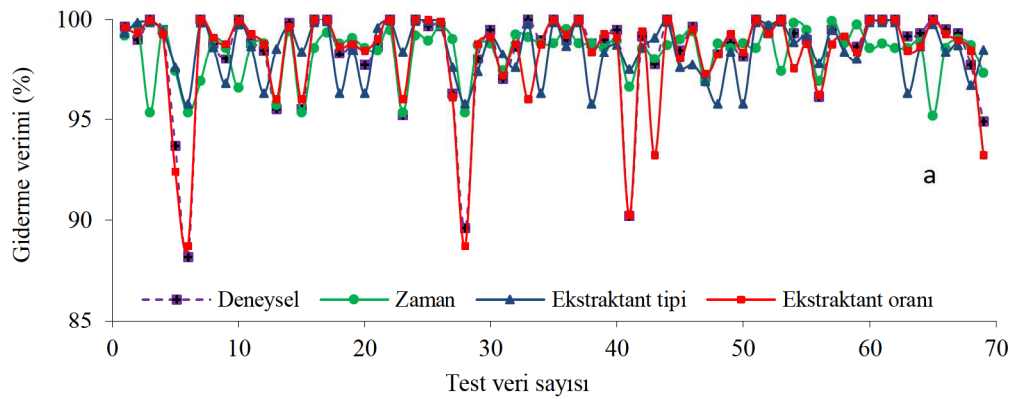
Bir parametre dışarıda bırak	b-c-d-e-f	a-c-d-e-f	a-b-d-e-f	a-b-c-e-f	a-b-c-d-f	a-b-c-d-e	Tüm girdiler
R <sup>2</sup>	Eğitim	0,535	0,275	0,813	0,817	0,867	0,969
	Doğrulama	0,543	0,273	0,800	0,590	0,845	0,957
	Test	0,421	0,283	0,883	0,539	0,787	0,945
KOKH	Eğitim	0,021	0,024	0,012	0,012	0,01	0,005
	Doğrulama	0,021	0,023	0,012	0,018	0,011	0,006
	Test	0,019	0,02	0,009	0,018	0,012	0,005
OMH	Eğitim	0,012	0,015	0,005	0,007	0,006	0,003
	Doğrulama	0,012	0,013	0,005	0,010	0,005	0,002
	Test	0,014	0,013	0,003	0,011	0,005	0,001

a,b,c,d,e,f: sırasıyla; zaman, ekstraktant tipi, ekstraktant oranı, film kalınlığı, plastikleştirici tipi, ve plastikleştirici oranı

Tablo 4.7.'de Yüzde (%) katkı tekniğinden elde edilen performans sonuçları gösterilmektedir. Diğer iki teknikte olduğu gibi bu teknikten elde edilen sonuçlarda da zaman, ekstraktant tipi, film kalınlığı ve plastikleştirici tipinin daha önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.7. Yüzde (%) katkı tekniğinden elde edilen performans sonuçları

Parametreler	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> Fark	% Katkı
Tüm girdiler (6)	0,969	-	-
L- Ekstraktant tipi	0,283	0,686	33,61
L-Zaman	0,421	0,548	26,85
L-Film kalınlığı	0,539	0,430	21,07
L-Plastikleştirici tipi	0,787	0,182	8,917
L- Plastikleştirici oranı	0,860	0,109	5,341
L- Ekstraktant oranı	0,883	0,086	4,241
Toplam		2,041	100

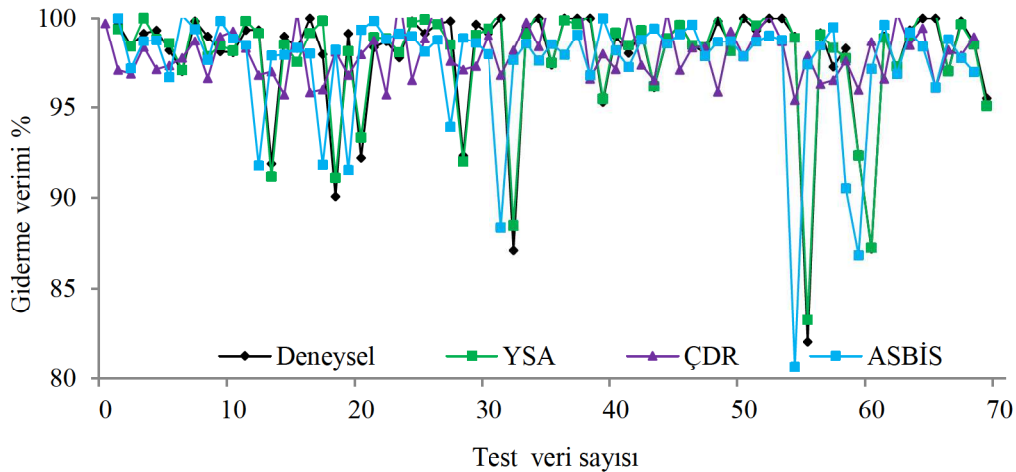


Şekil 4.3. Bir parametre dışarıda bırak tekniği sonuçları (a) zaman, ekstraktant tipi ve oranı (b) film kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı parametrelerinin dışarıda bırakılması.

Şekil 4.3. (a) ve (b)'de bir parametre dışarıda bırak tekniği kullanılarak elde edilen test sonuçlarının gerçek deneysel sonuçlarla karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 4.3. (a) ve (b) incelendiğinde PİM Cr(VI) giderme verimi üzerinde zaman, ekstraktant tipi, film kalınlığının ve plastikleştirici tipinin daha çok etki ettiği görülmektedir. Dolayısı ile PİM Cr(VI) giderme verimi üzerine ekstraktant oranı ve plastikleştirici oranının diğer parametrelere göre daha az etkili olduğu görülmüştür.

#### 4.5. YSA, ASBİS ve ÇDR Tahmin Sonuçlarının Karşılaştırılması

Bu kısımda YSA, ASBİS ve ÇDR teknikleri kullanılarak elde edilen PİM Cr(VI) giderme verimi tahmin ve deneysel sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 4.4.'te gösterilmiştir.

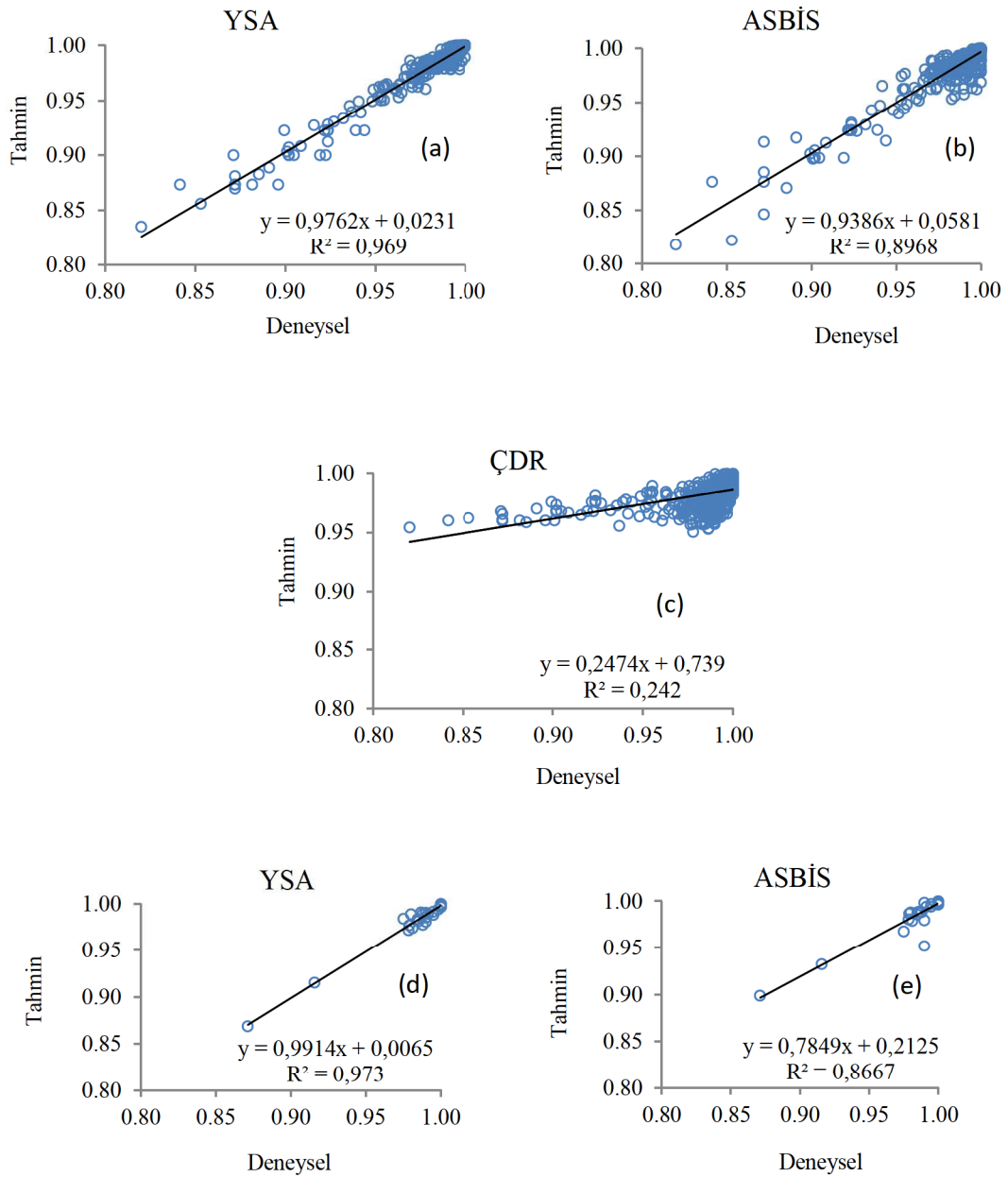


Şekil 4.4. YSA, ASBİS ve ÇDR test sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.4'ten incelendiğinde YSA tahmin sonuçlarının ASBİS model sonuçlarından daha iyi olduğunu görülmektedir. ÇDR tahmin sonuçlarının ise hem YSA hemde ASBİS sonuçlarına göre daha kötü olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.5. (a) ve (b) ve (c) de öğrenme veri setin YSA, ASBİS ve ÇDR için elde edilen tahmin sonuçları ile deneysel sonuçların karşılaştırılması  $x=y$  grafiği üzerinde gösterilmiştir. Deneysel ve öğrenme tahmin sonuçları arasındaki eğilim incelendiğinde YSA için  $R^2=0,969$ , ASBİS için  $R^2=0,896$  ve ÇDR için  $R^2=0,242$  olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan YSA modelinin en iyi tahmin performansına

sahip olduğu ve daha iyi ve güvenilirliği yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür. Test veri setinde elde edilen sonuçlara göre YSA  $R^2=0,973$  ve ASBİS için  $R^2=0,8667$  Şekil 4.5. (d) ve (f)'de sunulmuştur ve bunun üzerinde de YSA PİM Cr(VI) giderme veriminin iyi bir tahmin edin esnek hesaplama teknik tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. (a) YSA (b) ASBİS (c) ÇDR öğrenme verinin deneysel ve tahmini sonuçları ve (d) YSA (e) ASBİS test verinin sonuçları

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında polimer içerikli membranlarda (PİM) Cr(VI) giderim veriminin tahmini esnek hesaplama yöntemleri (Yapay Sinir Ağları (YSA) ve Adaptif Sinirsel Bulanık İlişkisel Sistem (ASBİS)) ve istatistiksel Çoklu Doğrusal Regresyon (ÇDR) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla PİM kullanılarak farklı işletme parametreleri altında (zaman, ekstaraktant tipi ve oranı, membran kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı) Cr(VI) giderim deneylerinden elde edilen 460 adet veri seti modelleme çalışmasında kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında deneysel sonuçlar YSA, ASBİS modeli ve ÇDR tekniklerinden elde edilen sonuçlar ile performans kriterleri açısından karşılaştırılmıştır. Ayrıca çalışmada her bir işletme parametresinin Cr(VI) giderme verimi üzerindeki etkisini incelemek için duyarlılık analizleri (DA) yapılmıştır.

YSA, ASBİS ve ÇDR modelleri için performans kriterlerine göre sonuçlar KOKH 0,00556, 0,00924 ve 0,0232 ve OMH 0,00163, 0,00493 ve 0,0148 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca YSA ve ASBİS test veri modeli için Regresyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla 0,973, 0,867 elde edilirken ÇDR için 0,242 elde edilmiştir. Performans sonuçlarına göre Cr(VI) giderim verimi tahmininde YSA tabanlı tahmin modelinin en iyi sonuçları verdiği, ASBİS modelinin ise kabul edilebilir sonuçlar verdiği, ancak ÇDR yönteminin ise tahmin performansının çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, Esnek Hesaplama Yöntemlerinin (YSA ve ASBİS) polimer içerikli membranlarda Cr(VI) giderim verimi tahmininde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Çalışma kapsamında yapılan duyarlılık analizi (DA) sonuçlarına göre en önemli işletme parametrelerinin; ekstraktant tipi, zaman, film kalınlığı, plastikleştirici tipi olduğu ve giderim verimi üzerindeki katkı yüzdelerinin sırasıyla % 33,61, % 26,85 % 21,07 ve % 8,917 olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre karmaşık ve doğrusal olmayan deneysel verilerin modellenmesinde esnek hesaplama yöntemlerinin (YSA ve ASBİS) etkin ve güvenilir sonuçlar verdiği tespit edilmiş ve bu amaçla kullanılabilceği anlaşılmıştır.

Ayrıca duyarlılık analizinden elde edilen sonuçlara göre membran işletme parametrelerinden (zaman, ekstraktant tipi ve oranı, membran kalınlığı, plastikleştirici tipi ve oranı) giderim verimi üzerine etki eden en önemlilerinin zaman, ekstraktant tipi, film kalınlığı ve plastikleştirici tipi olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlara göre gelecekte yapılacak polimer içerikli membran çalışmalarında deneysel işletme parametreleri belirlenirken etkili parametreler kullanılarak gerçekleştirilmesi ile hem deneysel çalışma süresi azaltılarak zaman kazanılacak hemde daha az kaynak kullanılarak deneysel maliyetler azaltılmış olacaktır.



## KAYNAKLAR

- [1] B. Volesky and Z. R. Holan, "Biosorption of heavy metals.," *Biotechnol. Prog.*, vol. 11, no. 3, pp. 235–50, 1995.
- [2] F. Veglio' and F. Beolchini, "Removal of metals by biosorption: a review," *Hydrometallurgy*, vol. 44, no. 3, pp. 301–316, 1997.
- [3] Z. Kowalski, "Treatment of chromic tannery wastes," in *Journal of Hazardous Materials*, 1994, vol. 37, no. 1, pp. 137–141.
- [4] Z. Li, Y. Kong, and Y. Ge, "Synthesis of porous lignin xanthate resin for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 229–234, 2015.
- [5] T. W. Lane and F. M. M. Morel, "A biological function for cadmium in marine diatoms," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 97, no. 9, pp. 4627–4631, 2000.
- [6] J. P. Chen and X. Wang, "Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 19, no. 3, pp. 157–167, 2000.
- [7] A. El-Sikaily, A. El Nemr, A. Khaled, and O. Abdelwehab, "Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 1–2, pp. 216–228, 2007.
- [8] H. Li, Z. Li, T. Liu, X. Xiao, Z. Peng, and L. Deng, "A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6271–6279, 2008.
- [9] V. G??mez and M. P. Callao, "Chromium determination and speciation since 2000," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 10, pp. 1006–1015, 2006.
- [10] I. M. C. Lo, C. S. C. Lam, and K. C. K. Lai, "Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal," *Water Res.*, vol. 40, no. 3, pp. 595–605, 2006.
- [11] M. Gheju, A. Iovi, and I. Balcu, "Hexavalent chromium reduction with scrap iron in continuous-flow system. Part 1: Effect of feed solution pH," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 655–662, 2008.
- [12] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, and X. Wang, "Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1542–1550, 2009.

- [13] B. Gordon, P. Callan, and C. Vickers, "WHO guidelines for drinking-water quality.," *WHO Chron.*, vol. 38, no. 3, p. 564, 2008.
- [14] P. Yuan, D. Liu, M. Fan, D. Yang, R. Zhu, F. Ge, J. Zhu, and H. He, "Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 614–621, 2010.
- [15] L. Sun, L. Zhang, C. Liang, Z. Yuan, Y. Zhang, W. Xu, J. Zhang, and Y. Chen, "Chitosan modified Fe<sub>0</sub> nanowires in porous anodic alumina and their application for the removal of hexavalent chromium from water," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 16, pp. 5877–5880, 2011.
- [16] S. K. Sharma, B. Petrusevski, and G. Amy, "Chromium removal from water: a review.," *J. Water Supply Res. Technol.*, vol. 57, no. 8, pp. 541–553, 2008.
- [17] L. Assem and H. Zhu, "Chromium Toxicological Overview," *Heal. Prot. Agency*, no. Iii, pp. 1–14, 2007.
- [18] F. J. Alguacil, I. García-Díaz, and F. Lopez, "Transport of Cr(VI) using an advanced membrane technology and (PJMTH + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ionic liquid derived from amine Primene JMT as green chemicals," *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 37–39, pp. 7201–7207, 2013.
- [19] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, and J. Chen, "Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport," *J. Memb. Sci.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 314–321, 2011.
- [20] Ş. Saçmacı and Ş. Kartal, "A Multi-Element Ion-Pair Extraction for Trace Metals Determination in Environmental Samples," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 39, no. 6, pp. 577–583, 2011.
- [21] E. L. Hawley, R. A. Deeb, M. C. Kavanaugh, and J. J. R. G, *Treatment Technologies for Chromium(VI)*, no. Vi. 2004.
- [22] C. R. Ramakrishnaiah and B. Prathima, "Hexavalent Chromium Removal From Industrial Wastewater By Chemical Precipitation Method," *Int. J. Eng. Res. Appl.*, vol. 2, no. 2, pp. 599–603, 2012.
- [23] G. Tiravanti, D. Petruzzelli, and R. Passino, "Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery," in *Water Science and Technology*, 1997, vol. 36, no. 2–3, pp. 197–207.
- [24] N. Kongsrichaorn and C. Polprasert, "Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process," in *Water Science and Technology*, 1996, vol. 34, no. 9 pt 5, pp. 109–116.
- [25] K. Arulanandan, "Identification of Contaminated Soils By Electric Conductivity and," vol. 125, no. January, pp. 103–105, 1999.

- [26] A. K. Chakravarti, S. B. Chowdhury, S. Chakrabarty, T. Chakrabarty, and D. C. Mukherjee, "Liquid membrane multiple emulsion process of chromium(VI) separation from waste waters," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 103, no. 1–2, pp. 59–71, 1995.
- [27] V. S. Kislk, *LIQUID MEMBRANE Principles & application in chemical separation & waste water treatment*. 2010.
- [28] E. N. Lightfoot, *Membrane handbook*, vol. 51, no. 3. 1996.
- [29] J. K. Walter, J. Zuwei, W. J. Maik, and U. Gottschalk, "Membrane Separations," *Protein Purif. Princ. High Resolut. Methods, Appl.*, pp. 279–317, 2011.
- [30] R. D. Noble and S. A. Stern, *Membrane separations technology: principles and applications*, vol. 2. Elsevier, 1995.
- [31] J. D. Way and R. D. Noble, "Facilitated transport," in *Membrane Handbook*, Springer, 1992, pp. 833–866.
- [32] N. Parthasarathy, M. Pelletier, and J. Buffle, "Hollow fiber based supported liquid membrane: a novel analytical system for trace metal analysis," *Anal. Chim. Acta*, vol. 350, no. 1, pp. 183–195, 1997.
- [33] R. A. Bartsch and J. D. Way, *Chemical separations with liquid membranes*. American Chemical Society, 1996.
- [34] E. Drioli and M. Romano, "Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 1277–1300, 2001.
- [35] M. Matsumoto, T. Takagi, and K. Kondo, "Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier," *J. Ferment. Bioeng.*, vol. 85, no. 5, pp. 483–487, 1998.
- [36] R. E. K. S. P. Membranes, "A Structural Perspective." Wiley-Interscience, New York, NY, 1985.
- [37] M. Tang, R. Zhang, A. Bowyer, R. Eiseenthal, and J. Hubble, "A reversible hydrogel membrane for controlling the delivery of macromolecules," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 82, no. 1, pp. 47–53, 2003.
- [38] V. S. Kislik and A. M. Eyal, "Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium (IV)," *J. Memb. Sci.*, vol. 111, no. 2, pp. 273–281, 1996.
- [39] J. Mulder, *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [40] E. Ho, WSW, Sirkar, K., "Membrane Handbook." Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.

- [41] Y. Osada and T. Nakagawa, *Membrane science and technology*. CRC Press, 1992.
- [42] R. E. Terry, N. N. Li, and W. S. Ho, "Extraction of phenolic compounds and organic acids by liquid membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 305–323, 1982.
- [43] S. Schlosser and E. Sabolová, "Transport of butyric acid through layered bulk liquid membranes," *Chem. Pap. Acad. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 403–411, 2000.
- [44] Š. Schlosser, I. Rothová, and H. Friánová, "Hollow-fibre pertractor with bulk liquid membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 80, no. 1, pp. 99–106, 1993.
- [45] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, and S. Datta, "Study of the stability of W/O/W type emulsion during the extraction of nickel via emulsion liquid membrane," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 11, pp. 2609–2625, 2004.
- [46] T. Shinbo, K. Kurihara, Y. Kobatake, and N. Kamo, "Active transport of picrate anion through organic liquid membrane," 1977.
- [47] T. Shinbo, M. Sugiura, N. Kamo, and Y. Kobatake, "Coupling between a redox reaction and ion transport in an artificial membrane system," *J. Memb. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 1981.
- [48] A. Ohki, T. Takeda, M. Takagi, and K. Ueno, "Thioether-mediated copper transport through liquid membranes with the aid of redox reaction," *J. Memb. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 231–244, 1983.
- [49] "Ağır Metallerin Seçici Ekstraksiyonu için İmidazolyum Tuzları İçeren Polimer İçerikli Membranların Üretimi Karakterizasyonu ve Taşınım Verimlerinin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi, proje no: 112T806, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu," 2," 2015.
- [50] Y. Nakatsuji, M. Inoue, M. Matsumoto, A. Masuyama, and T. Kida, "Selective transport of lithium ion using noncyclic proton-ionizable ionophores through bulk and emulsion liquid membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 165–172, 1995.
- [51] M. Vajda, Š. Schlosser, and K. Kováčová, "Pertraction of silver through bulk liquid membranes," *Chem. Pap.*, vol. 54, pp. 423–429, 2000.
- [52] T. Papadopoulos and K. K. Sirkar, "Separation of a 2-propanol/n-heptane mixture by liquid membrane pertraction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 4, pp. 663–673, 1993.
- [53] G. C. Sahoo, N. N. Dutta, and N. N. Dass, "Liquid membrane extraction of Cephalosporin-C from fermentation broth," *J. Memb. Sci.*, vol. 157, no. 2, pp. 251–261, 1999.

- [54] S. Bocquet, F. G. Viladomat, C. M. Nova, J. Sanchez, V. Athes, and I. Souchon, "Membrane-based solvent extraction of aroma compounds: choice of configurations of hollow fiber modules based on experiments and simulation," *J. Memb. Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 358–368, 2006.
- [55] F. G. Viladomat, I. Souchon, F. Pierre, and M. Marin, "Liquid-liquid and liquid-gas extraction of aroma compounds with hollow fibers," *AIChE J.*, vol. 52, no. 6, pp. 2079–2088, 2006.
- [56] H. Cascon and S. Choudhary, "Separation Performance and Stability of PVDF-co-HFP/Alkylphosphonium Dicyanamide Ionic Liquid Gel-Based Membrane in Pervaporative Separation of 1-Butanol," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 11, pp. 1616–1626, 2013.
- [57] W. S. Chi, S. U. Hong, B. Jung, S. W. Kang, Y. S. Kang, and J. H. Kim, "Synthesis, structure and gas permeation of polymerized ionic liquid graft copolymer membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 443, pp. 54–61, 2013.
- [58] M. I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, and J. Benavente, "Polymer inclusion membranes (PIM) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical–chemical and elastic characteristics," *J. Memb. Sci.*, vol. 455, pp. 312–319, 2014.
- [59] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)," *Journal of Membrane Science*, vol. 281, no. 1–2, pp. 7–41, 2006.
- [60] D. Y. Xing, N. Peng, and T.-S. Chung, "Investigation of unique interactions between cellulose acetate and ionic liquid [EMIM] SCN, and their influences on hollow fiber ultrafiltration membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 380, no. 1, pp. 87–97, 2011.
- [61] E. R. de San Miguel, M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, A. L. Ocampo, and J. de Gyves, "Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components," *J. Memb. Sci.*, vol. 379, no. 1, pp. 416–425, 2011.
- [62] A. Fortuny, M. T. Coll, and A. M. Sastre, "Ionic liquids as a carrier for chloride reduction from brackish water using hollow fiber renewal liquid membrane," *Desalination*, vol. 343, pp. 54–59, 2014.
- [63] D. He, S. Gu, and M. Ma, "Simultaneous removal and recovery of cadmium (II) and CN<sup>-</sup> from simulated electroplating rinse wastewater by a strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) containing double carrier," *J. Memb. Sci.*, vol. 305, no. 1, pp. 36–47, 2007.



- [64] J. S. Moreno, S. Jeremias, A. Moretti, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, and G. B. Appetecchi, "Ionic liquid mixtures with tunable physicochemical properties," *Electrochim. Acta*, vol. 151, pp. 599–608, 2015.
- [65] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, and M. Benamor, "Selective extraction of Cr (VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier," *Desalination*, vol. 258, no. 1, pp. 59–65, 2010.
- [66] A. I. Pratiwi and M. Matsumoto, *Separation of Organic Acids Through Liquid Membranes Containing Ionic Liquids*, no. C. Elsevier B.V., 2014.
- [67] A. Y. Nazarenko and J. D. Lamb, "Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl naphthalenesulfonic acid," *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, vol. 29, no. 3–4, pp. 247–258, 1997.
- [68] J. C. Aguilar, M. Sanchez-Castellanos, E. R. de San Miguel, and J. De Gyves, "Cd (II) and Pb (II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier," *J. Memb. Sci.*, vol. 190, no. 1, pp. 107–118, 2001.
- [69] W. Walkowiak, W. A. Charewicz, S. I. Kang, I. W. Yang, M. J. Pugia, and R. A. Bartsch, "Effect of structural variations within lipophilic dibenzocrown ether carboxylic acids on the selectivity and efficiency of competitive alkali-metal cation solvent extraction into chloroform," *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 18, pp. 2018–2021, 1990.
- [70] X. Yang, H. Duan, D. Shi, R. Yang, S. Wang, and H. Guo, "Facilitated transport of phenol through supported liquid membrane containing bis (2-ethylhexyl) sulfoxide (BESO) as the carrier," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 93, pp. 79–86, 2015.
- [71] C. A. Kozlowski and W. Walkowiak, "Transport of Cr (VI), Zn (II), and Cd (II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl (pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 13, pp. 3127–3141, 2004.
- [72] J. Rydberg, *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*. CRC Press, 2004.
- [73] M. Ulewicz, W. Walkowiak, and B. Pośpiech, "Zinc (II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA," *Ars Separatoria Acta*, pp. 47–55, 2003.
- [74] J. de Gyves, A. M. Hernández-Andaluz, and E. R. de San Miguel, "LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper (II) transport: 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX® 84-I," *J. Memb. Sci.*, vol. 268, no. 2, pp. 142–149, 2006.

- [75] J. K. Sears and J. R. Darby, "The technology of plasticizers," 1982.
- [76] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [77] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, and J. Chen, "Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr (VI) transport," *J. Memb. Sci.*, vol. 372, no. 1, pp. 314–321, 2011.
- [78] H. C. Erythropel, P. Dodd, R. L. Leask, M. Maric, and D. G. Cooper, "Designing green plasticizers: influence of alkyl chain length on biodegradation and plasticization properties of succinate based plasticizers," *Chemosphere*, vol. 91, no. 3, pp. 358–365, 2013.
- [79] M. Sugiura, "Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, pp. 269–276, 1992.
- [80] H. Wang, Y. Oh, and E. S. Yoon, "Strategies for modeling and control of nonlinear chemical processes using neural networks," vol. 22, no. 98, pp. 0–3, 1998.
- [81] H. Jackson and D. Ph, "oornlmJI;~,s Q industrial engineering," vol. 37, pp. 387–390, 1999.
- [82] L. F. M. Zorzetto, R. M. Filho, and M. R. Wolf-Maciel, "Processing modelling development through artificial neural networks and hybrid models," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 2–7, pp. 1355–1360, 2000.
- [83] E. J. Molga, "Neural network approach to support modelling of chemical reactors: Problems, resolutions, criteria of application," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 675–695, 2003.
- [84] R. Oliveira, "Combining first principles modelling and artificial neural networks: a general framework," *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 14, no. C, pp. 821–826, 2003.
- [85] N. An, W. Zhao, J. Wang, D. Shang, and E. Zhao, "Using multi-output feedforward neural network with empirical mode decomposition based signal filtering for electricity demand forecasting," *Energy*, vol. 49, no. 1, pp. 279–288, 2013.
- [86] J. Kabuba and A. F. Mulaba-bafubiandi, "Comparison of equilibrium study of binary system Co-Cu ions using adsorption isotherm models and Neural Network," pp. 126–130, 2013.
- [87] A. R. D. S. L. Pandharipande1, "ARTIFICIAL NEURAL NETWORK APPROACH FOR MODELING OF ADSORPTION OF NI ( II ) AND CR ( VI ) IONS SIMULTANEOUSLY PRESENT IN AQUEOUS SOLUTION USING ADSORBENT SYNTHESIZED FROM AEGEL MARMELOS ... M ODELING OF A DSORPTION OF N I ( II ) AND C R ( VI ) I ONS," no. April 2016, 2013.



- [88] S. M. Turp, B. Eren, and A. Ateş, "Prediction of adsorption efficiency for the removal of nickel (II) ions by zeolite using artificial neural network (ANN) approach," *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 20, no. 12, pp. 3158–3165, 2011.
- [89] K. Yetilmezsoy and S. Demirel, "Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 3, pp. 1288–1300, 2008.
- [90] J. Kabuba and A. F. Mulaba-bafubiandi, "The use of Neural Network for modeling of copper removal from aqueous solution by the ion-exchange process," no. 1, pp. 131–135, 2013.
- [91] A. Kardam, K. R. Raj, J. K. Arora, and S. Srivastava, "ANN MODELING ON PREDICTIONS OF BIOSORPTION EFFICIENCY OF ZEA MAYS FOR THE REMOVAL OF Cr ( III ) AND Cr ( VI ) FROM WASTE WATER," no. April 2016, pp. 23–29, 2011.
- [92] H. M. Madhloom, "Global Journal on Advances in Pure & Applied Sciences Modeling of Copper removal from simulated wastewater by adsorption on to fungal biomass using artificial neural network," vol. 5, no. 5, pp. 35–44, 2015.
- [93] V. Eyupoglu, B. Eren, and E. Dogan, "Prediction of Ionic Cr (VI) extraction efficiency in flat sheet supported liquid membrane using artificial neural networks (ANNs)," *Int. J. Environ. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 463–470, 2010.
- [94] C.-T. Lin and C. S. Lee, *Neural fuzzy systems: a neuro-fuzzy synergism to intelligent systems*. Prentice-Hall, Inc., 1996.
- [95] J.-S. R. Jang, C.-T. Sun, and E. Mizutani, "Neuro-fuzzy and soft computing: a computational approach to learning and machine intelligence," 1997.
- [96] O. Castillo and P. Melin, *Soft computing and fractal theory for intelligent manufacturing*, vol. 117. Springer Science & Business Media, 2003.
- [97] E. Czogała, "Ł ESKI J., Fuzzy and Neuro-Fuzzy Intelligent Systems, Heidelberg: Physica." Verlag, Springer-Verlag Comp, 2000.
- [98] E. H. Mamdani and S. Assilian, "An experiment in linguistic synthesis with a fuzzy logic controller," *Int. J. Man. Mach. Stud.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, 1975.
- [99] T. T. M. SUGENO, "Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control," *Readings Fuzzy Sets Intell. Syst.*, p. 387, 2014.
- [100] N. A. Ş. Yılmaz, "A temporal neuro-fuzzy approach for time-series analysis.\." METU, 2003.
- [101] E. DOGAN, "REFERENCE EVAPOTRANSPIRATION ESTIMATION USING ADAPTIVE NEURO-FUZZY INFERENCE SYSTEMS," *Irrig.Drain.*, vol. 58, pp. 617–628, 2009.

- [102] R. H. Myers and S. L. Myers, *Probability & Statistics for Engineers Scientists Probability & Statistics for Engineers & Scientists*, vol. 6. 2007.
- [103] A. Giacomino, O. Abollino, M. Malandrino, and E. Mentasti, “The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear regression, mixture resolution, experimental design and other techniques,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 688, no. 2. pp. 122–139, 2011.
- [104] I. Yildirim, S. Ozsahin, and K. C. Akyuz, “Prediction of the financial return of the paper sector with artificial neural networks,” *BioResources*, vol. 6, no. 4, pp. 4076–4091, 2011.
- [105] R. D. Harmel and P. K. Smith, “Consideration of measurement uncertainty in the evaluation of goodness-of-fit in hydrologic and water quality modeling,” *J. Hydrol.*, vol. 337, no. 3, pp. 326–336, 2007.
- [106] D. R. Legates and G. J. McCabe, “Evaluating the use of ‘goodness-of-fit’ measures in hydrologic and hydroclimatic model validation,” *Water Resour. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 233–241, 1999.
- [107] D. P. Loucks, “Water resource systems models: their role in planning,” *J. Water Resour. Plan. Manag.*, vol. 118, no. 3, pp. 214–223, 1992.
- [108] R. L. Iman and J. C. Helton, “Comparison of uncertainty and sensitivity analysis techniques for computer models,” Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA), 1985.
- [109] R. Bellman and K. J. Åström, “On structural identifiability,” *Math. Biosci.*, vol. 7, no. 3, pp. 329–339, 1970.
- [110] R. I. Cukier, H. B. Levine, and K. E. Shuler, “Nonlinear sensitivity analysis of multiparameter model systems,” *J. Comput. Phys.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–42, 1978.
- [111] W. J. Conover and W. J. Conover, “Practical nonparametric statistics,” 1980.
- [112] F. O. Hoffman and C. W. Miller, “Uncertainties in environmental radiological assessment models and their implications,” in *Proceedings of the Nineteenth Annual Meeting of the National Council on Radiation Protection and Measurements*, 1983, pp. 6–7.
- [113] D. M. Hamby, “A comparison of sensitivity analysis techniques,” *Health Phys.*, vol. 68, no. 2, pp. 195–204, 1995.
- [114] M. H. Shojaeefard, M. Akbari, M. Tahani, and F. Farhani, “Sensitivity analysis of the artificial neural network outputs in friction stir lap joining of aluminum to brass,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, 2013.

- [115] J. H. W. Lee, Y. Huang, M. Dickman, and A. W. Jayawardena, "Neural network modelling of coastal algal blooms," *Ecol. Modell.*, vol. 159, no. 2–3, pp. 179–201, 2003.
- [116] M. Gevrey, I. Dimopoulos, and S. Lek, "Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models," *Ecol. Modell.*, vol. 160, no. 3, pp. 249–264, 2003.
- [117] S. G. Tzafestas, P. J. Dalianis, and G. Anthopoulos, "On the overtraining phenomenon of backpropagation neural networks," *Math. Comput. Simul.*, vol. 40, no. 5, pp. 507–521, 1996.
- [118] C. C. Aggarwal, *Data classification: algorithms and applications*. CRC Press, 2014.
- [119] G. Gybenko, "Approximation by superposition of sigmoidal functions," *Math. Control. Signals Syst.*, vol. 2, no. 4, pp. 303–314, 1989.
- [120] K. Hornik, "Approximation capabilities of multilayer feedforward networks," *Neural networks*, vol. 4, no. 2, pp. 251–257, 1991.
- [121] D. L. Bailey and D. Thompson, "Developing neural-network applications," *AI Expert*, vol. 5, no. 9, pp. 34–41, 1990.
- [122] E. Dogan, A. Ates, E. C. Yilmaz, and B. Eren, "Application of Artificial Neural Networks to Estimate Wastewater Treatment Plant Inlet Biochemical Oxygen Demand," *Environ. Prog.*, vol. 27, no. 4, pp. 439–446, 2008.
- [123] B. Eren, R. Ileri, E. Dogan, N. Caglar, and I. Koyuncu, "Development of artificial neural network for prediction of salt recovery by nanofiltration from textile industry wastewaters," *Desalin. Water Treat.*, vol. 50, no. 1–3, pp. 317–328, 2012.

## ÖZGEÇMİŞ

Muhammad Yaqub, 10.03.1983 de Pakistan'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gojra, Pakistan'da tamamladı. 2011 yılında Punjab Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2013/14 yılı Eylül ayında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başladı. 2012-2013 Shakarganj Mills Limited Fabrikasında Üretim Mühendisi olarak, biogaz ve etanol alkol üretim süreçleri ve yönetimi, üretim takibi ve kaliteli üretimi sürdürme güvenliği, etanol ve biogaz üretiminde İş Sağlığı ve Çevre Güvenliği sorumluluğu, biogaz ve etanol alkol üretiminde ürün maliyeti ve çalışma verimliliği takip sorumlusu, günlük olarak ham madde ihtiyacı belirleme ve raporlama sorumlusu, etanol ve biogaz üretiminde teknik destek sorumlusu sorumluluklara sahiptim. 2011-2012 WETCO Endüstriyel Hizmetler Su ve Atık Su Arıtma Şirketinde Servis Mühendisi olarak görev aldım. 2005-2006 WETCO Endüstriyel Hizmetler Su ve Atık Su Arıtma Şirketinde Servis Denetleyicisi sorumluluğuna sahiptim. "WETCO Endüstriyel Hizmetler" Şirketinde, ters osmoz sisteminin kurulması ve işlemi sırasında ortaya problemlerin çözülmesi, atık su arıtma sistemlerinin kurulması ve süreç içerisinde ortaya çıkan problemlerin çözülmesi, ters osmoz ve atık su sistemlerindeki arıtma verimliliğinin artırılması, çeşitli projelerde veri toplama, arşivleme ve rapor hazırlanması, atık su ve ters osmoz sistemlerindeki su numunelerinin kimyasal analizi ve raporlanması, su arıtma tesisindeki yöneticilerin ve teknisyenlerin eğitimi, müşterilerle iletişim kurma ve teknik destek sağlama anahtar sorumluluklarda bulundum.